

Numerische Simulation und Zeitskalenanalyse katalytischer Verbrennungsprozesse

von der Fakultät Energietechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Xiaofeng Yan

geboren in Hunan, Volksrepublik China

Hauptberichter: Prof. Dr.rer.nat. Ulrich Maas

Mitberichter: Prof. Dr.rer.nat. Siegfried Schmauder

Tag der mündlichen Prüfung: 13.03.2001

Institut für Technische Verbrennung

Universität Stuttgart

2001

T h e m a

**Numerische Simulation und Zeitskalenanalyse
katalytischer Verbrennungsprozesse**

Gutachter: Prof. Dr.rer.nat. Ulrich Maas
Prof. Dr.rer.nat. Siegfried Schmauder

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	viii
Symbole	xi
Abstract	1
1 Einleitung	9
2 Die Allgemeinen Erhaltungsgleichungen	17
2.1 Die Allgemeinen Erhaltungsgleichungen für die Gasphase	17
2.1.1 Primitive Form der Erhaltungsgleichungen	18
2.1.2 Die empirischen Gesetze	18
2.2 Chemie und chemische Kinetik	19
2.2.1 Elementarreaktionen	19
2.2.2 Reaktion in der Gasphase	20
2.2.3 Heterogene Reaktionen	20
2.3 Kopplung der Gasphasen- und Oberflächenprozesse	24
2.3.1 Die allgemeinen Erhaltungsgleichungen für die Grenzschicht	24
2.3.2 Die Teilchenmassenbilanzierung in der Grenzschicht	25
2.3.3 Die Wärmebilanzierung in der Grenzschicht	26
2.4 Modellierung und numerische Simulation	29
2.4.1 Eindimensionale Reaktionssysteme	29
2.4.2 Modellierung der Reaktion an einem katalytisch aktiven Draht	29
2.4.3 Modellierung reaktiver Strömung in der Staupunkt-Konfiguration	31
2.4.4 Numerische Lösungsverfahren	33
3 Modellierung	35
3.1 Einleitung	35

3.2	Simulation des katalytischen Verbrennungsprozesses	36
3.3	Simulation der katalytischen Zündung	38
3.3.1	Beschreibung der experimentellen Ergebnisse	39
3.3.2	Simulation des katalytischen Zündprozesses	40
4	Dynamik von Oberflächen- und Gasphasenprozessen	43
4.1	Einleitung	43
4.2	Einige grundlegende Definitionen	43
4.3	Dynamik der katalytischen CH ₄ -Oxidation	45
5	Zeitskalenanalyse der Reaktionsmechanismen	51
5.1	Einleitung	51
5.2	Einführung in das Konzept der ILDM	51
5.3	Mathematische Grundlagen	52
5.3.1	Bestimmung der lokalen Eigenwerte und die Zeitskalenanalyse	53
5.3.2	Bestimmung der ILDMs	55
5.4	Zeitskalenanalyse der CH ₄ -O ₂ -Oxidation auf Pt	58
5.4.1	Numerische Bestimmung der Anzahl der relaxierten Moden	58
5.4.2	Eigenwertspektrum der Oberflächenreaktionen	63
5.4.3	Eigenwertspektrum für die Gasphase	65
5.4.4	Kopplung mit der Gasphasenkinetik	67
5.4.5	Zeitskalenanalyse bei Verbrennung in der Gasphase	68
6	ILDM von heterogenen Reaktionsprozessen	73
6.1	Einführung	73
6.2	Beispiel eines Relaxationsprozesses auf eine 1-D ILDM	74
6.3	1-D ILDMs des behandelten Oberflächenreaktionssystems	78
6.4	2-D ILDMs des behandelten Oberflächenreaktionssystems	79
6.5	Zusammenfassung	81
7	ILDM-Gleichung für gekoppelte heterogene Prozesse	85
8	Zusammenfassung	89
A	Herleitung der Energiebilanz in der Grenzschicht	93

B	Reaktionsmechanismen	97
B.1	Reaktionsmechanismus des H ₂ -O ₂ -Systems [3]	97
B.2	Reaktionsmechanismus des CH ₄ -O ₂ -Systems [4]	99
B.3	Oberflächenreaktionsmechanismus des H ₂ -O ₂ -Systems auf Pt	103
B.4	Oberflächenreaktionsmechanismus des CH ₄ -O ₂ -Systems auf polykristallinem Platin [6]	104

Abbildungsverzeichnis

1	Schematical illustration of models for cylinder reactor and stagnation flow.	4
2	Projection of the trajectories in $\text{H}_2\text{O}(\text{s})\text{-CO}(\text{s})$ state space for catalytic methane oxidatin on a Pt foil using varying strain rates.	5
3	Number of relaxed modes (filled squares), the eigenvalue spectrum (lines with circles) $ \lambda = \frac{1}{\tau}$ and the CO coverage (thick solid line) of the catalytic methane oxidation are plotted as function of the time ($T_w = 960 \text{ K}$).	7
4	2-D ILDMs of the heterogeneous reaktion system of methane-air-mixture on a Pt surface at $T_w = 960 \text{ K}$	8
1.1	Schematische Darstellung der Zeitskalen der chemischen und physikalischen Prozesse.	15
2.1	Änderung einer extensiven Größe F in einer Grenzschicht	25
2.2	Skizze des Temperaturverlaufs für die Energiebilanz eines Katalysators. T_{bou} bezeichnet die Gastemperatur in der Grenzschicht, $T_w =$ die Oberflächentemperatur und $T_0 =$ die Referenztemperatur in der Gasphase hinter dem Katalysator.	27
2.3	Geometrie eines unendlichen Zylinders.	30
2.4	Schematische Darstellung einer Staupunktströmung.	32
3.1	Skizze des katalytischen Verbrennungsprozesses eines CH_4 -Luft-Gemisches zugeströmt auf eine Pt-Folie.	36
3.2	Instationäre CO - und H_2 -Produktion an der Grenzflächen aus Simulation katalytischer CH_4 -Oxidation auf einer Pt-Oberfläche bei jeweils $T_w = 1200 \text{ K}$ und $T_w = 960 \text{ K}$	37
3.3	Experimenteller Aufbau zur Untersuchung katalytischer H_2 -Oxidation an einem Pt-Draht nach Rinnemo.	39

3.4	Verlauf der Oberflächentemperatur, Bedeckungsgrade von Pt(s), O(s), H(s), OH(s) und H ₂ O(s) als Funktion der Zeit aus Simulation katalytischer Zündung eines Knallgassystems.	41
4.1	Projektionen in CH ₃ (s) – CH ₂ (s) – CH(s)-Zustandsräumen für das CH ₄ – O ₂ – N ₂ heterogene reaktive System auf Pt mit verschiedenen Streckungen.	46
4.2	Projektion in O(s)-Pt(s)-Zustandsraum für das CH ₄ – O ₂ – N ₂ heterogene reaktive System auf Pt mit verschiedenen Streckungen.	47
4.3	Projektion in H ₂ O(s)-CO(s)-Zustandsraum für das CH ₄ – O ₂ – N ₂ heterogene reaktive System auf Pt mit verschiedenen Streckungen.	48
4.4	Projektion in H ₂ O(s) – CO ₂ (s)-Zustandsraum für das CH ₄ – O ₂ – N ₂ heterogene reaktive System auf Pt mit verschiedenen Streckungen.	48
5.1	Schematische Darstellung der Relaxationsprozesse auf einen niedrigdimensionalen Unterraum im Zustandsraum.	52
5.2	OH(s)-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von den relaxierten Moden bei $t = 1 \cdot 10^{-9} s$	60
5.3	OH(s)-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von den relaxierten Moden in einem heterogenen Verbrennungsprozeß mit CH ₄ -Luft-Gemisch gegen die Pt-Folie bei $t = 1.235 \cdot 10^{-4} s$	62
5.4	OH(s)-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von den relaxierten Moden in einem heterogenen Verbrennungsprozeß mit CH ₄ -Luft-Gemisch gegen die Pt-Folie bei $t = 23.97 s$	62
5.5	Anzahl der relaxierten Moden (Symbol: ■), Eigenwertspektrum (Symbol: ○) und CO(s)-Bedeckungsgrad (–) als Funktion von der Zeit für das behandelte Oberflächenreaktionssystem.	64
5.6	Anzahl der relaxierten Moden (Symbol: ■), Eigenwertspektrum (Symbol: ○) und CO-konzentration (spezifische Molzahl, –) als Funktion von der Zeit bei $T_w = 960 K$ an der Oberfläche für das behandelte Beispielsystem.	65
5.7	Vergleich der Eigenwertspektren der Oberflächen- und Gasphasenreaktionen mit dem behandelten heterogenen Reaktionssystem.	66

5.8	Die Profile der Gasphasenspezies O_2 , CH_4 und OH in einem laminaren gestreckten heterogenen Verbrennungsprozeß mit CH_4 -Luft-Gemisch gegen Platin bei $T_w=960$ K und Druck $p = 1$ bar. Die Linien stellen die Lösung mit detaillierten Reaktionsmechanismen dar, die Symbole repräsentieren die Lösung ohne Gasphasenchemie.	68
5.9	Die Profile der Molzahlen der Gasphasenspezies CO_2 , H_2O und das Temperaturprofil in einem 1-dimensionalen laminar gestreckten Verbrennungsprozeß mit stöchiometrischem CH_4 -Luft-Gemisch (9.5% CH_4) bei $T_w=1500$ K, $p = 1$ bar und Streckung $J = -10^5 Pa/m^2$. Aufgetragen sind auch die Anzahl der relaxierten Moden und die berechneten Molzahlen für CO_2 , H_2O mit reduzierter Gasphasenkinetik.	69
5.10	Ausschnitt zeitlicher und räumlicher Entwicklung der OH -Radikale aus einer Berechnung katalytischer Verbrennung mit stöchiometrischem CH_4 -Luft-Gemisch gegen Pt-Oberfläche bei $T_w = 1500K$	71
6.1	Schematische Darstellung 2-dimensionaler berechneter ILDM eines Synthesegas-Luft Systems als Hyperfläche und die Projektionen auf die verschiedenen Ebene.	74
6.2	Projektionen in $C(s)$ - $H_2O(s)$ -Zustandsraum als Beispiel zur ILDM-Identifizierung.	75
6.3	Projektionen in der $C(s)$ - $H_2O(s)$ -Ebene für verschiedene Anfangsbedingungen als Beispiel zur ILDM-Identifizierung, wobei die erste μs der chemischen Dynamik abgeschnitten wird.	76
6.4	Projektionen in $C(s)$ - $H_2O(s)$ -Ebene für verschiedene Anfangsbedingungen als Beispiel zur ILDM-Identifizierung, wobei die erste $50 \mu s$ der chemischen Dynamik abgeschnitten wird.	77
6.5	Projektionen in $C(s)$ - $H_2O(s)$ -Ebene für verschiedene Anfangsbedingungen als Beispiel zur ILDM-Identifizierung, wobei die erste ms der chemischen Dynamik abgeschnitten wird.	77
6.6	Beispiel für Relaxationsprozesse und berechnete lokale ILDM projiziert auf die $C(s)$ - $CO(s)$ -Ebene.	78
6.7	1-D ILDMs für das heterogene Reaktionssystem Methan-Luft-Gemisch auf Pt-Oberfläche bei $T_w = 960$ K.	80

6.8	1-D ILDMs für das heterogene Reaktionssystem Methan-Luft-Gemisch auf Pt-Oberfläche bei $T_w = 960$ K.	81
6.9	2-D ILDMs für das heterogene Reaktionssystem Methan-Luft-Gemisch auf Pt-Oberfläche bei $T_w = 960$ K.	82
6.10	2-D ILDMs für das heterogene Reaktionssystem Methan-Luft-Gemisch auf Pt-Oberfläche bei $T_w = 960$ K.	83
7.1	Schematische Darstellung der Behandlung von physikalischen Prozessen im Kontext der ILDM im Zustandsraum.	86

Tabellenverzeichnis

5.1	Berechnete Anzahl der relaxierten Moden für die Oberflächenprozesse und für die Gasphasenprozesse an der Oberfläche des behandelten CH ₄ -O ₂ -Pt-System mit $T_w = 960\text{ K}$ und $\varepsilon = 10^{-3}$	63
-----	---	----

Symbole

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung
A_l	Präexponentieller Faktor der Reaktion l
c_p	Spezifische Wärmekapazität (bei konstanten Druck)
$c_{p,i}$	Spezifische Wärmekapazität der Spezies i
D_i	Diffusionskoeffizient der Spezies i in der Mischung
D_i^T	Thermodiffusionskoeffizient der Spezies i in der Mischung
e_i	Innere Energie
E	Totalenergie
E_{al}	Aktivierungsenergie der Reaktion l
$\overline{\overline{E}}$	Einheitstensor
F	Vektor der chemischen Quellterme für die Gasphasenspezies
f	Dichte einer extensiven Größe
F_{Ψ}	Jacobimatrix der Gasphasenreaktionskinetik
\vec{g}	Erdbeschleunigung
G	molare Gibbs-Energie
h	Spezifische Enthalpie
h_i	Spezifische Enthalpie der Spezies i
h_i^0	Spezifische Standardenthalpie der Spezies i
H_i^0	Molare Standardenthalpie der Spezies i
$\Delta_R H_k^0$	Molare Reaktionsenthalpie
H	Vektor der Oberflächenreaktionsrate
H_{η}	Jacobimatrix der Oberflächenreaktionskinetik
\vec{j}_i	Gesamtdiffusionsstrom der Spezies i
\vec{j}_i^D	Diffusionsstrom der Spezies i
\vec{j}_i^T	Thermodiffusionsstrom der Spezies i
\vec{j}_q	Wärmestromdichte
k_l	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion l
K	Gleichgewichtskonstante
Le	Lewiszahl = $\lambda / (\rho c_p D)$
\overline{M}	Mittlere molare Masse
M_i	Molare Masse der Spezies i

n_{rel}^s	Anzahl der relaxierten Moden der Oberflächenreaktionen
n_{rel}^g	Anzahl der relaxierten Moden der Gasphasenreaktionen
\vec{n}	Normalenvektor
n	Dimension des Zustandsraumes
n_r	Zahl der chemischen Reaktionen in der Gasphase
n_{rs}	Zahl der chemischen Reaktionen auf der Oberfläche
n_e	Zahl der Elemente
n_s	Anzahl der Oberflächenspezies
n_g	Anzahl der Gasphasenspezies
P	Projektionsoperator
p	Druck
\overline{P}	Drucktensor
q_f	Produktionsterm
q_r	Strahlungsquellterm
R_{Gas}	Gaskonstante (=8.314510 J/(mol K))
$S(\theta)$	Chemische Quellterme der Reaktionsfortschrittsvariablen θ
S_i^0	Molare Standardentropie der Spezies i
$\Delta_R S_k^0$	Molare Reaktionsentropie
S_f	Fernwirkung
S_i	Haftkoeffizient der Gasphasenspezies i
T	Temperatur
T_{ref}	Referenztemperatur
T_w	Oberflächentemperatur
t	Zeit
$T(\xi)$	Chemische Quellterme der Reaktionsfortschrittsvariablen ξ
u	Spezifische innere Energie
\vec{u}	Stefan-Geschwindigkeit
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
w_i	Massenbruch der Gasphasenspezies i
\dot{w}_i	Reaktionsrate der Gasphasenspezies i
x_i	Molenbruch der Gasphasenspezies i
W, Z	Transformationsmatrix

Griechische Buchstaben

Symbol Bedeutung

α	Wärmeübergangskoeffizient
β_l	Temperaturexponent der Reaktion l
Γ	Oberflächenplatzdichte
δ	Kroneckersymbol
ε	Emissionszahl für die Wärmestrahlung
ϵ	Fehlertoleranz

η	Konzentration der Oberflächenspezies (Bedeckungsgrad)
θ_i	Reaktionsfortschrittsvariablen für die Gasphasenchemie
θ	Vektor der Reaktionsfortschrittsvariablen = $(\theta_1, \theta_2, \dots)^T$
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_i	i -ter Eigenwert
μ	Viskositätskoeffizient
ν'_{ik}, ν''_{ik}	Stöchiometrische Koeffizienten der Spezies i in der Elementarreaktion k
ξ	Reaktionsfortschrittsvariablen für Oberflächenchemie
$\overline{\Pi}$	Viskoser Spannungstensor
ρ	Dichte
ρ_i	Partialdichte der Spezies i
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante
ϕ_i	Spezifische Molzahl der Spezies i
φ	Lagrange-Koordinate
$\vec{\Phi}_f$	Stromdichte
$[\chi_i]$	Molare Konzentration der Gasphasenspezies i
$[\chi_i(s)]$	Molare Konzentration der Oberflächenspezies i
ψ	Vektor der skalaren Größen in der Gasphase
Ω	Volumenelement

Indizes

Symbol	Bedeutung
i	Summationsindizes
s	Oberfläche
g	Gasphase
s	Langsame chemische Prozesse
f	Schnelle chemische Prozesse

Alle Symbole in SI-Einheiten.

Abstract

This dissertation deals with numerical simulations and analysis of the dynamics of heterogeneous reaction systems in combustion processes.

Catalytic combustion is an attractive way to minimize pollutant emissions like nitrogen oxides. To describe catalytic combustion processes, the coupling of the reactive flow with the catalytic reactive surface has to be accounted for. Detailed reaction mechanisms have become a useful tool to treat the chemical kinetics of combustion processes. In such reaction schemes, elementary reactions are used to describe the chemical reaction on a molecular level. Numerical simulations using the detailed reaction schemes have been widely used in combustion research, e.g. for laminar reacting flows in one or two spatial dimensions. However, the use of such detailed chemical models introduces a large number of chemical species, which make the governing equation system very large and stiff. Until now they are not suitable for numerical simulation of turbulent combustion processes, because the computational time and the storage requirement restrict the simulation of such real systems. The method of ILDM was introduced by Maas and Pope [1, 2] to reduce the chemical kinetics. The method is based on the fact that the physical and chemical processes in reactive systems have a variety of time scales which differ by many orders of magnitude. The fast chemical processes (for example faster than physical processes) can be locally identified by mathematical analysis and then decoupled from the dynamical system. Therefore, the reduced chemical kinetics can be described by only few slow chemical processes. In the state space this means that trajectories, which are detailed solutions of the dynamical system, approach low-dimensional subspaces after a short time. The movements towards the low-dimensional subspace is very fast, because it is driven by the fast chemical processes. These movements are also called relaxation processes. After the relaxation, trajectories move only within the low-dimensional subspaces governed by the slow processes. If we are not interested in fast relaxing time scales, the dynamical system can be described by the low-dimensional manifold which is called as intrinsic low-dimensional manifold (ILDM).

The method of ILDMs has been developed for gas phase reaction systems and has yielded good results for a wide range of different combustion processes. For the surface reaction systems the method of ILDMs has not been applied yet, but the surface chemistry is also governed also by a wide range of time scales which makes the system accessible to an ILDM analysis.

The main topic of this thesis is to show that the method of intrinsic lowdimensional manifolds (ILDM) can be applied for the catalytic surface reactions and to provide a numerical method to determine the ILDM for the surface reaction systems.

Modeling of heterogeneous reaction systems

Two heterogeneous reaction systems have been considered in this thesis, namely catalytic ignition of a H_2 -air-mixture at a platinum wire and catalytic oxidation of a methane-air-mixture at a platinum foil. In order to reduce the CPU-time, simple flow configuration such as a stagnation point flow has been chosen, which can be reduced to 1-D geometries.

The numerical simulations of these catalytic reactive flows are based on solutions of the set of conservation equations for mass, species mass, momentum and energy, which are described in the following.

The gas-phase chemistry was modeled in terms of elementary reactions in this thesis. For the catalytic ignition with hydrogen-air-mixture a detailed H_2/O_2 mechanism [3] was used in the gas-phase. It includes 19 reversible reactions and nine species. For the catalytic oxidation of methane the detailed reaction scheme of $\text{CH}_4\text{-O}_2$ system [4] including 34 species and 287 elementary reactions has been taken into account.

In the gas phase the physical processes are described using a detailed transport model including thermal diffusion.

For the surface chemistry of hydrogen at a platinum wire, the langmuir-Hinshelwood $\text{H}_2\text{-O}_2$ scheme over Platinum was taken from Deutchmann [5]. It comprises 10 irreversible and three reversible reactions involving 5 surface species. The surface reactions for the catalytic oxidation of methane were modeled using detailed $\text{CH}_4\text{-O}_2$ scheme with 26 surface reactions and 11 surface species [6].

All reaction schemes used in this thesis are presented in the appendix.

The thermodynamic data needed to evaluate the equilibrium constants for the reversible surface reactions have been taken from Warnatz et al. [7].

Similar to the gas-phase chemistry, the concept of elementary reaction was applied for

the surface chemistry. Considering the fact that the reaction rate coefficients are dependent on temperature and coverage, a modified Arrhenius law was used to express these dependence.

Surface chemistry and gas-phase processes are coupled via the interfacial boundary conditions. The surface was treated as a reactive wall. For the stagnation flow configuration the boundary value problem to be solved has been stated by Evans and Greif [8] and Kee et al [9]. The boundary conditions at the gas-surface interface have been described by Deutschmann [5].

The species mass fraction at the gas-surface interface have been determined based on the mass balance equations considering physical processes like diffusion and convection, production due to gas-phase reactions and inflow due to surface reactions. Furthermore, convection at the gas-surface interface occurs because of the adsorption and desorption at the catalytic reactive surface, this process is characterized by the stefan velocity.

The transient wire temperature is described by an energy balance equation considering several contributions like conductive, convective and diffusive energy transport, thermal radiation, chemical heat release, heat loss as well as heating by an electrical current.

For stagnation flow the surface temperature was assumed to be constant, which yields a simple relationship between the boundary gas temperature and surface temperature: $T_{bou} = T_w$.

Numerical Method

For the numerical simulation, the Fortran code INSFLA for 1-dimensional transient laminar reacting flow calculation has been extended to allow the inclusion of the surface reactions. The finite difference method was used for spatial discretization. The resulting large ordinary differential and algebraic equations system was solved by an implicit extrapolation method [10, 11]. The program INSFLA has been extended in order to be able to treat the stagnation point flows, evaluate the surface data such as reaction rates, surface temperature and coverage as well as to perform an analysis of the surface kinetics similar to that of the gas phase.

Results and Discussion

At first, two test systems mentioned above have been investigated to show the behaviour of the heterogeneous reaction processes.

In one test system the stagnation flow configuration against a catalytically active platinum surface has been considered. The inlet was a premixed CH_4 -air-system with 29.6% CH_4 which was “stoichiometric” for a partial oxidation of CH_4 to synthesis gas. In order to compare the surface kinetics, two different constant surface temperatures of 1200 and 960 K have been used.

In the second test system the catalytic platinum wire with H_2 -air-mixture was modeled as a chemical reactor with cylindrical geometry. The reaction conditions such as species composition, gas temperature, heat loss and power of electric heating have been taken from corresponding experimental data [12].

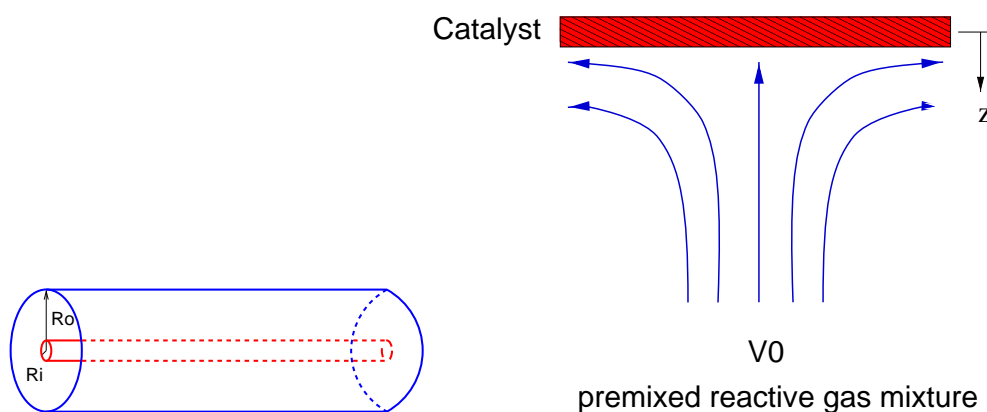


Abbildung 1: Schematical illustration of models for cylinder reactor and stagnation flow.

Figure 1 shows the two simplified models. The time dependence of the system dynamics has been analyzed. On the platinum foil, methane was mainly converted to hydrogen and carbonmonoxide in the stationary state, which is interesting in chemical engineering for the production of synthesis gas. For catalytic ignition process at Pt wire, simulation results have been compared with the experimental data and achieved very good agreement with measured ignition temperature and ignition time.

With the two test cases the simulation programm has been verified for the further analysis.

For the further analysis the dynamics of the reaction system in the state space has

been investigated. The state space is spanned by the vector ψ of scalars (state variables) such as enthalpy, density and species mass fractions. It characterizes a certain state point in the state space, and the evolution of ψ represent a trajectory in state space. In order to demonstrate the dynamical behaviour of heterogeneous reaction system in the state space, the catalytic methane conversion with a constant surface temperature of 960 K in stagnation flow has been investigated. In order to investigate the influence of the physical processes, a variety of strain rates have been used.

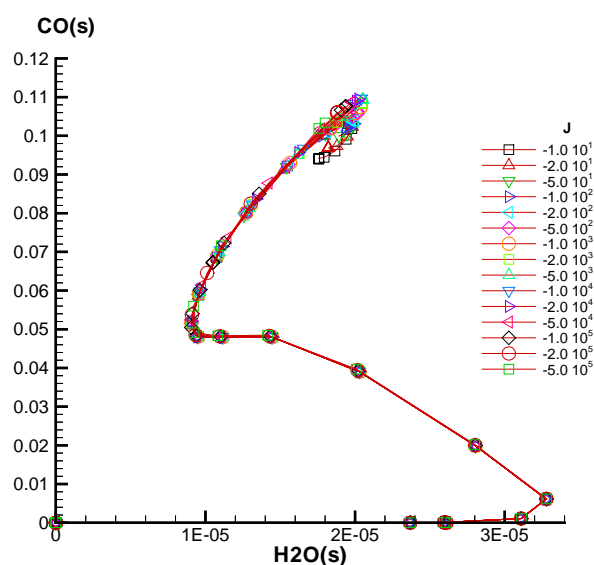


Abbildung 2: Projection of the trajectories in $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ - $\text{CO}(\text{s})$ state space for catalytic methane oxidation on a Pt foil using varying strain rates.

The numerical solutions were plotted and discussed exemplarily (e.g. Figure 4.3). The investigation in the state space was advantageous because it shows important properties of system dynamics. Although simulations have been carried out for a variety of strain rates, numerical solutions of the surface species in their twodimensional state spaces (projected trajectories in twodimensional state spaces) show that the trajectory of surface reactions played the roll of “attractor”, this means that the trajectories in the twodimensional state spaces approach one curve.

More exact information about the dynamical behaviour has been gathered by time scale analyses. The time scales analysis was based on the a local investigation of eigenvalues via a local linearization of the dynamical system, it enabled an insight into the dynamics of the system in terms of how the system responded to a local perturbation,

because the chemical processes evolve with the characteristic time scales (eigenvalues) in the characteristic directions (eigenvectors).

Analog to the mathematical concept based on the time scale analysis, which has been applied for the gas-phase processes, the ILDM equation for the surface reactions was formulated. This equation was solved using Newton's method.

For the given example of catalytic methane conversion, the eigenvalues were calculated for both the gas-phase and the surface reactions at every integration time step. Then the eigenvalues have been sorted in the order that their real parts are decreasing. Because most eigenvalues are negative, this sorting strategy simply means that the time scales are sorted from repulsive over slow to fast relaxing.

With the sorted eigenvalues, the determination of fast time scales has been demonstrated using the following constraint: if the difference between the detailed solution and the reduced one solved using the ILDM equations, which resulted from the decoupling of the fast time scale(s), is small, then the assumption that the considered time scale is very fast and can be treated as already in partial equilibrium and therefore decoupled from the system dynamic is confirmed. Using this constraint, the sorted time scales have been checked bottom-up. Consequently, the number of relaxed or non-relaxed chemical time scales has been defined in this way.

For the example of catalytic methane conversion, a large number of time scales of the surface processes were found to be able to be decoupled. However, the gas-phase was governed only weakly by fast kinetic processes. For the gas-phase and the surface reactions the eigenvalue spectrums have been used for a better understanding of the relaxation processes. Figure 5.5 shows the plot of the number of relaxed time scales, the eigenvalue spectrum and the coverage of surface species CO of the methane conversion as a function of time for example. In the transient phase of $t = 10^{-5}$ s, in which the catalytic ignition occurred at the surface according to the profile of CO coverage, a number of relaxed time scales of 8 has been determined. Looking at the eigenvalues at this time point, there are exactly eight eigenvalues which have absolute values greater than 10^5 . The corresponding time scales, which are the inverse of the eigenvalues, are then much smaller than 10^{-5} , therefore they can be assumed to be relaxed at this time point.

In another simulation of catalytic combustion with a stoichiometric methane-air mixture at a surface temperature of 1500 K for the same stagnation configuration, a flame was formed near the surface. In the high temperature zone of the flame, a large number of relaxed modes have been determined, and the kinetics in this high temperature region

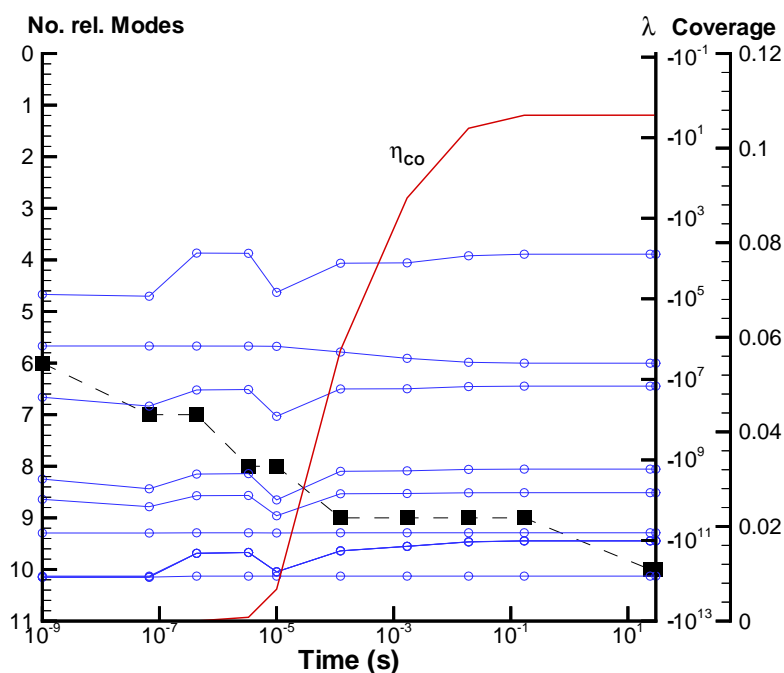


Abbildung 3: Number of relaxed modes (filled squares), the eigenvalue spectrum (lines with circles) $|\lambda| = \frac{1}{\tau}$ and the CO coverage (thick solid line) of the catalytic methane oxidation are plotted as function of the time ($T_w = 960$ K).

was governed by only one slow chemical process.

In order to investigate the influence of the gas-phase kinetics on the surface reactions and on the relaxation processes, simulations have been performed to analyse the dynamical behavior of the gas phase system close to the surface. A strategy was applied for clarifying the roll of the gas-phase kinetics: in one simulation coupled gas phase-surface chemistry equations has been considered, and in the other one only detailed surface chemistry has been considered and the gas-phase kinetics has been neglected. The comparison of both solutions led to the result that no difference could be observed for the major gas species like O_2 and CH_4 , indicating a negligible influence of the gas phase reactions.

With the knowledge of the relaxed chemical time scales, ILDMs have been calculated by solving the ILDM equations. For the catalytic conversion of methane at a surface temperature of 960 K as a given example, 1-D and 2-D ILDMs have been calculated and illustrated, Figure 6.10 shows a twodimensional ILDM as example.

Surface chemistry in terms of adsorption and desorption feeds the diffusion processes in the gas phase, and thus couples back to the gas phase. Together with physical processes

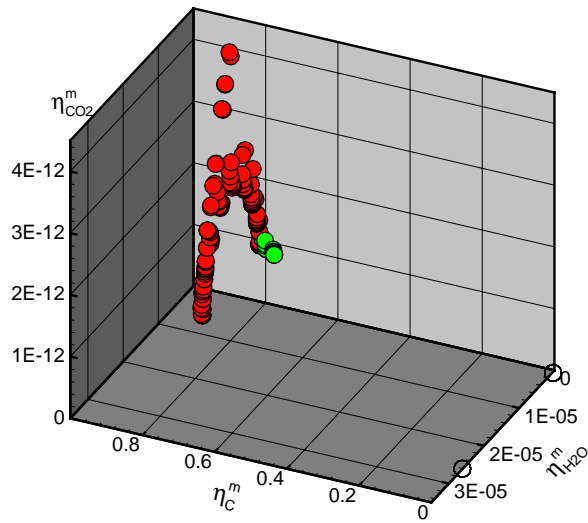


Abbildung 4: 2-D ILDMs of the heterogeneous reaction system of methane-air-mixture on a Pt surface at $T_w = 960$ K.

the surface chemistry represents a perturbation for the gas-phase ILDM, such processes could take a thermochemical state away from the ILDM. Considering the influence of the perturbation, convection and transport processes as well as the surface reactions have to be projected onto the ILDM of the gas phase. The projection means simply that only the part of the perturbation along the ILDM should be considered, and the part in direction of the fast chemical processes has to be neglected because this part of the perturbation is relaxed onto the ILDM rapidly by the relaxing chemical processes.

Conclusion

The thesis has shown that ILDMs can be identified for the gas phase as well as for the surface kinetics, and it allowed to estimate the local dimension of the ILDMs for the surface chemistry. The dynamic of the surface reactions and gas-phase reactions could be described by only a small number of reaction progress variables, respectively. Thus the differential equations to be solved can be strongly simplified, namely because the number of equations that have to be solved is reduced considerably and much of the stiffness introduced by the chemical kinetics is removed.

Kapitel 1

Einleitung

Katalytische Reaktionen spielen eine Schlüsselrolle für chemische Stoffumwandlungen. Schon seit über 100 Jahren werden in industriellen Prozessen erfolgreich Katalysatoren eingesetzt (etwa 75% aller Chemikalien werden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, bei neuentwickelten Verfahren sind es sogar 90% [13, 14]). Die Synthese des Ammoniak durch das Haber-Bosch-Verfahren aus Stickstoff und Wasserstoff unter Einsatz von Katalysatoren am Anfang des Jahrhunderts (1905-1910: Labormaßstab von Haber, 1908-1913: großtechnische Ausstattung von Bosch [15]) hat den ersten großen Einbruch in das Rohstoffmonopol Natur geschafft. Die Entwicklung dieses Verfahrens hatte große Auswirkung auf die technische Chemie und erlangte für die Düngemittelversorgung entscheidende Bedeutung, ohne die die Ernährung der Erdbevölkerung unvorstellbar ist. Auch in der Edölverarbeitung und Petrochemie erfordern die meisten Prozesse mit chemischen Umwandlungsschritten Katalysatoren. Umweltschutzverfahren, wie z.B. die Reingung von Autoabgasen, Kraftwerks- und Industrieabgasen sind ohne Katalysatoren oft undenkbar [13]. Speziell im Bereich der Verbrennung gewinnt der Einsatz katalytischer Prozesse in der Emmisionsreduktion, der Verbesserung von Zündeigenschaften und der Flammenstabilisierung zunehmend an Bedeutung. Die katalytisch unterstützte Verbrennung in Gasturbinenbrennkammern [16, 17] stellt ein Beispiel für die optimale Verbindung all dieser Zielsetzungen dar. Hierbei wird gasförmiger oder vorverdampfter flüssiger Brennstoff weit unterstöchiometrisch katalytisch stabilisiert verbrannt.

Katalytische Reaktionen zeichnen sich hauptsächlich durch zwei Eigenschaften aus. Eine ist die Selektivität, die als ein sehr wichtiges Einsatzkriterium in der chemischen Industrie gilt. Unter Selektivität versteht man, daß mit geeigneten Katalysatoren bestimmte chemische Reaktionswege eingeschlagen werden können, um gewünschte Produkte zu erzielen oder unerwünschte Produkte zu vermeiden. Die zweite Eigenschaft ist, daß che-

mische Reaktionen infolge der Katalysatoraktivität beschleunigt werden können, ohne die Lage des Gleichgewichtes zu beeinflussen. Der Katalysator setzt hierbei die Aktivierungsenergie chemischer Reaktionen herab, und somit ergibt sich eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur. Die Nutzung dieses Vorteils läßt sich anhand des Beispiels eines Gasturbinenbrennkammers erklären. Fluggasturbinen unterliegen hohen Ansprüchen wie einem sicheren, stabilen Betrieb über den gesamten Einsatzbereich und einem schadstoffarmen Oxidationsverfahren. Mit Hilfe von Katalysatoren kann die Verbrennung unterstöchiometrischer Brennstoff-Luft-Gemische stabilisiert werden, ohne dabei die Gefahr des Erlöschens zu befürchten. Gleichzeitig kann die Verbrennungstemperatur erheblich gesenkt werden (die auftretenden Temperaturen liegen bei 1100 K bis 1500 K. Sie sind damit über 1000 K niedriger als die bei stöchiometrischer Verbrennung [18] erreichten Temperaturen), so daß das thermische NO_x stark reduziert werden kann. Da das thermische NO_x nach dem Zeldovich-Mechanismus [4] (später von Baulch et al. erweitert [19]) erst bei hohen Temperatur ab 1800 K wesentlich gebildet wird. Zugleich vermeidet die katalytische Reaktion eine steigende CO-Produktion aufgrund der verminderten Reaktionsrate bei niedrigeren Temperaturen.

Die in dieser Arbeit behandelten heterogenen Prozesse sind auf laminare reaktive Strömungen in der Gasphase mit Oberflächenreaktionen an Festkörpern beschränkt. Der Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung von heterogenen Oberflächenprozessen und der Wechselwirkung zwischen Oberflächen- und Gasphasenkinetik mit Konvektions- und Transportprozessen. Andererseits ist nach der Grenzschichttheorie die Strömung an der Wand laminar, so daß die Untersuchungen auch für turbulente Prozesse Bedeutung haben. Die Verwendung dieser einfachen Strömungskonfiguration kann bei der numerischen Simulation heterogener Verbrennungsprozesse die Rechenzeit erheblich reduzieren, so daß man in der Lage ist, auch komplexe Reaktions- und Transportmodelle zu untersuchen.

Heterogene Oberflächenprozesse umfassen die folgenden fünf Teilprozesse:

1. Transport (Diffusion) der Gasphasenspezies von der Gasphase an die Oberfläche,
2. Adsorption der Gasphasenspezies an der Oberfläche,
3. Oberflächereaktionen,
4. Desorption der Oberflächenspezies in die Gasphase,
5. Transport (Diffusion) der Produkte von Oberfläche weg.

Die Teilprozesse 1 und 5 sind Transportprozesse der Gasphasenspezies, die durch bereits in der Literatur erprobte detaillierte Transportmodelle beschrieben werden können

[20]. Für die Teilprozesse 2 bis 4, die als Oberflächenprozesse zusammengefaßt werden, sind Kenntnisse über die Reaktionswege bzw. deren Kinetik erforderlich.

Im folgenden sollen die physikalisch chemischen Grundlagen der heterogenen Oberflächenprozesse kurz erläutert werden. Als Adsorption bezeichnet man den Prozeß, bei dem Gasphasenspezies an der Oberfläche eines Festkörpers angelagert werden. In der Literatur werden die Begriffe *Adsorbens* für den Beladungsträger (also den reaktiven Festkörper) und *Adsorbat* für das an der Oberfläche angelagerte Teilchen verwendet. Die Umkehrung der Adsorption ist die Desorption. Maßgebend für die Anlagerung ist die molekulare Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Teilchen. Nach Art der Wechselwirkung unterscheidet man zwei Prozesse [21]:

- Die **Physisorption** basiert auf den physikalischen Wechselwirkungen (van der Waals-Kräfte). Die Energie, die bei der Physisorption eines Teilchens frei wird, hat die gleiche Größenordnung wie die Kondensationsenthalpie. Diese Energie reicht aber nicht zum Aufbrechen von Bindungen aus. Ein physisorbiertes Molekül behält deshalb seine Identität bei, auch wenn es in der Nähe der Oberfläche etwas deformiert wird und seine Eigenschaft geringfügig ändert.
- Die **Chemisorption** findet unter Bildung chemischer Bindungen (kovalente oder Ionenbindungen, d.h., Elektronentransfer) zwischen Adsorbens und Adsorbaten statt. Sie ist fast immer ein exothermer Prozeß.

In der vorliegenden Arbeit wird nur die für die katalytische Reaktion relevante Chemisorption berücksichtigt.

Zur Beschreibung der Oberflächenreaktionen gibt es zwei unterschiedliche Reaktionsmodelle. Beim Eley-Rideal-Mechanismus (ER) reagiert ein Teilchen aus der Gasphase bei Kollision mit der Oberfläche mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen, während beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH) für die Oberflächenreaktion zwei auf der Oberfläche adsorbierte Teilchen benötigt werden [21, 22]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Oberflächenreaktionsmodelle beinhalten die Oberflächenreaktionen ausschließlich vom LH-Typ.

Die Oberfläche kann verschiedene Strukturen (Zusammensetzung, kristallographische Orientierung, Stufen etc.) aufweisen, die eine unterschiedliche Reaktivität besitzen. Die moderne Oberflächenphysik ermöglicht Untersuchungen auf molekularer Ebene. Mit diesen kann das physikalische und chemische Geschehen auf katalytischen Oberflächen beschrieben werden. Die meisten experimentellen Untersuchungen wurden unter Ultrahoch-

vakuumbedingungen (UHV) [23, 24, 25] mit Einkristallen durchgeführt. Der Druck ist bei diesen Experimenten kleiner als 10^{-7} mbar, damit eine unbedeckte Oberfläche angenommen und geschaffen werden kann. Technisch relevante katalytische Prozesse finden aber bei atmosphärischem oder höherem Druck an polykristallinen Metallkatalysatoren oder an Mischungen aus metallischen und nicht-metallischen Komponenten statt. Es stellt sich die Frage, inwieweit die so experimentell ermittelten kinetischen Daten auf reale Systeme übertragen werden können. Mit Hilfe neuer Verfahren wie z.B. der Summenfrequenzerzeugung (SFG: sum frequency generation) [26, 27], einer nichtlinearen laseroptischen Methode, können die katalytischen Prozesse und Oberflächenstrukturen auch unter technischen Bedingungen untersucht werden. Daraus lassen sich Modelle mit größeren Detailkenntnissen entwickeln.

Bislang müssen sich die Modellentwickler mit den vorhandenen experimentell ermittelten Daten begnügen. Aufgrund der überwiegenden Daten aus Messungen an idealen Einkristallen müssen einige Vereinfachungen vorgenommen werden. Die wichtigste Vereinfachung stellt das Mean-Field-Modell [28] dar. Bei diesem kann die Oberfläche als eine null-dimensionale reaktive Oberfläche betrachtet werden und mikroskopische Effekte wie z.B. Oberflächendiffusion, Inselbildung usw. sowie Oberflächeneinflüsse brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Die Oberflächenspezies sind gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche verteilt und der Oberflächenzustand wird durch globale Größen wie Bedeckungsgrad, Oberflächenplatzdichte und Oberflächentemperatur bestimmt.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Oberflächenreaktionsmechanismen verfolgen das Konzept der Elementarreaktionen, die die reaktiven Prozesse auf molekularer Ebene detailliert beschreiben. Im Gegensatz zu Gasphasenreaktionsmodellen sind die katalytischen Teilprozesse nur vereinzelt aufgeklärt. Für die Oberflächenreaktionsmechanismen sind noch weitere Informationen über Reaktionswege und die zugehörigen kinetischen Daten erforderlich. Trotzdem sind Modelle vorhanden, die eine Vielzahl an Reaktionsspezies und Elementarreaktionen beinhalten, z.B. existiert für ein CH_4 -Luft-Gemisch auf einer Pt-Oberfläche ein Reaktionsmodell mit 11 Oberflächenspezies und 26 Elementarreaktionen [6, 29].

In Oberflächenprozessen beteiligen sich die Gasphasenspezies über Adsorption und Desorption, z.B. spielt Sauerstoff, der auf einer Oberfläche angelagert wird, eine entscheidende Rolle bei der katalytischen Oxidation. Für die kinetisch limitierte Phase der Oberflächenprozesse kann die Gasphase wichtige Reaktionspartner liefern. Wenn die Oberflächenreaktion so schnell verläuft, daß nicht genügende Stoffe an die Oberfläche nachge-

liefert werden, können auch Transportprozesse geschwindigkeitsbestimmend sein. Daher ist es für Oberflächenprozesse wichtig, die Gasphasenchemie und die physikalischen Prozesse genau zu modellieren.

Bei der Entwicklung von Gasphasenreaktionsmodellen wurden erhebliche Fortschritte erzielt [30, 31, 32]. Zusammen mit Simulationsprogrammen kann bei Verwendung geeigneter Lösungsverfahren [20, 10, 11] eine systematische Untersuchung der komplexen Vorgänge in typischen Verbrennungssystemen durchgeführt werden. Insbesondere laminare Strömungen sind inzwischen gut verstanden [4, 33, 34, 35, 36, 37, 3, 38, 39]. Die immer komplexer gewordenen Reaktions- und Transportmodelle beschränken deren Anwendungen aufgrund der Rechenkapazität jedoch nur auf einfache Strömungskonfigurationen (1 oder 2-dimensionales Reaktionssystem und vereinfachte Geometrien) [20, 35, 40]. Die Probleme für die numerische Simulationen mit Hilfe detaillierter Reaktionsmechanismen bestehen darin, daß für jede chemische Spezies eine Erhaltungsgleichung gelöst werden muß. In technischen Verbrennungssystemen und der Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe sind dies mehr als 200 chemische Spezies und über 1000 Reaktionen. Es kommt erschwerend hinzu, daß die unterschiedlichen Reaktionen mit Zeitskalen ablaufen, die sich über mehr als 10 Zehnerpotenzen erstrecken. Das erfordert für die numerische Simulation implizite Lösungsmethoden, die sehr Rechenzeit-intensiv sind, da die Rechenzeit bei impliziten Verfahren proportional mit dem Quadrat der Speziesanzahl ansteigt. Um reale reaktive Systeme, wie z. B. turbulente reaktive Strömungen, behandeln zu können, benötigt man reduzierte Reaktionsmodelle, ohne die Genauigkeit der Kinetik zu beeinträchtigen.

Es gibt verschiedene Methoden, um die Reaktionskinetik zu reduzieren. Sie können in physikalisch chemisch motivierte und mathematisch motivierte Methoden unterteilt werden.

Die einfachste Möglichkeit einen vorhandenen Reaktionsmechanismus zu reduzieren, ist die Vernachlässigung unwichtiger Spezies [41]. Dieses Verfahren bringt jedoch Nachteile mit sich. So bleibt oft die Steifheit¹ des partiellen Differentialgleichungssystems

¹In Verbrennungsprozessen laufen die einzelnen Elementarreaktionen, die chemische Reaktion genau beschreiben, wegen starker Temperaturabhängigkeit mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten (Zeitskalen) ab. Um das dynamische Verhalten eines betrachteten Reaktionssystems zu beschreiben, verwendet man gewöhnliche Differentialgleichungen (ODE). Das ODE-System ist sehr komplex und stark nichtlinear, was durch den Begriff *Steifheit* zu kennzeichnen ist, und erschwert somit die numerische Lösung. Als Steifheitsgrad bezeichnet man das Verhältnis von (betragsmäßig) größtem und kleinstem negativen Eigenwerten der Jacobi-Matrix des ODE-Systems. Die Steifheit charakterisiert somit die maximale Unterschiede der beteiligten Zeitskalen [4].

erhalten, was weiterhin implizite Methoden notwendig macht. Um die Steifheit der chemischen Kinetik zu reduzieren, muß man den Reaktionsmechanismus schon sehr genau kennen und analysieren.

Geschwindigkeitsbestimmend sind für das Reaktionssystem die langsamen Prozesse. Schnelle Reaktionen mit großen Quelltermen können schon im partiellen Gleichgewicht sein, wenn die Nettorate aus Hin- und Rückreaktion sehr klein ist. Für solche Reaktionen im partiellen Gleichgewicht sind dann nur noch algebraische Gleichungen zu lösen, da die an den Reaktionen beteiligten Spezieskonzentrationen über das Massenwirkungsgesetz zusammenhängen [4]. Der Grenzfall ist durch den chemischen Gleichgewichtspunkt gegeben, in dem alle Reaktionen in partiellen Gleichgewichten sind.

Die Annahme von globalen partiellen Gleichgewichten ist für stark unterschiedliche Parametersätze wie inhomogene Verteilung der Temperatur und Zusammensetzung, wie sie in technischen Verbrennungssystemen vorherrschen, oft zu ungenau.

Eine andere Möglichkeit, einen detaillierten Reaktionsmechanismus zu vereinfachen, ist, schnelle und langsame Zeitskalen als eine Funktion der Spezieskonzentrationen selbst zu betrachten. Die Radikalbildung und der Verbrauch der Zwischenprodukte ist ein sehr schneller Prozeß. Diese können in einer Gruppe von Reaktionen zusammengefaßt werden. Betrachtet man den Nettoquellterm für ein Radikal, so ist er in der Regel sehr klein gegenüber dem Produktions- und Verbrauchswert der Elementarreaktionen. Setzt man nun Quasistationarität bestimmter Spezies voraus, so ist der Nettoquellterm dieser Spezies gleich Null und damit keine Funktion von Zeit mehr.

Zahlreiche reduzierte Reaktionsmechanismen gehen auf erste Arbeiten von Bodenstein und Semenov [42, 43] zurück, die basierend auf den Annahmen der Quasistationarität und partieller Gleichgewichte entwickelt wurden [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Deren ausführliche Diskussion und Anwendung in Verbrennungssystemen können in [44, 45] nachgelesen werden.

Eine auf einem mathematischen Formalismus aufbauende Methode wurde von Lam und Goussis [51, 52] vorgeschlagen. Sie erlaubt die Entkopplung schneller Zeitskalen vom reaktiven System. Dabei wird die Steifheit des Differentialgleichungssystems wesentlich reduziert. Die Zeitskalen der reaktiven Variablen des detaillierten Reaktionsmechanismus werden über eine mathematische Analyse klassifiziert und nach aufsteigendem Betrag sortiert. Durch den Anwender wird dann ein Cut-Off-Wert für die Zeitskalen festgelegt. Schnellere Zeitskalen als dieser Cut-Off-Wert werden als abgelaufene schnelle Moden klassifiziert, die beteiligten Reaktionen als partielle Gleichgewichte und die Spe-

zies als quasistationäre Spezies identifiziert.

Diese Information kann dann zur Reduktion des Reaktionsmechanismus verwendet werden.

Intrinsische niedrig-dimensionalen Mannigfaltigkeiten

Wie in Abb. 1.1 schematisch dargestellt ist, laufen die chemischen Prozesse auf stark unterschiedlichen Zeitskalen ab, die sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Es gibt sehr schnelle Reaktionen im Nanosekundenbereich, wogegen die Schadstoffbildung oft sehr lang dauert. Die physikalischen Prozesse, wie molekularer Transport, Turbulenz, etc., sind dagegen auf einen sehr engen Bereich in der Größenordnung von Millisekunden beschränkt. Viele chemische Reaktionen sind aber sehr schnell, d.h., bei der Zeit, bei der die physikalischen Prozesse ablaufen, sind die schnellen chemischen Reaktionen schon lange im partiellen Gleichgewicht. Somit wird die gesamte Dynamik nur von den langsamen chemischen Reaktionen bestimmt.

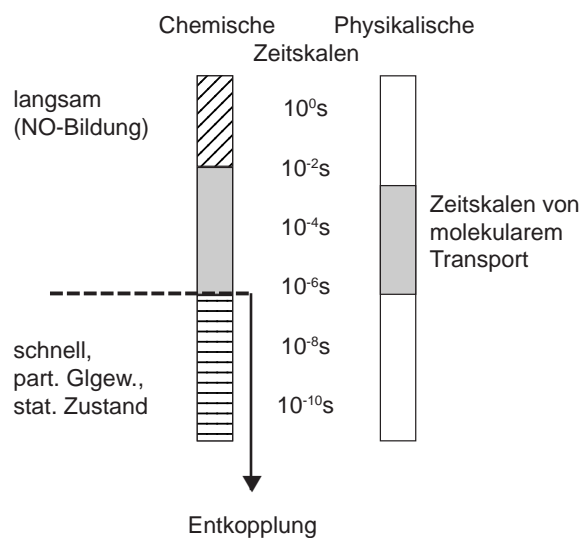


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Zeitskalen der chemischen und physikalischen Prozesse.

Entkoppelt man die schnellen chemischen Reaktionen vom Differentialgleichungssystem in geeigneter Weise, so reduziert man nicht nur die Anzahl der zu lösenden Erhaltungsgleichungen, sondern auch ganz erheblich die Steifheit des Differentialgleichungssystems.

Die Methode der intrinsischen niedrig-dimensionalen Mannigfaltigkeiten basiert auf einer solchen Entkopplung der schnellen chemischen Prozesse, und erlaubt die bestehenden Reaktionsmechanismen zu vereinfachen. Dabei können sowohl die Anzahl der

Spezies, die die chemische Dynamik beschreiben, als auch die Steifheit des Differentialgleichungssystems reduziert werden [1, 2, 53, 54, 55, 56].

Bisherige Untersuchungen und Anwendungen der ILDM beschränken sich nur auf die Gasphase, aber es ist bekannt, daß Obeflächenreaktionen auch von sehr unterschiedlichen Zeitskalen bestimmt sind. Diese Ähnlichkeit schafft den Zugang zur ILDM-Analyse für die Oberflächenprozesse. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Fragenstellungen:

- Wie sieht die Oberflächenkinetik aus?
- Zeigt die Oberflächenkinetik ein Verhalten analog zur Gasphase? Können die ILDMs auch für die Oberflächenreaktionssysteme bestimmt werden?
- Wie koppeln die Oberflächenprozesse mit der Gasphasenkinetik?
- Kann die ILDM-Methode für die Oberflächen- und Gasphasenchemie in der gekoppelten Weise verwendet werden?

Im folgenden Kapitel werden die zur Modellierung von heterogenen Reaktionssystemen benötigten physikalischen und chemischen Grundlagen, die numerische Lösungsmethode sowie das Simulationsprogramm diskutiert. In Kapitel 3 wird die Dynamik heterogener Reaktionssysteme anhand von zwei Beispielen (katalytischer Zündprozeß eines H_2 -Luft-Gemisches am Platin-Draht und katalytische Verbrennung eines CH_4 -Luft-Gemisches an einer Platin-Oberfläche) gezeigt. Die berechneten Oberflächenspezieskonzentrationen aus dem Beispiel katalytischer Verbrennung werden in Kap. 4 in Zustandsdiagrammen dargestellt und untersucht. In Kapitel 5 wird auf die Methode der intrinsischen niedrig-dimensionalen Mannigfaltigkeiten eingegangen und die mathematischen Grundlagen für eine ILDM-Bestimmung heterogener Reaktionssysteme erläutert. Um die Relaxationsprozesse auf die ILDM zu verstehen, wird eine Zeitskalenanalyse durchgeführt, um die schnellen chemischen Prozesse auf der Oberfläche sowie in der Gasphase zu bestimmen. Basierend auf der Zeitskalenanalyse werden in Kapitel 6 die ILDMs für das heterogene Reaktionssystem von einem CH_4 -Luft-Gemisch auf einer Platin-Oberfläche dargestellt. In Kapitel 7 wird die ILDM-Gleichung für die Kopplung der Oberflächen- und Gasphasenprozesse an der Grenzfläche diskutiert. Zum Schluß folgt eine Zusammenfassung in Kapitel 8.

Kapitel 2

Die Allgemeinen Erhaltungsgleichungen

2.1 Die Allgemeinen Erhaltungsgleichungen für die Gasphase

Die Dynamik reaktiver Strömung läßt sich mathematisch durch ein System von Erhaltungsgleichungen für die extensiven Größen Gesamtmasse, Teilchenmasse der chemischen Spezies, Impuls und Energie darstellen [57, 58]. Die differentielle Form der Erhaltungsgleichungen lautet

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{\Phi}_f = q_f + s_f. \quad (2.1)$$

Wobei f die Dichte einer beliebigen extensiven Größe ist, $\vec{\Phi}_f$ ist die zugehörige Stromdichte, q_f der Produktionsterm und s_f die Fernwirkung.

Aus dieser allgemeinen Formulierung können die Bilanzgleichungen für Masse, Energie und Impuls hergeleitet werden [20]. Die Bedeutung der verwendeten Symbole können aus dem Symbolverzeichnis entnommen werden.

Erhaltung der Gesamtmasse (Kontinuitätsgleichung):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.2)$$

Erhaltung der Teilchenmassen:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_i) + \operatorname{div}(\rho w_i \vec{v}) + \operatorname{div}(\vec{j}_i) = \dot{w}_i \quad (2.3)$$

Erhaltung des Impulses:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \operatorname{div}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div} \vec{\bar{p}} = \rho \vec{g}. \quad (2.4)$$

Hier bezeichnet \otimes das dyadische Produkt zweier Vektoren.

Erhaltung der Energie:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho h \vec{v} + \vec{q}) + \bar{p} : \operatorname{grad} \vec{v} - \operatorname{div}(p \vec{v}) = q_r \quad (2.5)$$

2.1.1 Primitive Form der Erhaltungsgleichungen

Die aufgestellten Erhaltungsgleichungen für die Dichte ρ , die Partialdichten der Spezies ρ_i , den Impuls $\rho \vec{u}$ und die Enthalpiedichte ρh sind jeweils für konservative Variablen formuliert, d.h. die unabhängige Variable entspricht jeweils der Dichte der Erhaltungsgröße. Oft ist es aber von Vorteil, die Differentialgleichungen für die primitiven Variablen Dichte ρ , Massenbrüche w_i , Geschwindigkeiten \vec{u} und Temperatur T zu formulieren. In vielen Fällen ist die Angabe von Anfangs- und Randbedingungen dann sehr viel einfacher. Sie werden hier ohne Herleitung aufgeführt [20]:

- **Gesamtmasse** (Kontinuitätsgleichung)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.6)$$

- **Speziesmassen** (Gleichungen für die Massenbrüche)

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \vec{j}_i + \vec{v} \operatorname{grad} w_i = \frac{1}{\rho} M_i \dot{w}_i \quad (2.7)$$

- **Geschwindigkeitsfeld**

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \operatorname{grad} \vec{v} + \frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \bar{\Pi} = 0 \quad (2.8)$$

- **Temperaturgleichung**

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &- \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial p}{\partial t} \\ &+ \frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{n_s} M_i \dot{w}_i h_i + \frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{n_s} c_{p,i} \vec{j}_i \operatorname{grad} T + \frac{1}{\rho c_p} \operatorname{div} \vec{j}_q \\ &+ \vec{v} \operatorname{grad} T - \frac{1}{\rho c_p} \vec{v} \operatorname{grad} p + \frac{1}{\rho c_p} \bar{\Pi} : \operatorname{grad} \vec{v} = \frac{1}{\rho c_p} q_r \end{aligned} \quad (2.9)$$

2.1.2 Die empirischen Gesetze

Um die oben hergeleiteten Bilanzgleichungen zu schließen, müssen die noch unbekanntenen Größen \bar{p} , \vec{j}_i , \vec{j}_q und \dot{w}_i als Funktionen der abhängigen Variablen bekannt sein. Diese

Größen werden durch empirische Gesetze (die sogenannten phänomenologischen Gleichungen) modelliert. Im einzelnen sind dies das Newton'sche Schubspannungsgesetz, das Fourier'sche Wärmeleitungsgesetz, das Fick'sche Diffusionsgesetz, das Stefan-Boltzmann'sche Strahlungsgesetz und das ideale Gasgesetz. Die Stoff- und Wärmetransportprozesse und die Viskosität werden durch detaillierte Modelle beschrieben [20]. Die thermodynamischen Größen wie z.B. die spezifische Enthalpie bzw. Entropie lassen sich aus molaren Wärmekapazitäten berechnen, die durch Polynomansätze dargestellt werden.

In dieser Arbeit werden die thermodynamischen Daten auf Oberflächenspezies erweitert. Damit lassen sich molare Enthalpie, die für die Energiebilanz in der Grenzschicht benötigt wird, analog zu den Gasphasenspezies durch einen Polynomansatz berechnen [59].

2.2 Chemie und chemische Kinetik

2.2.1 Elementarreaktionen

Zur Modellierung der chemischen Reaktionen sowohl in der Gasphase als auch auf der Oberfläche wird in dieser Arbeit das Konzept der Elementarreaktionen verwendet. Eine Elementarreaktion verläuft genau so auf molekularer Ebene ab, wie die Reaktionsgleichung sie beschreibt [4].

Die Verwendung von einem solchen detaillierten Reaktionsmodell hat viele Vorteile. Erstens beschreibt ein detaillierter Reaktionsmechanismus die tatsächlichen Verbrennungsprozesse genauer als globale Bruttoreaktionen (z.B. bei der Simulation der Schadstoffbildung). Ein weiterer Punkt ist, daß die Reaktionsordnung von Elementarreaktionen unter allen Umständen, (insbesondere unabhängig von der Zeit und von irgendwelchen Versuchsbedingungen) gleich und leicht zu ermitteln ist. Für Reaktionsmechanismen, die aus Sätzen von Elementarreaktionen bestehen, lassen sich demnach immer die Zeitgesetze in einfacher Weise bestimmen. Drittens kann ein solch detailliertes Modell einen großen Bereich der Reaktionsbedingungen abdecken: von magerer bis fetter Zusammensetzung, von Niedertemperatur(druck)- bis Hochtemperatur(druck)bereich und von laminarer bis turbulenter Strömung.

2.2.2 Reaktion in der Gasphase

Die in der Gasphase des betrachteten chemischen Systems ablaufenden Elementarreaktionen werden im allgemeinen durch die Gleichung

$$\sum_{i=1}^{n_g} v'_{ik} \chi_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{n_g} v''_{ik} \chi_i, \quad (k = 1, \dots, n_r) \quad (2.10)$$

beschrieben. Hierbei sind v'_{ik} und v''_{ik} die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i in der Reaktion k , χ_i das Stoffsymbol für die chemischen Spezies i , n_g die Anzahl der Gasphasenspezies, und n_r die gesamte Anzahl der Elementarreaktionen in der Gasphase.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion k wird aus einem modifizierten Arrhenius-Ansatz berechnet:

$$k_k(T) = A_k T^{\beta_k} \exp \left[-\frac{E_{a_k}}{RT} \right] \quad (2.11)$$

und berücksichtigt die Temperatureabhängigkeit. Hierbei ist A_k ein präexponentieller Faktor, β_k der Temperaturexponent und E_{a_k} die Aktivierungsenergie.

Die Bildungsgeschwindigkeit \dot{w}_i einer Spezies i ist gegeben durch:

$$\dot{w}_i = \sum_{k=1}^{n_r} v_{ik} k_k \prod_{i=1}^{n_g} [\chi_i]^{v'_{ik}} \quad (2.12)$$

mit

$$v_{ik} = v''_{ik} - v'_{ik} \quad (2.13)$$

und $[\chi_i]$ als der Konzentration der Spezies i .

Die allgemeine Reaktionsgleichung (2.10) schließt reversible Reaktionen ein. In diesem Fall lassen sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion aus den Gleichgewichtskonstanten berechnen, die sich wiederum aus den thermodynamischen Daten ergeben [20].

2.2.3 Heterogene Reaktionen

Es sollen zunächst einige relevante Begriffe für die Oberflächenprozesse vorgestellt und definiert werden.

Oberflächenspezies In der Literatur werden alle auf der katalytisch reaktiven Oberfläche angelagerten Gasphasenspezies zusammen mit der Oberfläche als Oberflächenspezies bezeichnet.

Bedeckungsgrad Die Bedeckung der Festkörperoberfläche wird durch den Bedeckungsgrad der einzelnen Oberflächenspezies beschrieben. Der Anteil der Oberfläche, der mit adsorbierten Oberflächenspezies i bedeckt ist, wird als Bedeckungsgrad (engl.: coverage) bezeichnet [21]:

$$\eta_i = \frac{\text{Anzahl der mit Oberflächenspezies } i \text{ bedeckte Oberflächenplätze [mol]}}{\text{Anzahl der gesamten vorhandenen Oberflächenplätze [mol]}}. \quad (2.14)$$

Da das Adsorbens wie z. B. eine Platin-Oberfläche auch als Oberflächenspezies mitgezählt wird, gilt die Definition Bedeckungsgrad für Adsorbens als den Anteil der freien Oberflächenplätze von den gesamt vorhandenen Oberflächenplätzen.

Es gilt die Bedingung:

$$\sum_{i=1}^{n_s} \eta_i = 1. \quad (2.15)$$

Aus dieser Bedingung ergibt sich, daß ein Freiheitsgrad weniger benötigt wird, um die Belegung auf der Oberfläche zu beschreiben, d.h. wenn der Bedeckungsgrad von n_s-1 Oberflächenspezies bekannt ist, kann der noch fehlende aus Gl. (2.15) berechnet werden.

Die reaktive Oberfläche wird durch die Oberflächenplatzdichte Γ [mol/m²] charakterisiert. Sie ist definiert als die Anzahl der aktiven Oberflächenplätze pro Flächeneinheit, die bei unbesetztem Zustand für die Adsorption und Oberflächenreaktion zur Verfügung stehen, d.h., sie beschreibt die maximale Anzahl möglicher chemischer Bindungen zwischen Adsorbats und Adsorbens pro Flächeneinheit.

Die molare Konzentration der Oberflächenspezies ergibt sich nach [60]

$$[x_i(s)] = \frac{\eta_i \Gamma}{\sigma_i} \quad (2.16)$$

mit σ_i = die Anzahl der von jeder Oberflächenspezies i belegten Oberflächenplätze. In dieser Arbeit wird $\sigma_i = 1$ angenommen.

Haftkoeffizienten Adsorptionsprozesse werden häufig durch Haftkoeffizienten (engl.: sticking coefficient) S_i beschrieben [61]. Sie geben die Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S_i \leq 1$) an, mit der ein Teilchen i , das mit der Oberfläche kollidiert, adsorbiert wird:

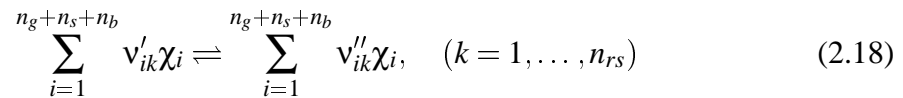
$$S_i = \frac{\text{Anzahl der Teilchen } i, \text{ die pro Zeiteinheit auf der Oberfläche adsorbiert}}{\text{Anzahl der Teilchen } i, \text{ die pro Zeiteinheit auf die Oberfläche treffen}} \quad (2.17)$$

Haftkoeffizienten sind im allgemeinen temperatur- und bedeckungsgradabhängig. Unter dem Anfangs-Haftkoeffizienten S_i^0 versteht man die Adsorptionswahrscheinlichkeit der Gasphasenspezies i auf einer völlig unbedeckten Oberfläche.

Kinetik der Oberflächenprozesse

Die Oberflächenreaktionskinetik wird analog zur Gasphase durch die Elementarreaktionen beschrieben, wobei jedoch bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die Einflüsse der Wechselwirkungen der Oberflächenspezies zu berücksichtigen sind.

Eine reversible (oder irreversible) Oberflächenreaktion kann analog zur der Gasphasenreaktion ausgedrückt werden:



mit v_{ik} für die stöchiometrischen Koeffizienten, χ_i die chemischen Symbole der Spezies i , n_s die Anzahl der Oberflächenspezies und n_b die Anzahl der Bulkspezies.

Die chemischen Symbole χ_i stehen nun sowohl für beteiligte Gasphasenspezies (z.B. H_2), für Adsorbate (z.B. $H(s)$), für Adsorbens (z.B. $Pt(s)$) als auch für die in die feste Phase diffundierte Spezies, Bulkspezies genannt (z.B. $H(b)$) (Index b steht für Bulk). n_{rs} ist die gesamte Anzahl der Oberflächenreaktionen.

Die Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i einer Spezies i ergibt sich dann aus der Summe der Bildungsgeschwindigkeiten über alle n_{rs} Oberflächenreaktionen:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{n_{rs}} v_{ik} q_k \quad (2.19)$$

mit

$$v_{ik} = (v''_{ik} - v'_{ik}) \quad (2.20)$$

$$q_k = k_{f_k} \prod_{i=1}^{n_g+n_s+n_b} [x_i]^{v'_{ik}} - k_{r_k} \prod_{i=1}^{n_g+n_s+n_b} [x_i]^{v''_{ik}}. \quad (2.21)$$

Wobei k_{f_k} und k_{r_k} die jeweiligen Bildungsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion der berücksichtigten Oberflächenreaktion k sind.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} können durch das Arrheniusgesetz beschrieben werden. Jedoch ergibt sich aus den experimentellen Beobachtungen neben der Temperaturabhängigkeit noch eine Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad [22]:

- Die Potentialverhältnisse können gegenüber dem unbedeckten Zustand durch die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung geändert werden. Somit ändert sich die Enthalpie der adsorbierten Spezies und dies kann zur Änderung der Aktivierungsenergie z.B. für die Desorption führen.

Im allgemein führen die repulsiven (attraktiven), lateralen Wechselwirkungen zu einer Verringerung (Vergrößerung) dieser Aktivierungsenergie.

- Die veränderten Potentialverhältnisse können die Adsorptionswahrscheinlichkeit beeinflussen. Mit anderen Worten, der präexponentielle Faktor kann aufgrund der bedeckungsgradabhängigen Entropie des Adsorbats ebenfalls bedeckungsabhängig sein.

Deshalb wird das Arrheniusgesetz für die Oberflächenreaktionskinetik durch einen zusätzlichen Term modifiziert. Dieser besteht aus den 2 oberflächenspezifischen Parametern μ_{ik} und ε_{ik} für die Oberflächenspezies i in der Reaktion k [5]:

$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp\left[\frac{-E_{a_k}}{RT}\right] \prod_{i=1}^{N_s} \eta_i^{\mu_{ik}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{ik} \eta_i}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Hierbei ist μ_{ik} ein Parameter für die veränderte Reaktionsordnung. ε_{ik} dient zur Bestimmung einer modifizierten bedeckungsabhängigen Aktivierungsenergie. ε_{ik} ist gerade der Wert, um den sich die Aktivierungsenergie E_{a_k} bei vollständiger Bedeckung mit Spezies i ändert.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Oberflächenreaktionsmechanismen werden folgende Annahmen getroffen:

- Wenn nicht explizit anderes angegeben, gilt $\mu_{ik} = \varepsilon_{ik} = 0$,
- Temperaturexponent $\beta_k = 0$, wenn nicht anders aufgeführt.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Rückreaktionen werden analog zu den Gasphasenreaktionen bestimmt. Es muß bei der Transformation von K_{p_k} in K_{c_k} die mögliche Änderung der Anzahl der Oberflächenspezies berücksichtigt werden:

$$K_{c_k}(T) = K_{p_k}(T) \left[\frac{P_{atm}}{RT}\right]^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \prod_{i=1}^{N_s} \Gamma^{\sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ik}} \quad (2.23)$$

Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ergibt sich dann zu

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (2.24)$$

mit $\dot{s}_i = \partial[x_i(s)]/\partial t$ als die molare Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenspezies i aufgrund von Oberflächenreaktionen inklusive Adsorption und Desorption.

Für den Geschwindigkeitskoeffizient der Adsorption gilt [60]:

$$k_{f_k}^{ads} = \frac{S_i}{1 - S_i/2} \frac{1}{\Gamma^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (2.25)$$

$$\tau = \sum_{i=1}^{N_s} \nu'_{ik}, \quad (2.26)$$

wobei τ die Summe aller stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktanten der Oberflächenspezies ist.

Hierbei stellt $(1 - S_i/2)$ einen Korrekturterm dar, der aufgrund der nicht-Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung nahe der Wand bei großen Haftkoeffizienten auftritt [62]. Da sonst bei kleinem Haftkoeffizient ($S_i \ll 1$) die molekulare Bewegung in der Nähe der Oberfläche zufallsbedingt ist und die Stoßfrequenz der Gasspezies auf die Oberfläche unbeeinflusst von der Oberfläche selbst ist.

Beim Vergleich von Gl. (2.26) mit dem Arrheniusgesetz ergibt sich

$$A_k = \frac{S_i}{1 - S_i/2} \frac{1}{\Gamma^\tau} \sqrt{\frac{R}{2\pi M_i}}, \quad \beta_k = \frac{1}{2}, \quad E_{a_k} = 0. \quad (2.27)$$

2.3 Kopplung der Gasphasen- und Oberflächenprozesse

2.3.1 Die allgemeinen Erhaltungsgleichungen für die Grenzschicht

Analog zu den Bilanzgleichungen im Innern eines Reaktionssystems (vgl. Abschn. 2.1) lassen sich Bilanzgleichungen an Grenzflächen herleiten.

Man betrachtet dabei von beiden Seiten der Grenzschicht zwei kleine Kontrollvolumenelemente Ω^+ und Ω^- . Diese werden von den Oberflächen $\partial\Omega^+$ beziehungsweise $\partial\Omega^-$ begrenzt (siehe Abb. 2.3.1). Seien $\vec{\Phi}_f^+ \vec{n}^+ dS$ und $\vec{\Phi}_f^- \vec{n}^- dS$ die Nettoflüsse durch die Oberflächen $\partial\Omega^+$ und $\partial\Omega^-$, so ergibt sich die zeitliche Änderung der Größe F :

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV + \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f^+ \vec{n}^+ dS - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f^- \vec{n}^- dS = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_{\Omega} q_f dV + \lim_{\delta x \rightarrow 0} \int_{\Omega} s_f dV \quad (2.28)$$

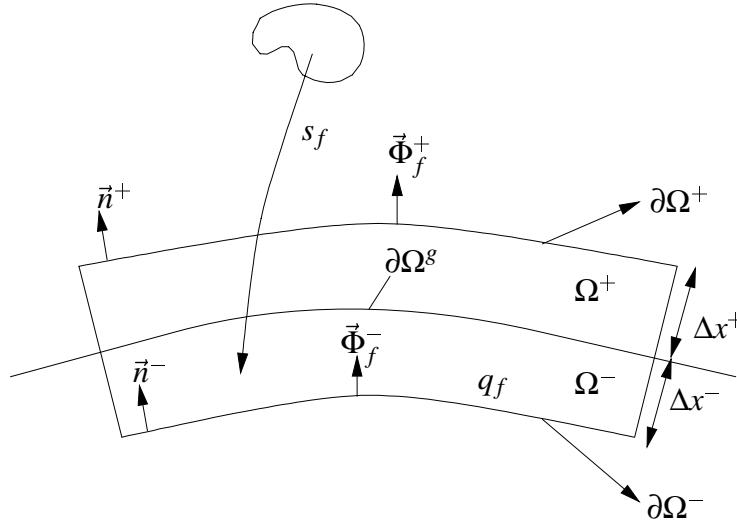
bei Grenzübergang zu infinitesimaler Schichtdicke $\Delta x \rightarrow 0$.

Unter der Annahme, daß sich die Größen f , q_f , s_f in der Grenzschicht beschreiben lassen durch:

$$f = f_a \delta(x) \quad (2.29)$$

$$q_f = q_{fa} \delta(x) \quad (2.30)$$

$$s_f = s_f \delta(x) \quad (2.31)$$

Abbildung 2.1: Änderung einer extensiven Größe F in einer Grenzschicht

mit f_a = Flächendichte der Größe F , q_{fa} = Produktion an der Grenzschicht, s_{fa} = Fernwirkung auf die Grenzschicht und $\delta(x)$ = Dirac'sche Deltafunktion, geht die Gl. (2.28) mit $\delta x \rightarrow 0$ über in

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{n} \cdot (\vec{\Phi}_f^+ - \vec{\Phi}_f^-) = q_{fa} + s_{fa}. \quad (2.32)$$

In der vorliegenden Arbeit steht Ω^+ für ein Gasphasen- und Ω^- für ein Festkörpervolumenelement in der Grenzschicht.

2.3.2 Die Teilchenmassenbilanzierung in der Grenzschicht

Betrachtet man die Bilanz für die Teilchenmasse der Gasphasenspezies i ($F = m_i$, $f_{m_i} = \rho w_i$) im Kontrollvolumen Ω^+ von der Gasphase und Ω^- vom Katalysator, so müssen die Diffusions- und Konvektionsströme in die Gasphase ($\Phi_{m_i}^+ = \vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i$) und der Teilchenfluß in der Grenzschicht wegen der Oberflächenprozesse wie Adsorption und Desorption ($\Phi_{m_i}^- = s_i M_i \vec{n}$), der aus Ω^- über Grenzfläche $\partial\Omega^g$ in das Ω^+ hinfließt, sowie der chemische Quellterm aufgrund der Gasphasenreaktionen ($q_{m_i} = \dot{w}_i M_i$) berücksichtigt werden:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \rho w_i}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} (\vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i) \cdot \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^g} s_i M_i dA + \int_{\Omega^+} \dot{w}_i M_i dV, \quad i = 1, \dots, n_g \quad (2.33)$$

Wird in der Grenzschicht Quasistationarität angenommen und führt man einen Grenzübergang $\Delta x \rightarrow 0$ durch, liefert die Massenbilanz an der Wand:

$$0 = s_i M_i - [\rho w_i (\vec{V}_i + \vec{u})] \cdot \vec{n}, \quad i = 1, \dots, n_g \quad (2.34)$$

Dabei ist $\rho w_i \bar{V}_i$ die Diffusionsstromdichte \vec{j}_i , die sich aus Massendiffusion und Thermo-diffusion zusammensetzt mit [60]

$$\bar{V}_i = -\frac{D_i^D}{x_i} \text{grad} x_j - \frac{D_i^T}{\rho w_i} \frac{\text{grad} T}{T} \quad (2.35)$$

und \vec{n} = dem nach außen gerichteten wandnormalen Einheitsvektor.

Bei katalytisch inaktiver Wand ist an der Wand die Geschwindigkeit in wandnormale Richtung gleich Null [63]. Finden die Oberflächenprozesse an der Wand statt, dann tritt ein Nettomassenstrom in wandnormaler Richtung auf, der als Stefanstrom bezeichnet wird. Die resultierende Geschwindigkeit, auch als Stefan-Geschwindigkeit \vec{u} genannt, ergibt sich, wenn man Gl. (2.33) über alle n_g Gasphasenspezies summiert:

$$\vec{n}\vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{n_g} s_i M_i. \quad (2.36)$$

Dabei verschwindet die Summe aller Diffusionsströme und Gasphasenreaktionsterme. Der Stefanstrom an einer katalytisch reaktiven Oberfläche ist daher auf die Adsorption und Desorption von Gasphasenspezies zurückzuführen.

2.3.3 Die Wärmebilanzierung in der Grenzschicht

Der in der vorliegenden Arbeit betrachtete Katalysator ist ein beheizbarer Platin-Draht bzw. eine Platin-Folie mit konstanter Temperatur. Der Katalysator kann als sehr dünne Wand oder unendlich dicke Wand angenommen werden, wobei unterschiedliche Wärmebilanzgleichungen aufgestellt werden müssen.

Für eine dünne Wand wird zuerst eine verallgemeinerte Bilanzierung durchgeführt. Wie in Abb. 2.3.3 skizziert ist, befindet sich eine dünne katalytisch aktive Wand im Ursprung, rechts davon befindet sich die Gasphase, links davon ist die Umgebung hinter dem Katalysator mit der Referenztemperatur T_0 . Der Katalysator besitzt eine Temperatur von T_w und die Gasphasentemperatur in der Grenzschicht ist durch T_{bou} bezeichnet. Betrachtet werden die beiden Kontrollvolumen Ω^+ und Ω^- , wobei das Kontrollvolumen Ω^- den gesamten Katalysator enthält und Ω^+ aus zwei Kontrollvolumen zusammensetzt: Ω_g^+ für das rechte Kontrollvolumen vom Brennstoffgemisch und Ω_u^+ für das linke Kontrollvolumen von der Umgebung. Es wird ein thermisches Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Gas in der Grenzschicht (d.h. $T_w = T_{bou}$) vorausgesetzt.

Die zeitliche Änderung der Energie im Kontrollvolumen $\Omega^+ + \Omega^-$ (mit $f = \rho_{cat} h_{cat} + \rho h$) kommt durch folgende Energietransportprozesse zustande: der Wärmestrom wegen

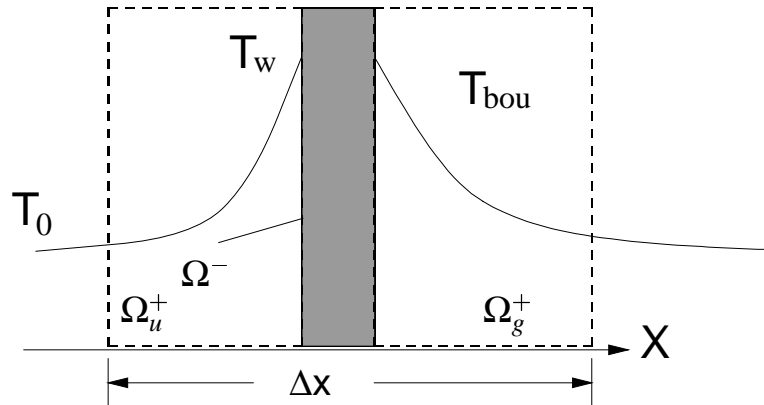


Abbildung 2.2: Skizze des Temperaturverlaufs für die Energiebilanz eines Katalysators. T_{bou} bezeichnet die Gastemperatur in der Grenzschicht, T_w = die Oberflächentemperatur und T_0 = die Referenztemperatur in der Gasphase hinter dem Katalysator.

Wärmeleitung, Diffusion und Konvektion ($\vec{\Phi}_{fg}^+ = \vec{j}_q + \rho \vec{u}h$), der Wärmeverlust ($\vec{\Phi}_{fu}^+ = \vec{j}_l$) an Halterung oder hinter dem Katalysator, die Fernwirkungen mit der thermischen Strahlung der Oberfläche (\vec{j}_{rad}) und externer Heizung (\dot{Q}_h). Dabei wird der Temperaturgradient (somit die Wärmeleitung) senkrecht zur Oberfläche vernachlässigt, da der Katalysator dünn und viel besser wärmeleitend als das Gas ist. Somit ergibt sich:

$$\int_{\Omega^-} \frac{\partial \rho_{cat} c_{p,cat} T}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} \frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} dV = - \int_{\partial \Omega_g^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial \Omega_g^+} \rho \vec{u} h \vec{n} dA - \int_{\partial \Omega_g^s} \vec{j}_{rad} \vec{n} dA + \dot{Q}_h - \int_{\partial \Omega_u^+} \vec{j}_l dA \quad (2.37)$$

Mit $\rho_{cat} c_{p,cat} \approx$ konstant und der Kontinuitätsgleichung sowie der Teilchenmassenerhaltungsgleichung (2.33) eingesetzt folgt

$$\int_{\Omega^-} \rho_{cat} c_{p,cat} \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV = \int_{\partial \Omega_g^+} \sum_i^{n_g} h_i \vec{j}_i \vec{n} dA - \int_{\partial \Omega_g^s} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA - \int_{\Omega_g^+} \sum_i^{n_g} h_i \dot{w}_i M_i dV - \int_{\partial \Omega_g^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial \Omega_g^s} \vec{j}_{rad} \vec{n} dA + \dot{Q}_h - \int_{\partial \Omega_u^+} \vec{j}_l dA \quad (2.38)$$

Führt man den Grenzübergang $\Delta x \rightarrow d_{cat}$ mit d_{cat} = Dicke des Katalysators durch,

dann folgt:

$$\int_{\Omega^-} \frac{\partial \rho_{cat} c_{p,cat} T}{\partial t} dV = \int_{\partial\Omega_g^+} \sum_i^{n_g} h_i \vec{j}_i dA - \int_{\partial\Omega^s} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA - \int_{\partial\Omega_g^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^s} \vec{j}_{rad} \vec{n} dA + \dot{Q}_h - \int_{\partial\Omega_{it}^+} \vec{j}_l dA \quad (2.39)$$

Die Differentialgleichung für die Oberflächentemperatur lautet dann:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{cat} c_{p,cat} d_{cat}} \left(\sum_i^{n_g} h_i \vec{j}_i \vec{n} - \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i - \vec{j}_q \vec{n} dA - \vec{j}_{rad} \vec{n} + \frac{\dot{Q}_h}{A_{cat}} - \vec{j}_l \right) \quad (2.40)$$

mit A_{cat} = der Querschnitt des Katalysators.

Für den katalytischen Zündprozeß (siehe Abschnitt 3.3) wird der Katalysator vom reaktiven Gemisch umgeben. Damit kann diese Konfiguration als rotationssymmetrisch angenommen werden. Deshalb wird hierfür in Skizze 2.3.3 nur der Katalysator und der rechte Teil berücksichtigt. Die unbekanntenen Wärmestromterme \vec{j}_{rad} , \dot{Q}_h und \vec{j}_l werden im folgenden modelliert.

Die Wärmestrahlung vom metallischen Festkörper wird nach dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz angenähert [64, 65]:

$$\vec{j}_{rad} = \sigma \epsilon (T^4 - T_{ref}^4) \vec{n} \quad (2.41)$$

mit σ = die Stefan-Boltzmann-Konstante in $[\text{W}/\text{m}^2\text{K}^4]$, ϵ = die Emissionszahl ($\epsilon < 1$) und T_{ref} = die Referenztemperatur.

Die Emissionszahl ϵ ist temperaturabhängig und wird in der vorliegenden Arbeit durch einen Polynomansatz berechnet [6]:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_1 (T - 300) + \epsilon_2 (T - 300)^2 \quad (2.42)$$

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

Der Energieverlust in der Halterung oder auf der Rückseiten des Festkörpers wird durch das Newton'sche Wärmeübergangsgesetz beschrieben:

$$\vec{j}_l = \alpha (T_w - T_g)^\kappa \quad (2.43)$$

Hierbei ist α der Wärmeübergangskoeffizient und T_g die Temperatur in der Umgebung, für die Simulation der katalytischen Zündung werden die Parameter α und κ aus den experimentell ermittelten Werten eingesetzt.

Die elektrische Heizung für den Platindraht ergibt sich aus

$$\dot{Q}_h = RI^2. \quad (2.44)$$

Der elektrische Widerstand ist temperaturabhängig und wird durch den Polynomansatz

$$R = \frac{l}{A}\rho_{el} = \frac{l}{A}\rho_{el}^0(1 + \alpha_{el}(T - T_0) + \beta_{el}(T - T_0)^2) \quad (2.45)$$

beschrieben. Hierbei ist l die Länge des Festkörpers, A der Querschnitt, ρ_{el} der spezifische elektrische Widerstand bei Temperatur T_0 , α_{el} und β_{el} sind temperaturabhängige Koeffizienten.

Für katalytische Verbrennungsprozesse (s. Abschnitt 3.2) wird oft konstante Oberflächentemperatur angenommen, deshalb wird für die Simulation eine einfache Dirichlet-Randbedingung verwendet:

$$T_{bou} = T_w \quad (2.46)$$

2.4 Modellierung und numerische Simulation heterogener Reaktionssysteme

2.4.1 Eindimensionale Reaktionssysteme

Die vorher behandelten Katalysatoren wie Platin-Draht und Platin-Folie werden in der vorliegenden Arbeit mit zwei Konfigurationen in eindimensionaler Geometrie für die Simulation heterogener Prozesse verwendet: Zum einen die Staupunkt-Konfiguration und zum anderen der katalytische Draht. In den folgenden Abschnitten werden die beiden Konfigurationen vorgestellt und modelliert.

2.4.2 Modellierung der Reaktion an einem katalytisch aktiven Draht

Für die Simulation der katalytischen Zündungsprozesse werden die katalytischen Reaktionen in einem zylinderförmigen Reaktor betrachtet, in dem sich ein katalytisch aktiver Draht in der Zylinderachse befindet und von einem ruhenden homogenen vorgemischtem reaktiven Gas umgeben wird, siehe Abb. 2.3. Der katalytische Draht wird elektrisch beheizt und dient als Wärmequelle („Zündstarthilfe“). Der Zylinder wird als unendlich lang angenommen. Aufgrund der Rotations- und Translationssymmetrie ist das Modell des unendlichen Zylinders ein 1-dimensionales System. Die unabhängigen Variablen sind die Zeit t und der Abstand von der Zylinderachse r .

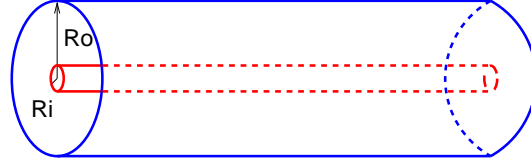


Abbildung 2.3: Geometrie eines unendlichen Zylinders.

Bei der Aufstellung der Erhaltungsgleichungen in Zylinder-Koordinaten werden die Gleichungen in Lagrange-Koordinaten transformiert, wobei die Konvektionsterme aus den Erhaltungsgleichungen eliminiert werden können. Bei der *Lagrange*-Transformation wird eine Funktion, die von der Zeit t und dem Abstand r abhängt, durch die Zeit t und φ dargestellt, wobei φ als *Lagrange-Koordinate* bezeichnet wird:

$$\varphi(r,t) = \int_{R_i}^r \rho(r,t) r dr \quad (2.47)$$

Aufgrund des Stefanstroms an der Grenzfläche wird die Transformationsgleichung mit modifizierter Lagrange-Koordinate beschrieben durch [66]

$$\frac{\partial r}{\partial \varphi} = \frac{1}{\rho r} \quad (2.48)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)_r = -\rho \left(v + \frac{Z}{\rho r} \right). \quad (2.49)$$

Die Variable Z ist eingeführt, um den Stefanstrom an der Oberfläche zu berücksichtigen. Z ist zeitabhängig und ist gegeben durch

$$Z = -\rho \bar{u} r \quad (2.50)$$

Damit werden die 1-dimensionalen Erhaltungsgleichungen für $Ma \ll 1$ in

$$\frac{\partial r}{\partial \varphi} = \frac{1}{\rho r} \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial p}{\partial \varphi} = 0 \quad (2.52)$$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\rho r^2 \left[\rho D_{i,M} \frac{w_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \varphi} + \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right] \right) + \frac{\dot{w}_i M_i}{\rho} - Z \frac{\partial w_i}{\partial \varphi} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial p}{\partial t} + Z \frac{\partial T}{\partial \varphi} + \frac{1}{c_p} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\rho r^2 \lambda \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) - \frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{n_g} \dot{w}_i h_i M_i \\ & + \frac{r}{c_p} \sum_{i=1}^{n_g} \rho r \left(\rho D_{i,M} \frac{w_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \varphi} + \frac{D_i^T}{T} \right) c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial \varphi} + \frac{\dot{q}}{\rho c_p} \end{aligned} \quad (2.54)$$

überführt [66].

Die Dichte wird über das ideale Gasgesetz berechnet, die abhängigen Variablen sind somit r , p , w_i und T . Die Randbedingungen können wie folgt für die Simulationen spezifiziert werden:

- Am inneren Rand ($\varphi = 0$) gilt: $r = r_i$, $\frac{\partial p}{\partial \varphi} = 0$, w_i und T werden aus Gl. (2.34) und (2.40) für die Grenzschicht ermittelt.
- Am äußeren Rand ($\varphi = \varphi_o$) gilt: $r = r_o$, $\frac{\partial p}{\partial \varphi} = 0$, $\frac{\partial w_i}{\partial \varphi} = 0$ und $\frac{\partial T}{\partial \varphi} = 0$.

Wenn der äußere Rand weit vom katalytischen Draht entfernt ist, dann hat dieser keinen Einfluß mehr. Dort verschwinden die Gradienten abhängiger Variablen. Je nach Problemstellung (z.B. bei offenem System) können statt den *von Neumann*-Randbedingungen für die Variablen p , w_i und T am äußeren Rand (Gradienten gleich Null) auch die *Diriclet*-Randbedingungen (vorgegebene Werte, die sich die abhängigen Variablen in unendlicher Entfernung annehmen) verwendet werden.

2.4.3 Modellierung reaktiver Strömung in der Staupunkt-Konfiguration

Die vorgemischte laminare Flamme in einer Staupunktströmung stellt ein wichtiges Werkzeug für die Untersuchung von chemischen Reaktionen in Verbrennungsprozessen dar. Die Staupunkt-Konfiguration ist genau so gut für die Untersuchung heterogener Prozesse geeignet, nicht zuletzt auch deswegen, da viele Experimente und industrielle Anwendungen auf solche Konfigurationen vereinfacht werden können.

Die Staupunktströmung für die Untersuchung der heterogenen Oberflächenprozesse ist in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Hierbei strömt ein vorgemischtes Gasgemisch aus einer Entfernung L mit einer Anfangsgeschwindigkeit v_o gegen eine katalytisch reaktive Oberfläche, so daß nahe an der Oberfläche ein Staupunkt (für ebene Geometrie Staulinie) gebildet wird.

Diese Arbeit konzentriert sich nur auf die reaktive Strömung entlang der Symmetrieachse. Die Dichte, die Temperatur, die Zusammensetzung und die Geschwindigkeit sind in diesem Fall unabhängig von der Tangentialrichtung, die unabhängigen Variablen sind die Zeit t und der Abstand z zur Oberfläche, die abhängigen Variablen sind die Dichte ρ , der Impuls mv , die Temperatur T und die Teichenmassenbrüche w_i . Somit kann das System durch ein eindimensionales Modell beschrieben werden [67, 7].

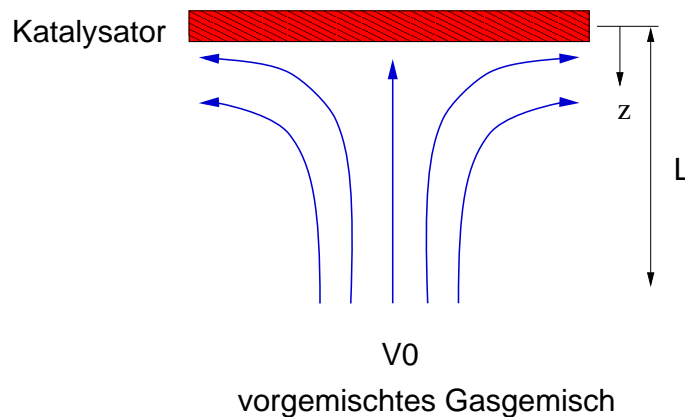


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Staupunktströmung.

Das Randwertproblem wird unter Berücksichtigung von Diffusion, Konvektion und heterogener Reaktion an der Wand gelöst.

Zur Beschreibung des Strömungsfeldes in Staupunktconfiguration eignen sich die umgeschriebenen Erhaltungsgleichungen mit Zwei-Parameter-Formulierung von Kee et al. [9], wobei das ursprünglich zweidimensionale Problem durch Einführung zweier Parameter auf ein eindimensionales Problem reduziert werden kann. Dieses Modell wurde für stationäre reaktive Strömung entwickelt und kann verschiedene Experimente in Gegenstromanordnung gut simulieren. In der vorliegenden Arbeit ist jedoch die Untersuchung instationären Verhaltens an der katalytisch aktiven Oberfläche von Interesse, daher wird für die numerische Simulation das Modell von Stahl [67] verwendet, bei welchem das Zwei-Parameter-Modell von Kee auf instationäre reaktive Strömung erweitert wird.

Die zwei Parameter sind der tangentielle Druckgradient $\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r}$, der auch hier konstant bleibt und die Divergenz der Geschwindigkeit am Brennerauslaß $\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)_e$.

Dadurch ergibt sich ein 1-dimensionales Gleichungssystem [67]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -2\rho G - \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\frac{J}{\rho} - G^2 + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial G}{\partial z} \right) - v_z \frac{\partial G}{\partial z} \quad (2.56)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{4}{3\rho} \frac{\partial}{\partial z} (\mu G) + \frac{2\mu}{\rho} \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{4}{3\rho} \left(\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) - v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{1}{\rho c_p} \sum_i c_{p,i} j_{i,z} \frac{\partial T}{\partial z} \\ & - \frac{1}{\rho c_p} \sum_i h_i \dot{w}_i M_i \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} (j_{i,z}) + \frac{\dot{w}_i M_i}{\rho} - v_z \frac{\partial w_i}{\partial z} \quad (2.59)$$

$$\rho = \frac{P\bar{M}}{RT} \quad (2.60)$$

$$J = \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (2.61)$$

$$j_{i,z} = - \left(\rho D_i^D \frac{w_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) = - \left(\rho D_{M,i} \frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2.62)$$

Hierbei ist G der tangentielle Geschwindigkeitsgradient, v_z ist die Geschwindigkeitskomponente in z -Richtung und J ist der tangentielle Druckgradient. J ist überall konstant im betrachteten Strömungsfeld und daher ein Eigenwert des Systems [9, 8, 68].

Das Gleichungssystem wird durch Angabe geeigneter Randbedingungen vervollständigt und somit lösbar. Die Randbedingungen hängen von dem betrachteten Problem ab. Obwohl Gleichung (2.55) eine Gleichung erster Ordnung ist, werden die Randbedingungen für alle abhängigen Variablen an beiden Rändern spezifiziert, und daraus ergibt sich J als Eigenwert des Systems:

- Am Einströmrand $\varphi = \varphi_0$ (entspr. $z = L$): $\frac{\partial p}{\partial \varphi} = 0$, $\frac{\partial T}{\partial \varphi} = 0$, $\frac{\partial w_i}{\partial \varphi} = 0$, $\frac{\partial r}{\partial \varphi} = \frac{1}{\rho}$.
- Auf der Oberfläche $\varphi = 0$: Die Temperatur und Speziesmassenbrüche werden aus Gl. (2.46) und (2.34) ermittelt, $p = p_0$.

2.4.4 Numerische Lösungsverfahren

In dieser Arbeit kommt das Verfahren der finiten Differenzen für die räumliche Diskretisierung [20] zur Anwendung. Die zeitliche Integration des resultierenden Systems aus

algebraischen Gleichungen und gewöhnlichen Differentialgleichungen mit Hilfe des impliziten Extrapolationsverfahrens LIMEX [10, 11]. Dieses Verfahren eignet sich gut für das aus der Ortsdiskretisierung resultierende steife Differentialgleichungssystem.

Zur Simulation wird das Fortran Programm INSFLA [69] verwendet, das die Berechnung 1-dimensionale laminarer instationärer reaktiver Strömungen erlaubt. Das Programm erlaubt eine automatische Gitteranpassung, die im Bereich hoher Gradienten und Krümmungen der abhängigen Variablen wie z. B. in der Flammenfront die Stützpunkte verdichtet, somit kann die Stabilität und die Genauigkeit des Differenzenverfahrens gewährleistet werden.

Um heterogene Reaktionssysteme simulieren und analysieren zu können, werden Erweiterungen in INSFLA eingebaut, so daß das Program die Staupunktströmung mit katalytischer Oberfläche behandeln und die Oberflächenprozesse simulieren kann. Für die Oberflächenprozesse berechnet das Programm die Oberflächenreaktionsrate und liefert die instationären Lösungen von der Oberflächentemperatur und den Bedeckungsgraden. Außerdem werden die analytischen Werkzeuge für die Oberflächenprozesse wie Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren, Zeitskalenanalyse und Identifikation von schnellen chemischen Prozessen ähnlich wie für die Gasphase [70] im Programm integriert. Auf diese wird in den nächsten Kapiteln ausführlich eingegangen.

Kapitel 3

Modellierung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse

3.1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wurde die Dynamik der chemischen Gasphasenreaktionen in Verbrennungsprozessen durch intensive experimentelle Arbeiten und numerische Simulationen untersucht. Mittlerweile werden laminare reaktive Strömungen sehr gut verstanden, und auch turbulente reaktive Strömungen werden durch Modellansätze schon oft hinreichend genau beschrieben. Mit zunehmender Bedeutung in technischen Verbrennungssystemen sind die heterogenen Oberflächenprozesse vermehrt Forschungsobjekt geworden. In praktischen Anwendungen wie z.B. der Schadstoffreduzierung in der Abgasnachbehandlung, der Diamantherstellung durch Abscheidung auf der Oberfläche (CVD-Verfahren, CVD steht für Chemical Vapor Deposition) [71, 72, 73, 74, 75, 76] und der Synthesegas-Herstellung durch partielle Oxidation von Methan-Luft-Gemisch mit Platin als Katalysator [77, 78, 79, 80] ist vor allem die Dynamik des heterogenen Reaktionssystems von großem Interesse. Damit kann die Selektivität solcher Oberflächenprozesse, die aus unterschiedlich schnell ablaufenden Oberflächenreaktionen resultiert, besser verstanden werden. Mittels geeigneter Reaktionsmodelle (detaillierte Reaktionsmechanismen) kann die Dynamik heterogener reaktiver Prozesse numerisch untersucht werden.

In diesem Kapitel werden zwei heterogene Reaktionssysteme modelliert: Zum einen ein katalytischer Zündprozeß vom Knallgas an einem Platin-Draht und zum anderen ein katalytischer Verbrennungsprozeß eines Methan-Luft-Gemisches in Staupunktströmung auf einer Platin-Folie. Durch Vergleich der numerischen Lösung mit experimentell ermittelten Daten wird das Simulationsprogramm verifiziert.

3.2 Simulation des katalytischen Verbrennungsprozesses in Staupunktströmung

Das erste Beispiel zeigt die Simulation eines katalytischen Verbrennungsprozesses, wobei ein vorgemischtes Methan-Luft-Gemisch laminar gegen eine katalytisch aktive Platinfoolie strömt, wie in Abb. 3.1 dargestellt ist. Dieser Vorgang kann durch eine Staupunkt-Konfiguration angenähert werden. Die Staupunkt-Konfiguration wurde für die laminare Flamme bzgl. Lösung des Randwertproblems von Evans, Greif [8] und Kee et al. [9] ausführlich beschrieben und im Kapitel 2 vorgestellt.

Die 1-D Formulierung der Erhaltungsgleichungen vereinfacht die numerische Implementierung erheblich und erlaubt die Anwendung von detaillierten Reaktionsmechanismen und Transportmodellen.

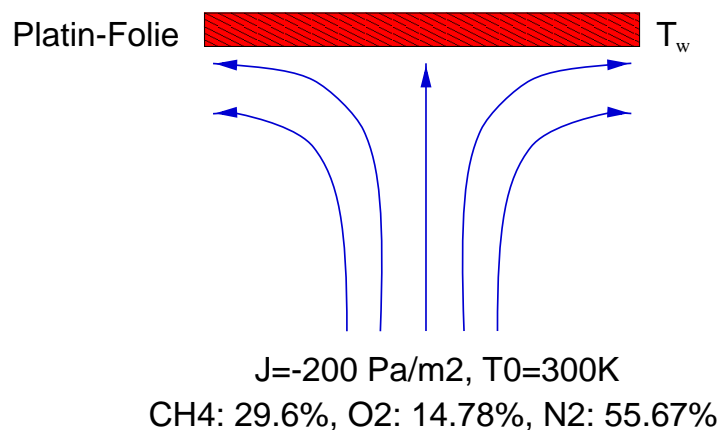


Abbildung 3.1: Skizze des katalytischen Verbrennungsprozesses eines CH_4 -Luft-Gemisches zugeströmt auf eine Pt-Folie.

Die in dieser Beispielrechnung verwendeten Anfangs- und Randbedingungen sind wie folgt gewählt: Ein vorgemischtes Methan-Luft-Gemisch mit einer Zusammensetzung von 29.6% CH_4 in der Luft (O_2 : 14.78 % und N_2 : 55.67 %). Dies kann als „stöchiometrisch“ für die partielle Oxidation von CH_4 zu Synthesegas betrachtet werden. Das Gemisch strömt aus einem Abstand von 0.05 m mit einer Streckung von $J = -(1/r)(\partial p/\partial r) = -2 \cdot 10^2 \text{ Pa/m}^2$ bei Raumtemperatur von 300 K gegen eine heiße Pt-Oberfläche, wobei die Pt-Oberfläche anfänglich unbedeckt ist. Um das kinetische Verhalten an der Oberfläche zu verdeutlichen, wurden hier zum Vergleich zwei Oberflächentemperaturen T_w von 1200 K und 960 K gewählt. Es wurden der Druck $p = 1 \text{ bar}$, die Lewis-Zahl $Le = 1$ und gleiche Diffusionskoeffizienten für alle Gasspezies angenommen.

Für die Oberflächenreaktionen wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus für Methan-Luft-Gemische auf Pt verwendet [6, 29], der 26 Elementarreaktionen und 11 Oberflächenspezies enthält (H(s), O(s), Pt(s), OH(s), H₂O(s), C(s), CH(s), CH₂(s), CH₃(s), CO(s), CO₂(s)). Der Mechanismus wird auch in Anhang B.4 aufgeführt. Die Gasphasenreaktionen wurden mit einem detaillierten Methan-Reaktionsmechanismus (s. Anhang B.2) modelliert (34 Gasphasenspezies und 287 Elementarreaktionen) [4].

Die Annahme der Lewis-Zahl $Le = 1$ vereinfacht die Analyse. In Rechnungen ohne dieser Annahme hat sich herausgestellt, daß die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit einem detaillierten Transportmodell und den mit $Le = 1$ für die Staupunkt-Strömung unter den gegebenen Randbedingungen vernachlässigt werden können. Somit ist in dem hier diskutierten Parameterbereich die erhöhte Genauigkeit eines detaillierten Transportmodell nicht erforderlich. Mit fixierten Transportkoeffizienten (d.h. vereinfachten Transportvorgängen) kann man sich deshalb auf die Analyse über die Kinetik konzentrieren.

Die Oberflächentemperatur wurde konstant auf den Werten 1200 K bzw. 960 K gehalten, so daß das Systemverhalten bei definierten Rahmenbedingungen besser verglichen werden kann.

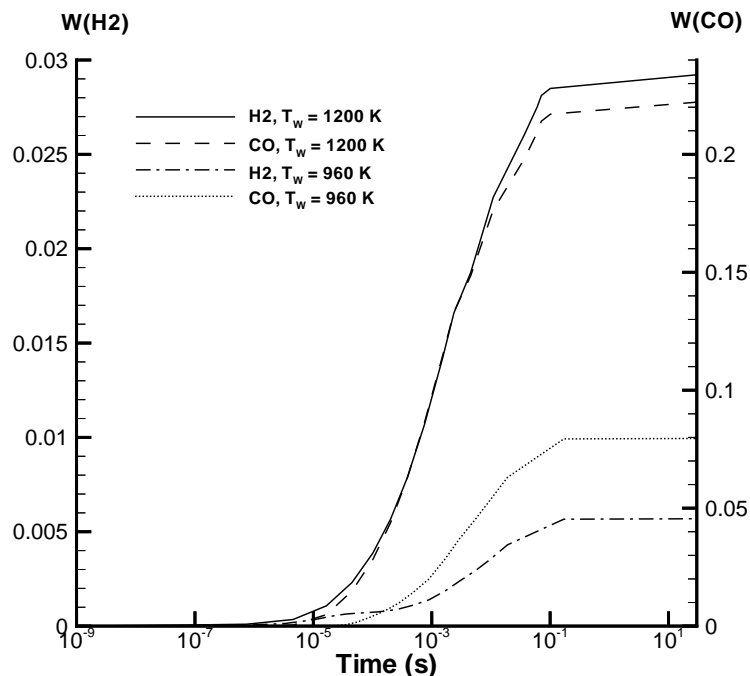


Abbildung 3.2: Instationäre CO- und H₂-Produktion an der Grenzflächen aus Simulation katalytischer CH₄-Oxidation auf einer Pt-Oberfläche bei jeweils $T_w = 1200$ K und $T_w = 960$ K.

Abbildung 3.2 zeigt die zeitliche Entwicklung der Hauptprodukte H_2 und CO an der Grenzfläche bei den zwei verschiedenen Oberflächentemperaturen. Es zeigt sich, daß in beiden Fällen eine Zündung nach einer kurzen Induktionszeit hervorgerufen wird, die durch einen Anstieg der Produktkonzentrationen von CO und H_2 gekennzeichnet ist. Die Induktionszeit liegt in der Größenordnung von 10^{-5} s, sie ist bei $T_w = 1200$ K kürzer als bei $T_w = 960$ K. Betrachtet man den Verlauf von CO , ist der Zeitpunkt des Beginns der CO -Bildung bei $T_w = 1200$ K ungefähr 10-fach kürzer als der bei $T_w = 960$ K. Die Begründung liegt der Oberflächenchemie zu Grunde: Die Pt-Oberfläche wird am Anfang hauptsächlich von $O(s)$ -Atomen belegt, erst über einer kritischen Temperatur fangen die adsorbierten O -Atome an, wieder in die Gasphase zu desorbieren. Erst dann ermöglichen die freigesetzten Oberflächenplätze die dissoziative Adsorption von CH_4 [5].

Die $H(s)$ -Atome können über eine Energiebarriere von 67.4 kJ/mol wieder desorbieren. Das andere Dissoziationsprodukt $C(s)$ reagiert mit umgebendem $O(s)$ zu $CO(s)$, die zugehörige Aktivierungsenergie beträgt 62.8 kJ/mol und ist vergleichbar mit der für die $H(s)$ -Desorption benötigten Energie, so treten die $CO(s)$ -Bildung und die H_2 -Desorption in der Gasphase zeitlich fast gleich auf. Da die Aktivierungsenergie für $CO(s)$ -Desorption doppel so groß wie die für die $H(s)$ -Desorption ist, verläuft die $CO(s)$ -Desorption viel träger als für $H(s)$.

Das heterogene System verhält sich bis 10^{-1} s noch instationär, erreicht danach aber langsam den stationären Zustand. Hierbei befinden sich die Oberflächen- und Gasphasenreaktionen bzw. Konvektion und molekularer Transport im Gleichgewicht. Das CH_4 -Luft-Gemisch wird hauptsächlich zu Synthesegas CO und H_2 umgesetzt. Zu bemerken ist, daß eine Erhöhung der Oberflächentemperatur um 240 K einen Konzentrationsanstieg (Massenbruch) von CO und H_2 um jeweils die Faktoren 3 bzw. 5 bewirken kann.

Wegen der relativ vollständigen Umwandlung von CH_4 zu CO und H_2 stellt diese katalytische partielle Oxidation einen interessanten Prozeß für die Herstellung von Synthesegas in der chemischen Verfahrenstechnik dar [78].

3.3 Simulation der katalytischen Zündung von H_2 an einem Platindraht

Im letzten Abschnitt wurde die Gasphasendynamik an der Oberfläche anhand zweier Gasphasenspezies CO und H_2 betrachtet. In der Grenzschicht laufen verschiedene physikalische und chemische Prozesse wie Oberflächenreaktionen, Konvektion (wie Stefanstrom)

und molekularer Transport ab. Die Oberflächenreaktionen sind Adsorption- und Desorptionsprozesse, an denen die Gasphasenspezies beteiligt sind. Sie bestimmen die Chemie an der Grenzfläche. Die Adsorption- und Desorptionsprozesse sind nur ein Teil der gesamten Oberflächenreaktionen. Für die Oberflächenreaktionen werden weitere Untersuchungen benötigt, um Kenntnisse über ihre Dynamik zu gewinnen.

3.3.1 Beschreibung der experimentellen Ergebnisse

In der Literatur existiert eine experimentelle Arbeit von Rinnemo et al. [12], die sich mit der Untersuchung des katalytischen Wasserstoffzündverhaltens auf Platin befaßt. Anhand der experimentellen Daten kann der Programmecode durch Vergleich mit den numerischen Simulationsergebnissen validiert werden und ermöglicht zugleich einen Einblick in das Systemverhalten der Oberflächenprozesse.

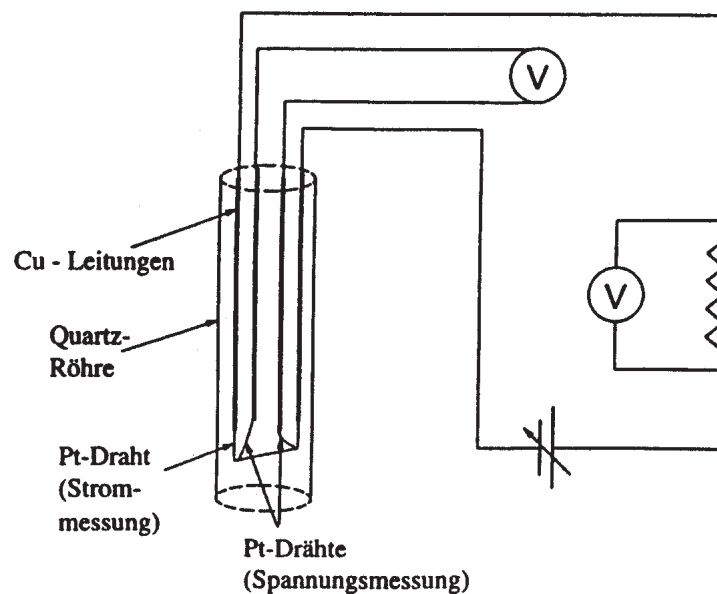


Abbildung 3.3: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung katalytischer H_2 -Oxidation an einem Pt-Draht nach Rinnemo.

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.3 skizziert und wird hier kurz zusammengefaßt: Ein mit Stickstoff verdünntes H_2 -Luft-Gemisch strömt sehr langsam durch ein Rohr, in dem ein elektrisch beheizter Platindraht quer zur Strömungsrichtung angebracht ist. Der Platindraht hat einen Durchmesser von 0.13 mm, die Drahttemperatur wird über Strom- und Spannungsmessungen bestimmt.

Folgende Annahmen und Vereinfachungen werden getroffen, um den Zündvorgang

simulieren zu können: Bei dem dünnen Durchmesser von 0.13 mm kann man davon ausgehen, daß der Temperaturgradient entlang des Drahtes vernachlässigbar ist. Interessiert man sich nicht für die Randeffekte, dann kann ein vereinfachtes 1-dimensionales Modell (in Zylinder-Geometrie, siehe Abb. 2.3) verwendet werden.

3.3.2 Simulation des katalytischen Zündprozesses

Für die Simulation werden die experimentellen Daten übernommen: Das Gemisch setzt sich aus 3% H₂, 3% O₂ und 94% N₂ zusammen. Der Innenradius beträgt $r_i = 6.65 \cdot 10^{-5} m$, der Außenradius $r_o = 10^{-3} m$, die Anfangstemperatur $T = 300 K$ und die elektrische Heizung W beträgt $3 \cdot 10^3 W/m^2$.

Für die Modellierung der Oberflächenreaktionen wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus für Wasserstoff-Sauerstoff auf Platin verwendet. Dieser wurde von Deutschmann aus den Daten von Hellsing et al. [81] und Hsu [82] zusammengestellt [5]. Er erhält 16 Elementarreaktionen und 5 Oberflächenspezies, nämlich H(s), O(s), Pt(s), OH(s), H₂O(s).

Zur Modellierung der chemischen Reaktionen in der Gasphase wurde der detaillierte Knallgas-Mechanismus aus 9 Gasphasenspezies und 38 Elementarreaktionen verwendet [30, 31] (Die Gasphasen- und Oberflächenreaktionsmechanismen sind in Anhang B.1 und B.3 aufgelistet.)

Die Oberflächentemperatur wird durch die Differentialgleichung (2.40) beschrieben und wird simultan mit den Erhaltungsgleichungen gelöst.

Abbildung 3.4 zeigt die Simulationsergebnisse. Verfolgt man den Zeitverlauf der Oberflächentemperatur, sieht man zuerst eine Aufheizphase von 300K bis ca. 370K, danach steigt die Oberflächentemperatur innerhalb sehr kurzer Zeit drastisch an, was auf eine Zündung hindeutet. Nach der Zündung kühlt sich die Oberflächentemperatur wieder langsam ab.

Nun sollen die Oberflächenreaktionen während dieses katalytischen Zündprozesses betrachtet werden. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist, wird die Oberfläche zuerst von Wasserstoffatomen H(s) bedeckt, da Wasserstoff einen wesentlich größeren Haftkoeffizient als Sauerstoff besitzt. Die wenig adsorbierten Sauerstoffatome O(s) reagieren sofort mit den umgebenden Wasserstoffatomen zu OH(s)-Radikalen, da die Aktivierungsenergie klein ist. Die OH(s)-Radikale reagieren aufgrund hoher H(s)-Konzentration schnell zu Wasser H₂O(s), das dann desorbiert (relativ langsam wegen großer Aktivierungsenergie für die H₂O(s)-Desorption). Deshalb sind die O(s)-Atome und OH(s)-Radikale in

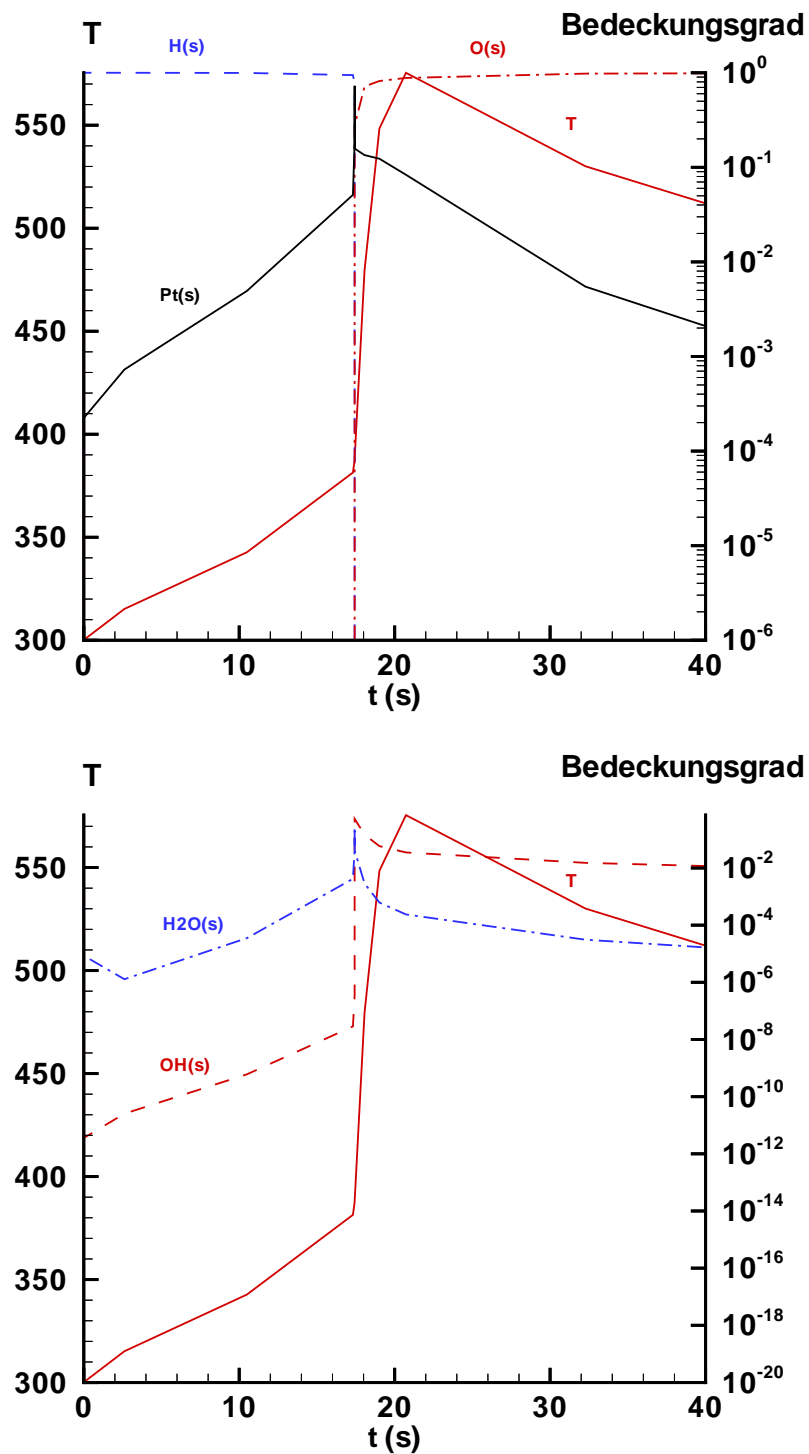


Abbildung 3.4: Verlauf der Oberflächentemperatur, Bedeckungsgrade von Pt(s), O(s), H(s), OH(s) und H₂O(s) als Funktion der Zeit aus Simulation katalytischer Zündung eines Knallgassystems.

dieser Phase nur Zwischenprodukte, da sie nach der Bildung sofort wieder abgebaut werden und nicht in nennenswerte Konzentration vorhanden sind (vgl. Abb. 3.4). Mit der Desorption von $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ werden nun wieder Oberflächenplätze freigesetzt. Da die Gesamtheit der ablaufenden Oberflächenreaktionen exotherm ist, wird die Obelflächentemperatur größer, und mit zunehmender Oberflächentemperatur tendiert $\text{H}(\text{s})$ zu desorbieren. All diese Vorgänge stehen zu Gunsten der Sauerstoffadsorption und der Prozeß beschleunigt sich von selbst, bis das heterogene System zündet.

Da hier ein mageres Gemisch vorliegt, bekommt die katalytische Oberfläche immer weniger Wasserstoff nachgeliefert, der von der Gasphase an die Oberfläche heran diffundiert, bis der Wasserstoff in der Gasphase vollständig verbraucht ist. Die Oberfläche wird unterdessen zunehmend mit in Überschuß vorhandenem Sauerstoff bedeckt. Aufgrund der abgelaufenen Oxidation wird keine Reaktionswärme mehr freigesetzt, zusammen mit der Kühlung an den Wänden des Reaktionsgefäßes nimmt die Oberflächentemperatur ab.

Die numerisch berechnete Zündtemperatur von $T_{ig} = 370\text{ K}$ und Zündzeit von $t_{ig} = 19\text{ s}$ stimmen mit den experimentellen Werten von $T_{ig} = 385\text{ K}$ und $t_{ig} = 18.8\text{ s}$ gut überein.

Die beiden behandelten Simulationen dienen hauptsächlich zur Verifikation des Programms. Eine detaillierte numerische Untersuchung des heterogenen Zündprozesses vom Knallgas kann in [5] nachgelesen werden.

Kapitel 4

Dynamik von Oberflächen- und Gasphasenprozessen

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Dynamik katalytischer Oberflächenprozesse anhand des im letzten Kapitel vorgestellten Beispiels vom Methan analysiert und veranschaulicht. Im folgenden Abschnitt wird die Dynamik der Oberflächenprozesse anders diskutiert als bisher. Anstatt den Konzentrationsverlauf der Oberflächenspezies in Abhängigkeit von der Zeit zu betrachten, wird nun das Verhalten von einer Oberflächenspezies gegenüber anderen gezeigt, um mögliche Korrelationen zwischen den Oberflächenspezies zu finden. Anschließend wird die Kopplung der Oberflächenprozesse mit der Gasphase untersucht. Die Simulationsergebnisse für die Gasphase werden extra diskutiert.

4.2 Einige grundlegende Definitionen

Es sollen zuerst einige Begriffe erklärt werden, die für die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse im nächsten Abschnitt und auch später für die ILDM-Analyse benötigt werden. Diese Begriffe werden schon für die Gasphase definiert, können aber auch auf die Oberfläche übertragen werden.

Der Zustand eines chemisch reaktiven Gemisches ist durch seine Geschwindigkeit, die Dichte, die Enthalpie und die lokale chemische Zusammensetzung bestimmt. Da man sich zunächst nur für die chemische Dynamik interessiert, wird die Geschwindigkeit nicht im Detail betrachtet und es erfolgt eine Beschränkung auf den thermochemischen Zustandsraum. Die Größen wie der Druck, die spezifische Enthalpie und die chemische Zusammensetzung (z.B. Massen- oder Molenbrüche, spezifische Molzahlen $\phi_i = w_i/M_i$) werden

44 KAPITEL 4. DYNAMIK VON OBERFLÄCHEN- UND GASPHASENPROZESSEN

in der Arbeit als *Zustandsvariablen* bezeichnet und spannen den $(n_g + 2)$ -dimensionalen *Zustandsraum* auf. Abhängig von dem System, ob es adiabat, isotherm, isobar oder isochor ist, kann statt der spezifischen Enthalpie und dem Druck die Temperatur und die Dichte als Zustandsvariablen gewählt werden und gegebenenfalls konstant gehalten werden. Die Dynamik eines chemischen Reaktionssystems ist dann allein durch die Spezieszusammensetzung $\phi = (\phi_1, \dots, \phi_{n_g})$ bestimmt und kann im n_g -dimensionalen *Mischungsraum* dargestellt werden, der durch Vektor den ϕ charakterisiert wird. Beschränkt sich das chemische System nur auf Gasphasenreaktionen und werden Transportprozesse, die die Elementzusammensetzung verändern können, vernachlässigt, dann bleibt die Elementzusammensetzung erhalten und damit beschränkt sich die Dynamik auf den $n_r = (n_g - n_e)$ -dimensionalen *Reaktionsraum* mit n_e die Anzahl der Elemente des Systems. Im Fall eines Oberflächenprozesses kann das Gasphasensystem in der Grenzschicht nicht mehr als geschlossen betrachtet werden, und die Elementzusammensetzung in der Gasphase ist keine Erhaltungsgröße mehr.

Der Zustand eines Oberflächenreaktionssystems ist durch die Oberflächentemperatur und die Oberflächenspezieskonzentrationen (Bedeckungsgrade $\eta = (\eta_1, \dots, \eta_{n_s})^T$) bestimmt, da in der Arbeit die Oberflächentemperatur stets als konstant gehalten wird, beschränkt sich der *Zustandsraum* für das Oberflächenreaktionssystem auf einen Raum, der von n_s Oberflächenspezieskonzentrationen aufgespannt wird.

Die Lösung der Erhaltungsgleichungen stellt eine Trajektorie im Zustandsraum dar. Als Trajektorie bezeichnet man den Verlauf der Zustandsvariablen im Zustandsraum. Für homogene Reaktionssysteme, bei den keine räumliche Schwankung auftritt und daher sämtliche Transportprozesse verschwinden, entspricht eine chemische Reaktion demnach der Bewegung entlang einer Trajektorie, wobei die Dynamik durch Geschwindigkeitsgesetze chemischer Reaktionen bestimmt wird, welches allein eine Funktion von Zustandsvariablen wie lokalen Spezieskonzentrationen und der Temperatur ist. Treten Transportprozesse auf, wird die Trajektorie auch von diesen beeinflusst. Über ihre Auswirkungen werden später in Kap. 6 diskutiert. Die Betrachtung chemischer Reaktionen als Trajektorien im Zustandsraum bietet zahlreiche Vorteile bei der Analyse des Reaktionssystems. Dadurch kann man oft besseren Einblick in die Dynamik des Reaktionssystems erhalten. Dies wird durch die in nächsten Abschnitt behandelten Beispiele verdeutlicht.

4.3 Dynamik der katalytischen Oxidation eines Methan-Luft-Gemisches an einer Platinfolie

Zur Untersuchung der Dynamik der katalytischen CH₄-Oxidation auf einer Pt-Oberfläche wurden zahlreiche Simulationen durchgeführt. Diese Beispielrechnungen sollen auch später für die Zeitskalenanalyse und die ILDM-Untersuchungen verwendet werden, bei denen definierte Rahmenbedingungen wie Druck, Temperatur und elementare Zusammensetzung festgelegt werden sollen.

Dabei wurde die Staupunktströmung aus dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Beispiel mit einer Zusammensetzung von 29.6% CH₄ in der Luft verwendet. Um den Einfluß der Strömung zu untersuchen, wurde die Streckung variiert. Der Eigenwert des Systems, der Druckgradient J , dient als Maß für die Streckung und wurde von -10Pa/m^2 bis $-5 \cdot 10^5\text{Pa/m}^2$ verändert, die Werte entsprechen einer Eintrittsgeschwindigkeit v_0 von 0.14 m/s bis 35.1 m/s. Die Oberflächentemperatur wurde als $T_w = 960\text{K}$ gewählt und konstant gehalten. Die Oberfläche war am Anfang unbedeckt, d.h. $\eta_{Pt}(t=0) = 1.0$. Außerdem wurde eine kleine, nicht störende Anfangskonzentration von $\eta_O(t=0) = \eta_H(t=0) = 10^{-8}$ angenommen. Die Simulationen wurden bis zu einer Reaktionszeit von 30 s durchgeführt.

Die Dynamik der Oberflächenprozesse wird von nun an in Zustandsdiagrammen dargestellt und somit wird das Systemverhalten im Zustandsraum untersucht. Da eine vollständige Darstellung des Zustandsraums wegen der hohen Dimension (für das Beispielsystem ist die Dimension für die Oberflächenreaktionen gleich 11) nicht möglich ist, werden im folgenden als Ergebnisse jeweils Projektionen von Trajektorien in zweidimensionale Ebenen gezeigt.

In Abb. 4.1 sind die Projektionen der Trajektorien in CH₃(s)-CH₂(s)-, CH₃(s)-CH(s)- und CH₂(s)-CH(s)-Zustandsdiagrammen dargestellt. Die verschiedenen Symbole kennzeichnen Simulationen mit unterschiedlicher Streckung. Die glatte Trajektorie wird durch eine Menge von Punkten wiedergegeben. Ein Punkt im Zustandsraum repräsentiert ein Zwischenergebnis bei der numerischen Lösung. Die Projektionen in CH₃(s)-CH₂(s)-, CH₃(s)-CH(s)- und CH₂(s)-CH(s)-Ebenen zeigen ein einfaches und gleiches Verhalten, sie liegen all auf einer Gerade. Zu beachten ist, daß die Punkte sich trotz der unterschiedlichen Anfangsbedingungen auf eine Gerade befinden.

Es ist zu erkennen, daß jede der 3 Oberflächenspezies eindeutig eine Funktion der beiden anderen Spezies ist. Der Grund besteht darin, daß die assoziative CH₄-Adsorption

46 KAPITEL 4. DYNAMIK VON OBERFLÄCHEN- UND GASPHASENPROZESSEN

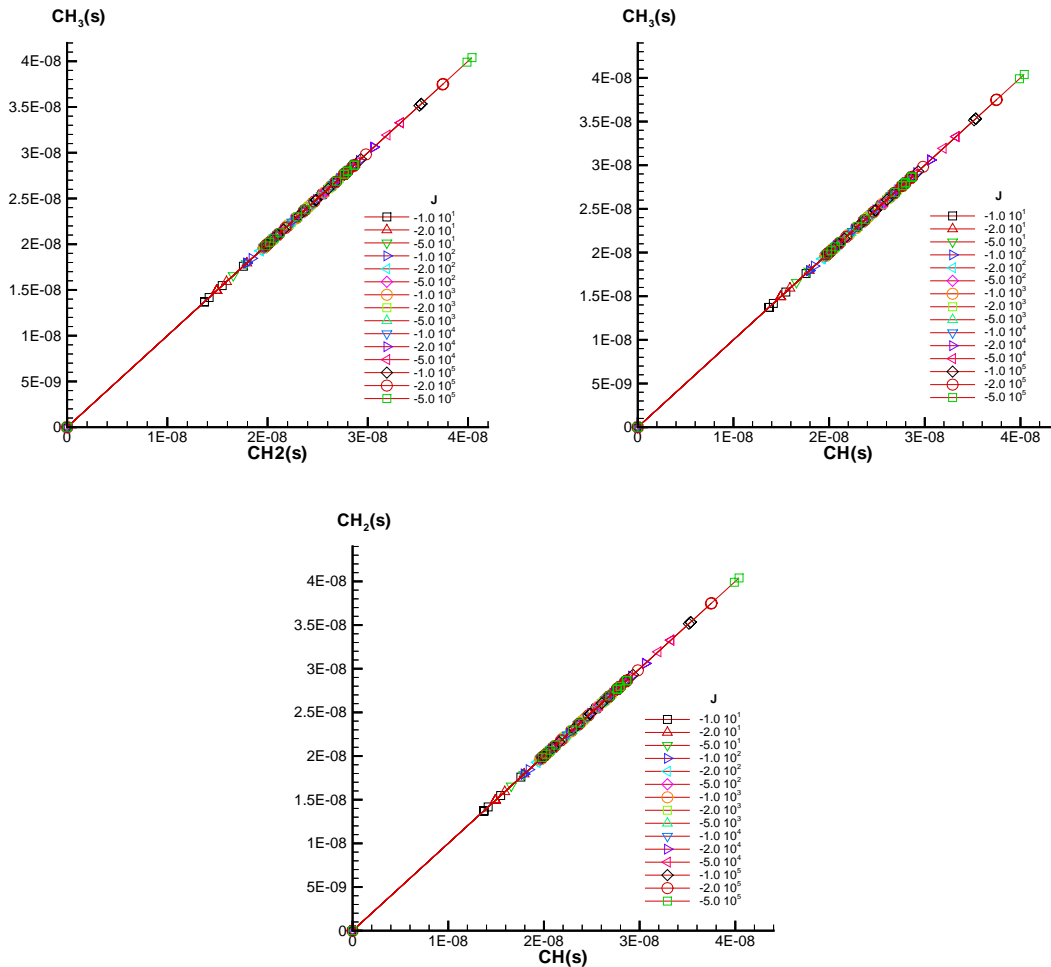
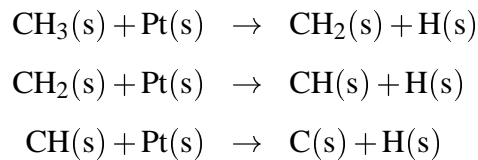


Abbildung 4.1: Projektionen in $\text{CH}_3(\text{s}) - \text{CH}_2(\text{s}) - \text{CH}(\text{s})$ -Zustandsräumen für das $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ heterogene reaktive System auf Pt mit verschiedenen Streckungen.

auf Pt-Oberfläche durch die Elementarreaktionen



mit $A = 3.7 \cdot 10^{21}$ [mol,cm,s] und $E_a = 20.0$ kJ/mol modelliert wird. Diese Reaktionen sind irreversibel und die $\text{H}(\text{s})$ -Abstraktion läuft sehr schnell ab.

Abb. 4.2 zeigt die Projektion in die $\text{O}(\text{s})\text{-Pt}(\text{s})$ -Ebene. Dabei erkennt man, daß am Anfang ($\eta_{\text{Pt}}=1$ entspricht anfänglich unbedeckter Pt-Oberfläche) eine steile Anstiegs- und Verfallskurve zu sehen ist, danach bleibt die Oberflächenspezies $\text{O}(\text{s})$ näherungsweise

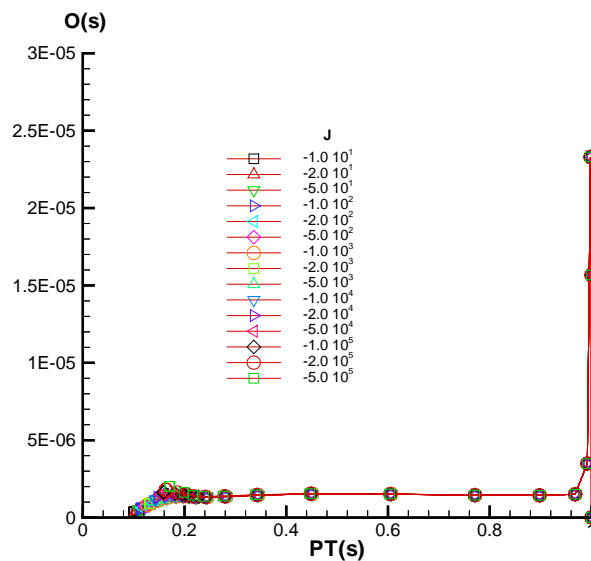


Abbildung 4.2: Projektion in O(s)-Pt(s)-Zustandsraum für das CH₄ – O₂ – N₂ heterogene reaktive System auf Pt mit verschiedenen Streckungen.

konstant. Dies bedeutet, daß bei der Reaktion die O(s)-Radikale sehr schnell gebildet werden und wieder sehr schnell weiter reagieren. Daraus resultiert, daß O(s) nach einer kurzen Akkumulationsphase einen quasistationären Zustand erreicht.

Für die Sythesegas-Herstellung ist CO als Hauptprodukt erwünscht, das aus Desorption von Oberflächenspezies CO(s) erhältlich ist. Die Oberflächenspezies CO(s) wird durch Oxidation von C(s) mit O(s)-Atomen gebildet. Den zweiten Oxidationskandidat neben C(s) stellt die Oberflächenspezies H(s) dar, dessen Oxidationsweg über OH(s) bis zu H₂O(s) läuft. Die beide Ausgangsstoffe C(s) und H(s) und ihre Oxidationszwischenprodukte stehen direkt in Konkurrenz um die O(s)-Radikale. Bei der Projektion in H₂O(s)-CO(s)-Ebene ist zu sehen, daß die H₂O(s)-Konzentration schon ihren maximalen Wert erreicht hat, bevor CO(s) wesentlich produziert wird (siehe Abb. 4.3). Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Oxidation über H(s) schneller als über C(s) läuft.

Die Projektion in der CO₂(s)-H₂O(s)-Ebene ergibt ein kompliziertes Verhalten zwischen CO₂(s) und H₂O(s). Die beiden Oberflächenspezies sind die Endprodukte der katalytischen Oxidation. Betrachtet man die Kurven für verschiedene Streckungen, so erkennt man, daß nicht nur die Oberflächenchemie, sondern auch der physikalische Prozeß den stationären Endzustand beeinflusst. Durch Variation der Streckung entsteht für H₂O(s) ein Maximum, das bei ca $J = -5 \cdot 10^3 \text{ Pa/m}^2$ liegt. Eine zu kleine oder zu große

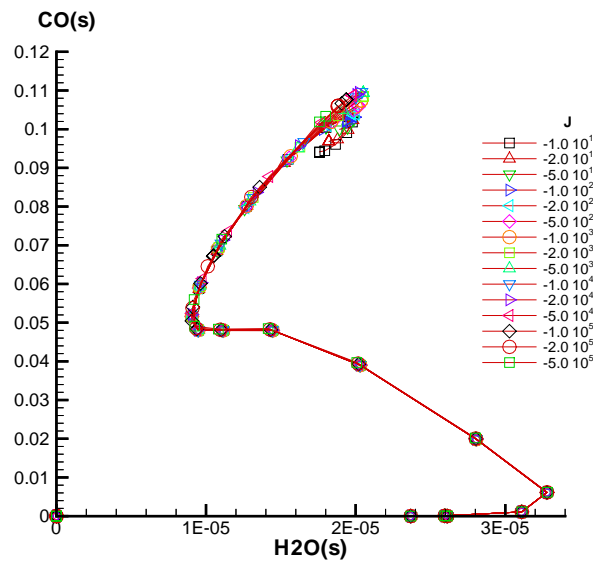


Abbildung 4.3: Projektion in $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ - $\text{CO}(\text{s})$ -Zustandsraum für das $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ heterogene reaktive System auf Pt mit verschiedenen Streckungen.

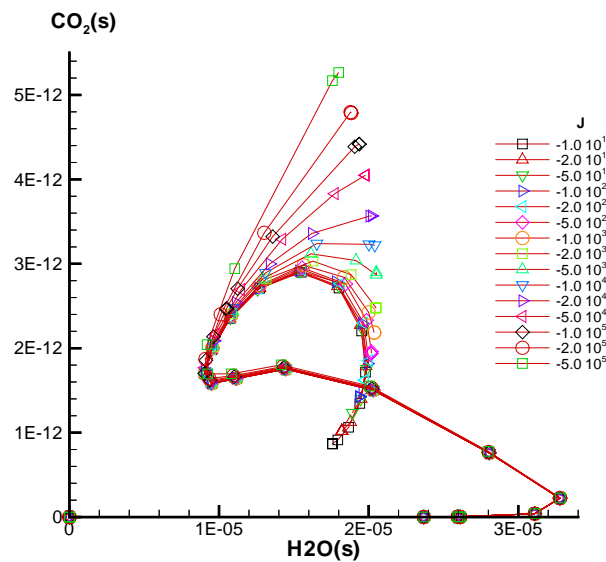


Abbildung 4.4: Projektion in $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) - \text{CO}_2(\text{s})$ -Zustandsraum für das $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ heterogene reaktive System auf Pt mit verschiedenen Streckungen.

Streckung kann die H₂O(s)-Konzentration geringfügig reduzieren (Abb. 4.4). Dies kann auch interessant sein in der chemischen Industrie für die optimale Prozeßsteuerung bei der Synthesegas-Herstellung durch partielle Oxidation .

Aus den Diskussionen der Zustandsdiagramme kann man zusammenfassend sagen, daß die Trajektorie der katalytischen CH₄-Oxidation einen „Attraktor“ darstellt. Dies sieht man bei den Projektionen in unterschiedlichen zweidimensionalen Zustandsdiagrammen, wobei für eine geeignete Projektion die Trajektorie trotz verschiedener Anfangs- und Randbedingungen durch eine einzige Kurve beschrieben werden kann. Komplizierten Verlauf (Überkreuzung oder gestreute Verteilung) bekommt man, wenn man die Trajektorie in die Ebene von extrem kleinen Oberflächenspezies (z.B. CO₂(s)) projiziert. Zweitens ist der Reaktionsweg über den H(s)-Fluß leichter als über den C(s)-Fluß. Diese Aussage kann auch in der Gasphase durch zeitliche Entwicklung der entsprechenden Oxidationsprodukte bestätigt werden, wie z.B. am Beispiel in Abb. 3.2 im Abschnitt 3.2 zu sehen ist. Diese Eigenschaft der katalytischen Pt-Oberfläche bestimmt dann die Selektivität bzw. Produktbildung von Methan-Luft-Gemischen.

50 KAPITEL 4. DYNAMIK VON OBERFLÄCHEN- UND GASPHASENPROZESSEN

Kapitel 5

Zeitskalenanalyse der Reaktionsmechanismen

5.1 Einleitung

Im letzten Kapitel wurde die Dynamik der katalytischen Oxidation von Methan diskutiert, und das Systemverhalten der Oberflächenspezies in zweidimensionalen Zustandsdiagrammen erläutert. Diese Analyse im Zustandsraum soll zum Ziel führen, die intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten für Oberflächenprozesse zu finden. In diesem Kapitel wird zuerst das Konzept der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten kurz eingeführt. Um das Konzept besser zu verstehen, wird das Verhalten des Systems mathematisch mittels einer sogenannten Zeitskalenanalyse der in den Erhaltungsgleichungen verwendeten Reaktionsmechanismen analysiert. Zuvor werden die mathematischen Grundlagen beschrieben.

5.2 Einführung in das Konzept der ILDM

Die Methode der intrinsischen niedrig-dimensionalen Mannigfaltigkeiten, eingeführt von Maas und Pope [1, 2], dient zur Reduktion von chemischen Reaktionsmechanismen. Diese Methode basiert auf der Tatsache, daß in reaktiven Systemen die physikalischen und chemischen Prozesse unterschiedliche Zeitskalen besitzen, die sich öfters um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Die unterschiedlichen chemischen Zeitskalen bestimmen die Trajektorien im Zustandsraum, wie schematisch projiziert auf einer zweidimensionalen Ebene in Abb. 5.1 dargestellt ist.

Aus der Abbildung ist zu sehen, daß die von verschiedenen Anfangszuständen startenden Trajektorien schnell auf einer Kurve (dick grün gezeichnet im Diagramm) hinlaufen,

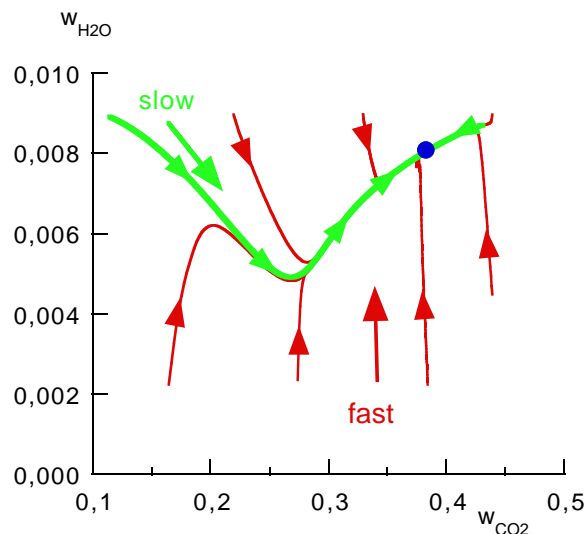


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Relaxationsprozesse auf einen niedrigdimensionalen Unterraum im Zustandsraum.

abgesehen von dem Bereich nahe an der Kurve. Diese Kurve ist ein auf eine zweidimensionale Ebene projizierter niedrigdimensionaler Unterraum, der als intrinsische niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit (ILDM) bezeichnet wird. Die ILDM wirkt somit wie ein Attraktor im Zustandsraum. Schnelle chemische Prozesse verursachen die Relaxationsprozesse auf die ILDM. Erreichen relaxierende Trajektorien die ILDM, dann sind die schnellen chemischen Prozesse schon im partiellen Gleichgewicht und können entkoppelt werden. Deshalb ist die ILDM allein durch langsame chemische Prozesse bestimmt und hat niedrige Dimension. Die Dynamik des Gesamtsystems läßt sich dann durch die langsame Bewegung auf der ILDM beschreiben.

Zusammengefaßt kann man sagen, daß die Reduktion von chemischen Reaktionsmechanismen dadurch zustande kommt, indem das steifes Gesamtsystem durch ein dynamisch „langsames“ Teilsystem ersetzt wird. Vorteile sind, daß man weniger Differentialgleichungen zu lösen hat und die Steifheit verschwindet. Im Zusammenhang mit dem Zustandsraum wird bei der ILDM-Methode der vieldimensionale Zustandsraum auf einen durch langsame Zeitskalen charakterisierten niedrig-dimensionalen Unterraum projiziert.

5.3 Mathematische Grundlagen

In Verbrennungsprozessen wird die Dynamik entscheidend durch chemische Reaktionen geprägt. Deshalb ist es für die Analyse der Dynamik sinnvoll, die die abhängigen Va-

riablen (wie z.B. Temperatur, Dichte, Spezieskonzentrationen) verändernden Faktoren in zwei Gruppen aufzuteilen: chemische Quellterme und Terme aller physikalischen Prozesse. Zur Beschreibung solcher Zustandsvariablen im heterogenen Reaktionssystem können die in Kapitel 2 vorgestellten Erhaltungsgleichungen für die primitiven Variablen in der Gasphase (Gl.(2.7) bis (2.9)), die Erhaltungsgleichungen (2.24) für die Oberflächenspezies und die Gl. (2.34) für die Kopplung der Oberflächen- und Gasphasenprozesse verwendet werden. Daraus lassen sich die verallgemeinerten Erhaltungsgleichungen für ein heterogenes Reaktionssystem umschreiben durch:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi) - v \text{grad } \psi - \frac{1}{\rho} \text{div } D \text{grad } \psi = F(\psi) + \Xi(\psi, \nabla \psi, \nabla^2 \psi) \quad (5.1)$$

$$0 = G(\psi, \eta) - v^s \psi - \frac{1}{\rho} D \text{grad } \psi = G(\psi, \eta) + \Gamma(\psi, \nabla \psi) \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = H(\psi, \eta) \quad (5.3)$$

Hierbei ist $\psi = (h, p, w_1, \dots, w_{s^g})^T$ ein skalares Vektorfeld in der Gasphase, $F(\psi)$ ist ein Vektor von chemischen Quelltermen, Ξ faßt alle Terme für die physikalischen Prozesse zusammen und ist eine Funktion von ψ , dem Gradient von ψ und $\text{div grad } \psi$. $G(\psi, \eta)$ stellt den Vektor für die Oberflächenreaktionsrate der Gasphasenspezies dar. η ist der Vektor der skalaren Größen (z.B. die Obeflächenbedeckungsgrade) auf der Oberfläche, v^s ist die Stefan'sche Geschwindigkeit, Γ enthält die Terme der physikalischen Prozesse an der Oberfläche und $H(\psi, \eta)$ ist der Vektor der Oberlflächenreaktionsrate für $\eta = (\eta_1, \eta_2, \dots)^T$.

5.3.1 Bestimmung der lokalen Eigenwerte und die Zeitskalenanalyse

Die Zeitskalenanalyse basiert auf einer lokalen Eigenwertanalyse. Diese beschreibt, wie ein chemisch reaktives System in der Umgebung eines Beobachtungspunktes des Zustandsraumes auf eine Störung der Zustandsvariablen reagiert. Die bereits für die Gasphasenkinetik oft angewandte Eigenwertanalyse [83] läßt sich wie folgt beschreiben: Man betrachtet einen bestimmten Zustand (einen Punkt) im Zustandsraum und beobachtet das lokale Systemverhalten in der Umgebung des definierten Zustandes. Die chemischen Prozesse laufen dann mit den charakteristischen Zeitskalen ab. Diese charakteristischen Zeitskalen lassen sich mathematisch bestimmen. Dies soll im folgenden mittels der Eigenwertanalyse für die Gasphasenkinetik erklärt werden: Sei ψ der Zustandsvektor und ψ_0 der gewählte lokale Punkt im Zustandsraum. Beschränkt man zuerst auf den Fall, daß

die Gaskinetik nur durch den chemischen Quellterm bestimmt wird, dann erhält man:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi), \quad \psi(t=0) = \psi_0. \quad (5.4)$$

Durch die Linearisierung um den Punkt ψ_0 erhält man dann das lokale Systemverhalten für das chemische Reaktionssystem in der Umgebung von ψ_0 :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi_0) + F_{\psi}(\psi - \psi_0), \quad \psi(t=0) = \psi_0$$

mit der Jacobi-Matrix

$$F_{\psi} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \psi_1} & \frac{\partial f_1}{\partial \psi_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial \psi_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \psi_1} & \frac{\partial f_2}{\partial \psi_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial \psi_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial \psi_1} & \frac{\partial f_n}{\partial \psi_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial \psi_n} \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

Aus der Jacobi-Matrix lassen sich n_g Eigenwerte λ_i und die zugehörigen Eigenvektoren u_i , $i = 1, \dots, n_g$ berechnen. Die mit den Eigenwerten verbundenen Eigenvektoren bilden eine alternative Basis für den Zustandsraum. In diesem von Eigenvektoren aufgespannten alternativen Raum kann die Dynamik der chemischen Prozesse einfach dargestellt werden, weil die Dynamik des Systems in den charakteristischen Richtungen (Eigenvektoren) mit den charakteristischen Zeitskalen (sie sind die Kehrwerte der Eigenwerte) abläuft. Die Eigenvektoren erlauben somit eine einfache Analyse des Reaktionssystems sowie die Entwicklung des Verfahrens zur Bestimmung der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten.

Je nach λ_i^{Real} unterscheidet sich das Systemverhalten in der Umgebung von ψ_0 in drei Fälle:

- $\lambda_i^{\text{Real}} > 0$: Die Veränderung in Richtung des zugehörigen Eigenvektors wächst exponentiell mit der Zeit;
- $\lambda_i^{\text{Real}} = 0$: Die Veränderung in Richtung des zugehörigen Eigenvektors bleibt zeitlich konstant;
- $\lambda_i^{\text{Real}} < 0$: Die Veränderung in Richtung des zugehörigen Eigenvektors nimmt exponentiell mit der Zeit ab.

Bezogen auf die chemischen Prozesse kann man sagen, mit $\lambda_i^{\text{Real}} > 0$ hat man einen repulsiven Prozeß, mit $\lambda_i^{\text{Real}} = 0$ hat man einen Erhaltungsprozeß und mit $\lambda_i^{\text{Real}} < 0$ hat man

einen Relaxationsprozeß. Ein schneller Relaxationsprozeß ist durch einen betragsmäßig großen negativen Eigenwert charakterisiert. Da die charakteristische Zeitskala dem Kehrwert des Eigenwertes entspricht: $\tau_i = |1/\lambda_i|$, bedeutet ein betragsmäßig großer negativer Eigenwert eine schnell relaxierende Zeitskala. In Folge dessen kann man die Eigenwerte nach der Größe ihrer Realteile sortieren, und zwar in einer Reihenfolge, in der die λ_i^{Real} abnehmend angeordnet sind:

$$\lambda_1^{\text{Real}} \geq \lambda_2^{\text{Real}} \geq \dots \geq \lambda_{\text{ng}}^{\text{Real}}. \quad (5.6)$$

Zu jedem Eigenwert gehört ein Eigenvektor, der eine bestimmte Richtung im Zustandsraum festlegt, in der ein chemischer Prozeß abläuft. Großer (kleiner) Eigenwert bedeutet einen schnellen (langsamen) chemischen Prozeß in der zugehörigen Reaktionsrichtung.

Die lokalen schnellen chemischen Prozesse (in dieser Arbeit später auch als *relaxierte Mode* bezeichnet, wobei das Wort Relaxation die Rückkehr eines Systems zu einem partiellen Gleichgewicht bezeichnet [21]) können als Reaktionen in partiellen Gleichgewichten oder als Spezies in quasistationären Zuständen verstanden werden und von der Systemkinetik entkoppelt werden. Mit anderen Worten, man kann die Kinetik auf langsam ablaufende chemische Prozesse reduzieren.

In nächsten Abschnitten wird erklärt, welche Konsequenzen die festgestellten schnellen Zeitskalen auf die ILDM haben.

5.3.2 Bestimmung der ILDMs

In diesem Abschnitt wird die ILDM-Bestimmungsgleichung für Oberflächenreaktionen hergeleitet. Betrachtet werden die verallgemeinerten Gleichungen (5.1-5.3) für heterogene Oberflächenprozesse, davon werden die Reaktionsgleichungen

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi) \quad (5.7)$$

und

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = H(\psi, \eta) \quad (5.8)$$

zuerst untersucht. Das mathematische Konzept, das für die Gasphasenreaktionen verwendet wurde, kann auf Oberflächenprozesse angewandt werden. Im folgenden soll das Konzept vorgestellt werden.

Ziel des Konzeptes ist es, schnelle relaxierende chemische Prozesse (d.h. schnelle Zeitskalen) zu identifizieren, die dann von der Gasphasendynamik entkoppelt werden können. Im letzten Abschnitt wurde erklärt, wie die Eigenwerte aus der Jacobi-Matrix F_{Ψ} durch Linearisierung an einem Zustandspunkt berechnet werden können. Nach der Sortierung (s. Gl. (5.6)) können die Eigenwerte in zwei Gruppen eingeteilt werden: Die Gruppe mit n_s^g langsamen Eigenwerten und die andere Gruppe mit n_f^g schnellen Eigenwerten. Nach dieser Einteilung kann die Jacobi-Matrix in zwei invariante Untersäume zerlegt werden [84]:

$$\begin{pmatrix} \tilde{Z}_s \\ \tilde{Z}_f \end{pmatrix} F_{\Psi}(Z_s Z_f) = \begin{pmatrix} N_s & 0 \\ 0 & N_f \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

mit

$$\begin{pmatrix} \tilde{Z}_s \\ \tilde{Z}_f \end{pmatrix} = (Z_s Z_f)^{-1} \quad (5.10)$$

Hierbei ist Z_s der invariante (langsame) Unterraum aufgespannt mit den zu den n_s^g langsamen Eigenwerten zugehörigen Eigenvektoren, und Z_f ist der invariante (schnelle) Unterraum aufgespannt mit den zu den n_f^g schnellen Eigenwerten zugehörigen Eigenvektoren. Die $(n_s^g \times n_s^g)$ -Matrix N_s und $(n_f^g \times n_f^g)$ -Matrix N_f kommen aus der Zerlegung der Jacobi-Matrix und können mit Standardprogrammen numerisch berechnet werden. Aus der autonomen Gl. (5.7) ergibt sich, daß die Matrix Z nur vom skalaren Vektor Ψ abhängt, nicht aber explizit von der Zeit. Deshalb hängt Z zwar implizit über Zustandsvariablen Ψ , jedoch nicht explizit von der Zeit ab [70].

Die lokale ILDM wird bestimmt, indem die n_f^g schnellen chemischen Prozesse als unendlich schnell angenommen werden. Man läßt die schnellen chemischen Prozesse auf die lokale ILDM relaxieren. Gleichzeitig werden die langsamen chemischen Prozesse aufgrund kurzer Relaxationszeit als „eingefroren“ festgehalten. Die Gl. (5.7) sieht dann aus wie

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (Z_s Z_f) \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{Z}_s \\ \tilde{Z}_f \end{pmatrix} F(\Psi) = Z_f \cdot \tilde{Z}_f \cdot F(\Psi). \quad (5.11)$$

Berechnet man die stationäre Lösung für $t \rightarrow \infty$, dann hat man den Zustand gefunden, der auf der lokalen ILDM liegt. In der Gleichung wird die Annahme, daß langsame chemische Prozesse „gefroren“ sind, konkret durch den Unterraum \tilde{Z}_s mit Elementen Null ausgedrückt. Somit ist Gl. (5.11) die ILDM-Bestimmungsgleichung für die Gasphasenchemie und die Zahl n_s^g ist die lokale Dimension der ILDM. Als numerisches Lösungsverfahren

kann z. B. die Newton'sche Iterationsmethode verwendet werden [70, 83, 41]. Danach kann das Reaktionssystem auf einen kleinen Unterraum des Zustandsraumes projiziert werden [1, 2]

$$\psi = \psi^m(\theta). \quad (5.12)$$

Hierbei ist $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_{n_s^g})$ eine kleine Zahl von Variablen, die die ILDM beschreiben. Somit kann man das Reaktionssystem (5.4) durch das reduzierte System

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = S(\theta) \quad (5.13)$$

darstellen.

Nun stellt sich die Frage: Wie kann man die ILDM für Oberflächenprozesse bestimmen, wenn nicht nur die n_f^g schnellsten chemischen Prozesse in der Gasphase, sondern auch die n_f^s schnellsten chemischen Prozesse auf der Oberfläche als unendlich schnell angenommen werden können.

Analog zu den Prozeduren für die Gasphasenreaktionen können die Relaxationsprozesse der Oberflächenreaktionssysteme untersucht werden. Betrachtet man die Reaktionsgleichung (5.3) für Oberflächenreaktionen, dann lassen sich die Jacobi-Matrix $H\eta$ und die Eigenwerte berechnen. Sortiert man die Eigenwerte nach der gleichen Regel (s. Gl. (5.6)), dann kann die Jacobi-Matrix $H\eta$ in zwei invariante Unterräume zerlegt werden [85]:

$$\begin{pmatrix} \tilde{W}_s \\ \tilde{W}_f \end{pmatrix} H\eta (W_s W_f) = \begin{pmatrix} M_s & 0 \\ 0 & M_f \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

mit

$$\begin{pmatrix} \tilde{M}_s \\ \tilde{M}_f \end{pmatrix} = (M_s M_f)^{-1} \quad (5.15)$$

Hierbei ist M_s der invariante Unterraum aufgespannt von den zu den n_s^g langsamen Eigenwerten zugehörigen Eigenvektoren, und M_f ist der invariante Unterraum aufgespannt von den zu den n_f^s schnellen Eigenwerten zugehörigen Eigenvektoren.

Basierend auf dem gleichen mathematischen Konzept kann man die IDM-Bestimmungsgleichung für die Oberflächenprozesse aufstellen

$$\frac{\partial \eta(\Psi, \eta)}{\partial t} = M_f \cdot \tilde{M}_f \cdot H(\Psi, \eta) \quad (5.16)$$

und daraus die ILDM numerisch berechnen.

Seien n_s^g und n_s^o die Anzahl der langsamen chemischen Prozesse, die jeweils die ILDM der Oberflächen- und Gasphasenprozesse beschreiben. Analog zu Gl. (5.12) und (5.13) lassen sich die ILDMs der Oberflächenprozesse durch eine kleine Anzahl n_s^o von (Fortschritts-)Variablen darstellen:

$$\eta = \eta^m(\xi). \quad (5.17)$$

Hierbei ist $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_{n_s^o})$ der Vektor der reduzierten Variablen. Die Dynamik der Oberflächenreaktionen kann somit durch Bewegung auf den entsprechenden ILDMs dargestellt werden:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = T(\theta, \xi). \quad (5.18)$$

Wenn man die Anzahl der schnellen chemischen Prozesse vorgibt, die von der Systemdynamik entkoppelt werden sollen, kann man mit Hilfe der ILDM-Gleichungen (5.11) und (5.16) die entsprechenden reduzierten Lösungen jeweils für die Gasphase und die Oberfläche berechnen. Diese Methode wird im nächsten Abschnitt verwendet, um die Anzahl der relaxierten Moden zu bestimmen.

5.4 Zeitskalenanalyse der CH₄-O₂-Oxidation auf Pt

Die oben beschriebene Eigenwertanalyse kann auch auf die Oberflächenprozesse angewandt werden. Um an die Diskussion über das Systemverhalten im Zustandsraum anzuknüpfen, werden die im Abschnitt 4.3 besprochenen Simulationen katalytischer CH₄-Oxidation in der gestreckten Staupunktströmung gegen eine Pt-Folie einer Zeitskalenanalyse unterzogen.

5.4.1 Numerische Bestimmung der Anzahl der relaxierten Moden

Das Ziel der Bestimmung der Anzahl der relaxierten Moden besteht darin, diejenigen chemischen Prozesse mit Hilfe der Eigenwerte und Eigenvektoren zu identifizieren, die z.B. schneller als die schnellsten physikalischen Prozesse sind und daher entkoppelt werden können.

Die Bestimmung der physikalischen Zeitskalen ist aufwendig, daher wird ein alternatives Kriterium verwendet, welches beschreibt, in wie weit die chemischen Prozesse entkoppelt werden können. Dabei wird überprüft, daß eine Entkopplung der chemischen Prozesse nur dann korrekt ist, wenn die Differenz zwischen der daraus resultierenden

reduzierten Lösung und der detaillierten Lösung innerhalb einer vorgegebenen Fehlertoleranz liegt.

Die Methode zur Bestimmung der Anzahl der relaxierten Moden für die Oberflächenprozesse kann wie folgt beschrieben werden: Es werden die Reaktionsgleichungen $\partial\psi/\partial t = F(\psi)$ und $\partial\eta/\partial t = H(\psi, \eta)$ betrachtet. Durch Linearisierung können lokal die Jacobi-Matrizen F_ψ bezüglich des Skalarfeldes ψ und H_η bezüglich des Skalarfeldes η und die entsprechenden Eigenwerte und Eigenvektoren berechnet werden. Die Eigenwerte werden dann nach der oben beschriebenen Regel nach der Größe der reellen Teile sortiert. Daraus erhält man z.B. die Eigenwerte $\lambda_1^g, \lambda_2^g, \dots, \lambda_{n_g}^g$ für die Gasphasenreaktionen zu jedem Zeitpunkt an jedem Stützpunkt und die Eigenwerte $\lambda_1^s, \lambda_2^s, \dots, \lambda_{n_s}^s$ für die Oberflächenreaktionen zu jedem Zeitpunkt. Da im folgenden die Oberflächenreaktionen als Beispiel behandelt werden sollen, werden die Eigenwerte $\lambda_1^s, \lambda_2^s, \dots, \lambda_{n_s}^s$ analysiert, die Methode gilt aber völlig analog auch für die Gasphase [85].

Angenommen, daß der betragsmäßig größte negative Eigenwert $\lambda_{n_s}^s$ sehr groß ist, so kann die korrespondierende chemische Mode als näherungsweise relaxiert betrachtet und damit von der Oberflächenkinetik entkoppelt werden. Ein relaxierter Zustand entspricht einem chemischen Prozeß im partiellen Gleichgewicht oder einer Spezies im quasistationären Zustand und kann durch eine algebraische Gleichung beschrieben werden. Mit der Entkopplung dieses schnellen chemischen Prozesses wird die Gleichung (5.16) für die Oberflächenkinetik aufgelöst und daraus ergibt sich eine reduzierte Lösung vom Skalarfeld η^{n_s-1} . Der Index $n_s - 1$ kennzeichnet die Anzahl verbleibender „langsamen“ chemischen Moden.

Die reduzierte Lösung wird anschließend mit der detaillierten Lösung verglichen. Man überprüft, ob das Kriterium, daß die Differenz beider Lösungen betragsmäßig kleiner als eine vorher festgelegte Fehlertoleranz ist, erfüllt ist:

$$\left\| \eta^0 - \eta^{n_s} \right\| \leq \varepsilon \quad (5.19)$$

mit $\varepsilon =$ vorgegebene Fehlertoleranz, $\eta^0 =$ detaillierte Lösung, $n_f^s =$ Anzahl der relaxierten Moden, $n_s^s = n_s - n_f^s =$ Anzahl der nicht relaxierten Moden und $\eta^{n_s} =$ Lösung des reduzierten Systems. Der Ausdruck $\|\cdot\|$ steht für den normierten Fehler

$$\left\| \eta^0 - \eta^{n_s} \right\| = \sqrt{\sum_i^{n_s} \left(\frac{\eta_i^0 - \eta_i^{n_s}}{\max(|\eta_i^{n_s}|, \delta)} \right)^2}. \quad (5.20)$$

Hierbei ist δ eine Konstante, die eingeführt wird, um Null im Nenner zu vermeiden.

Falls das Kriterium erfüllt ist, kann man weiter annehmen, daß die „schnellsten“ 2 Eigenwerte ($\lambda_{n_s-1}^s, \lambda_{n_s-1}^s$), die „schnellsten“ 3 Eigenwerte ($\lambda_{n_s-2}^s, \lambda_{n_s-1}^s$ und $\lambda_{n_s}^s$) usw. als sehr groß angenommen werden können, bis man bei der maximal möglichen Anzahl der Eigenwerte $n_s - 1$ (hier im Beispiel $11-1=10$) angelangt ist. Der Grund dafür, warum die maximale Anzahl der relaxierten Moden 10 und nicht gleich 11 (entsprechend der Anzahl der Oberflächenspezies) sein muß, besteht darin, daß unter allen chemischen Prozessen ein Erhaltungsprozeß existiert, der als die Schließungsbedingung bezeichnet wird. Dies besagt, daß die Summe aller Bedeckungsgrade gleich 1 sein muß. Der zugehörige Eigenwert ist gleich Null und kann deshalb nicht als ein relaxierter chemischer Prozeß betrachtet werden. Wenn alle 10 chemischen Prozesse relaxiert sind, befindet sich das System im Gleichgewichtszustand.

Der Vorgang wird abgebrochen, falls das Kriterium verletzt ist und damit wird auch die Anzahl der relaxierten Moden n_f^s festgelegt.

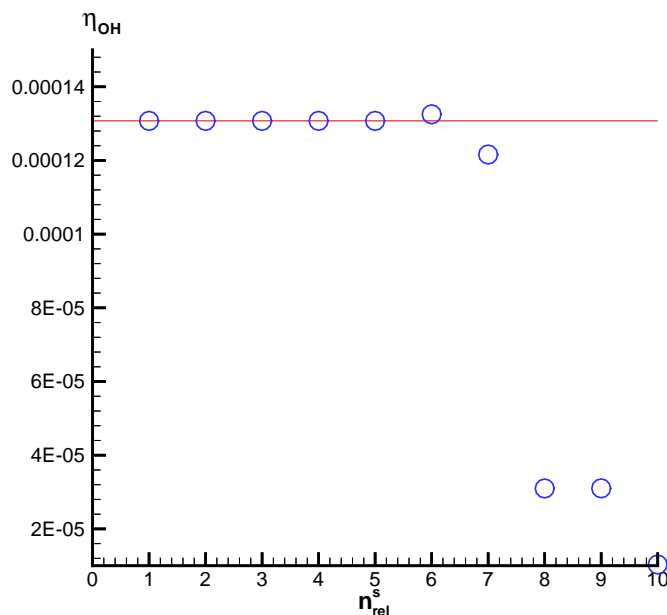


Abbildung 5.2: OH(s)-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von den relaxierten Moden bei $t = 1 \cdot 10^{-9} s$.

Zur Veranschaulichung wird das Simulationsbeispiel katalytischer Methan-Oxidation auf Pt-Folie mit $T_w = 960 K$ ausgewählt. Die katalytische Verbrennung in der gestreckten Staupunktströmung wurde unter Verwendung detaillierter Oberflächen- und Gasphasenreaktionsmechanismen berechnet. Zu jedem Integrationszeitpunkt wurde das Gleichungs-

system (5.1)-(5.3) aufgelöst, und der komplette Lösungssatz vom Skalarfeld ψ für die Gasphase und η für die Oberfläche der Analyse zur Verfügung gestellt.

Die Ergebnisse der Zeitskalenanalyse werden bildlich dargestellt. Als Beispiel wird die Oberflächenspezies OH(s) zur Diskussion ausgewählt. Die Analyseergebnisse bei $t = 1 \cdot 10^{-9}$ s werden in Abb. 5.2 dargestellt. In der Abbildung wird der OH(s)-Bedeckungsgrad gegen die Anzahl der als relaxiert angenommenen Moden n_{rel}^s aufgetragen. Der Wert bei $n_{rel}^s = 0$ bedeutet die detaillierte Lösung von η_{OH} . Sie liegt bei $1.3 \cdot 10^{-4}$ und ist im Diagramm mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichnet, um die Differenz zwischen detaillierten und reduzierten Werten besser darzustellen. Die Kreissymbole stellen die reduzierten Lösungen dar, die unter der Annahme, daß die korrespondierende Anzahl n_f^s der schnellsten chemischen Prozesse relaxiert sind, berechnet werden. Mit wachsender Zahl nehmen also die Anzahl der relaxierten chemischen Prozesse zu und wird die Dynamik der Oberflächenreaktionen stärker reduziert.

Überprüft man die Übereinstimmung zwischen den Werten mit detaillierter und reduzierter Kinetik, so ist aus dem Diagramm zu erkennen, daß bis $n_f^s = 6$ kein Unterschied zu sehen ist.

Es ist zu beachten, daß die Wahl der Oberflächenspezies die Bestimmung der relaxierten Moden beeinflussen kann. So merkt z.B. die Oberflächenspezies, die zu diesem Zeitpunkt schon im quasistationären Zustand liegt, nicht von der Reduktion. Andererseits ist Pt(s) auch nicht dafür geeignet, dessen Bedeckungsgrad wegen geringer Adsorption am Anfang einen großen Betrag besitzt. Dies ist durch die numerische Genauigkeit bedingt, so spielt die bei der Reduktion resultierte kleine Abweichung der eigentlich schon recht kleinen Oberflächenspezies keine Rolle für die Pt(s)-Konzentration.

Die Zeitskalenanalyse ergibt, daß nach einer sehr kurzen Zeit von $t = 1 \cdot 10^{-9}$ s schon 6 chemische Prozesse relaxiert sind.

Für jeden Zeitschritt in der Simulation der katalytischen reaktiven Strömung kann eine solche Zeitskalenanalyse durchgeführt werden. Ein weiteres Beispiel für $t = 1.235 \cdot 10^{-4}$ s ist in Abb. 5.3 dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich das heterogene System in der Zündungsphase (Vgl. Abb. 3.2). Hier ist $n_{rel}^s = 9$ zu identifizieren.

Bei $t = 23.97$ s erreicht das heterogene System den stationären Zustand mit $n_{rel}^s = 10$ (siehe Abb. 5.4).

Das Programm INSFLA wurde so erweitert, daß es während der Simulation auch für jeden Zeitschritt eine Zeitskalenanalyse durchführen und bei vorgegebener Fehlertoleranz die Anzahl der relaxierten Moden automatisch berechnen kann. Analog zu Oberflächen-

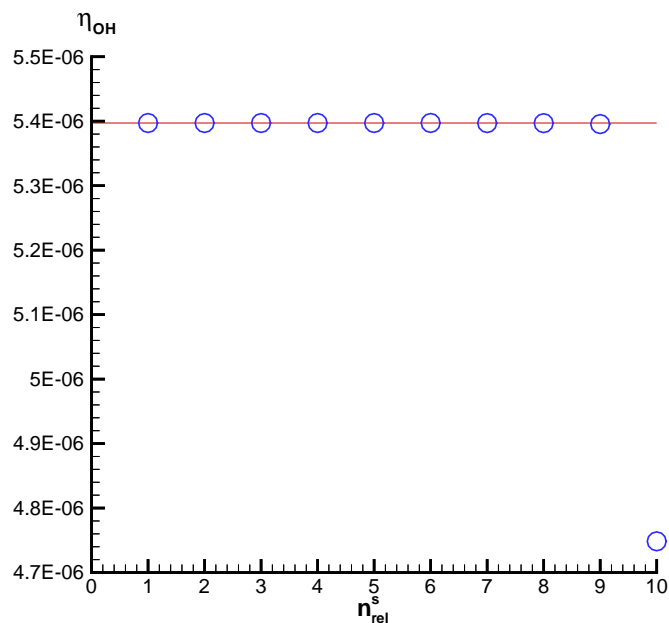


Abbildung 5.3: OH(s)-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von den relaxierten Moden in einem heterogenen Verbrennungsprozeß mit CH_4 -Luft-Gemisch gegen die Pt-Folie bei $t = 1.235 \cdot 10^{-4} s$.

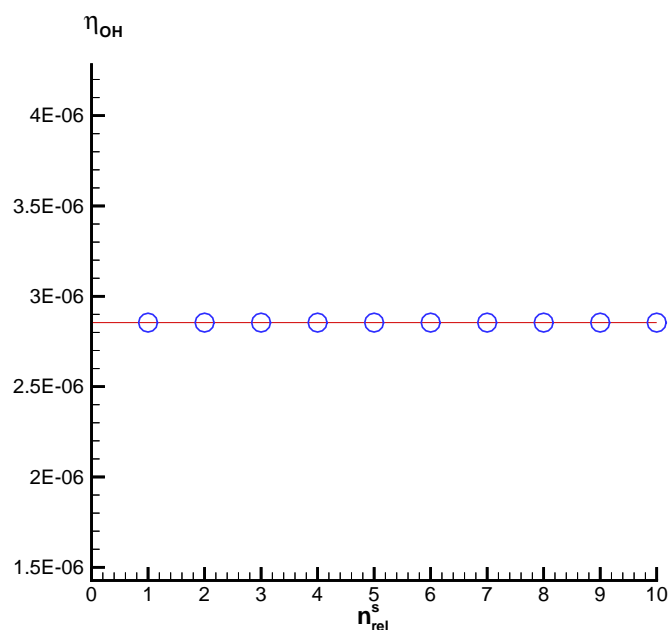


Abbildung 5.4: OH(s)-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von den relaxierten Moden in einem heterogenen Verbrennungsprozeß mit CH_4 -Luft-Gemisch gegen die Pt-Folie bei $t = 23.97 s$.

reaktionen kann die Zeitskalenanalyse für die Gasphasenreaktionen basierend auf einer lokalen Jacobi-Matrix F_{Ψ} für jeden Zeitschritt und an jeden Gitterpunkt durchgeführt werden. In Tabelle 5.1 werden die berechneten Ergebnisse für eine relative Fehlertoleranz von $\varepsilon = 10^{-3}$ zusammengefaßt:

Tabelle 5.1: Berechnete Anzahl der relaxierten Moden für die Oberflächenprozesse und für die Gasphasenprozesse an der Oberfläche des behandelten CH₄-O₂-Pt-System mit $T_w = 960 K$ und $\varepsilon = 10^{-3}$.

Integrationszeitschritt [s]	n_{rel}^s	n_{rel}^g (l=2)	n_{rel}^g (l=3)
$1 \cdot 10^{-9}$	6	14	14
$6.696 \cdot 10^{-8}$	7	17	14
$4.318 \cdot 10^{-7}$	7	18	14
$3.316 \cdot 10^{-6}$	8	18	17
$1.003 \cdot 10^{-5}$	8	18	18
$1.235 \cdot 10^{-4}$	9	18	18
$1.696 \cdot 10^{-3}$	9	18	18
$1.904 \cdot 10^{-2}$	9	18	18
$1.698 \cdot 10^{-1}$	9	18	18
$2.397 \cdot 10^1$	10	18	18
$3.0 \cdot 10^1$	10	18	18

5.4.2 Eigenwertspektrum der Oberflächenreaktionen

Tab. 5.1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Anzahl der relaxierten Moden in einem katalytischen Verbrennungsprozeß, die für $t = 10^{-9} s$ mit $n_{rel}^s = 6$ beginnt und mit der Zeit auf $n_{rel}^s = 10$ ansteigt, d.h. bis alle 10 chemischen Zeitskalen relaxiert sind.

Das dynamische Systemverhalten kann dadurch besser verstanden werden, indem man die charakteristischen Zeitskalen der Oberflächenreaktionen betrachtet. Diese charakteristischen Zeitskalen hängen mit den Eigenwerten der lokalen Jacobi-Matrix H_{η} zusammen. Betrachtet man die charakteristischen Zeitskalen für eine Zeit z.B. von 1 ms, dann ist ein chemischer Prozeß, der in ns-Bereich abläuft, ein sehr schneller Prozeß. Läßt man diesen chemischen Prozeß 1 ms lang laufen, dann wird er zum partiellen Gleichgewicht gebraucht. Dies bedeutet, daß dieser chemische Prozeß zum Zeitpunkt von 1 ms von der Systemdynamik entkoppelt werden kann. Kennt man das Eigenwertspektrum und interessiert man sich die Dynamik zu bestimmter Zeit, kann man nach der oben beschriebenen Methode die Eigenwerte identifizieren, die zu dieser Zeit als schnell gelten. In Abbildung 5.5 werden die zeitliche Zeitskalen Entwicklung des Eigenwertspektrums des be-

handelten Reaktionssystems zusammen mit der zeitlichen Entwicklung der Anzahl der relaxierten Moden dargestellt. Um die verschiedene Phase der katalytischen Oxidation zu verdeutlichen, wird der zeitliche Verlauf der Oberflächenspezieskonzentration η_{CO} auch im Diagramm aufgetragen.

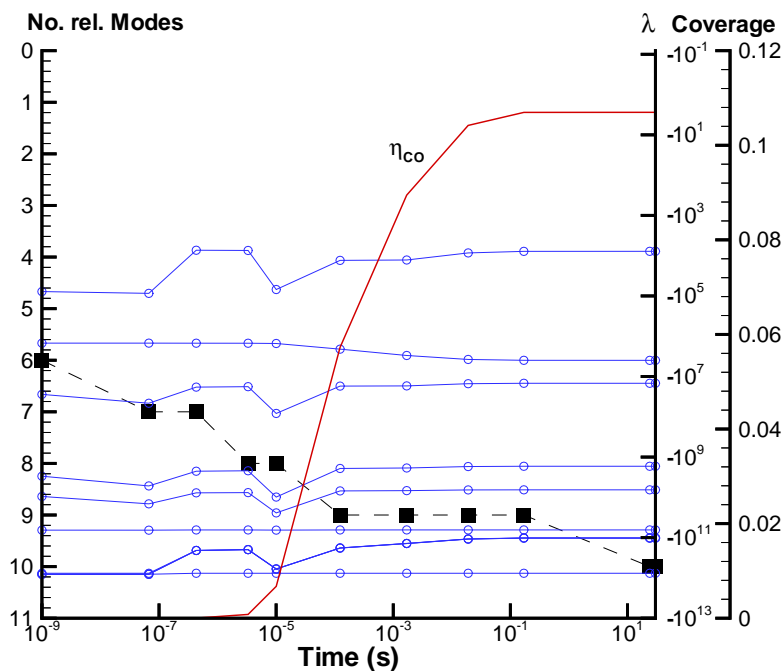


Abbildung 5.5: Anzahl der relaxierten Moden (Symbol: ■), Eigenwertspektrum (Symbol: ○) und CO(s)-Bedeckungsgrad (–) als Funktion von der Zeit für das behandelte Oberflächenreaktionssystem.

Wie in Abb. 5.5 zu sehen ist, sind viele Eigenwerte der Oberflächenprozesse negativ und betragsmäßig groß. Zum Beispiel sind 4 Zeitskalen größer als (oder ungefähr gleich) 10^{-9} s. Dies bedeutet, daß zum Zeitpunkt $t = 10^{-9}$ s $10 - 4 = 6$ chemische Zeitskalen relaxiert sind. Zum Zeitpunkt $t = 10^{-7}$ s gibt es 3 chemische Zeitskalen, die nicht kleiner als 10^{-7} sind, d.h., daß hier nach 10^{-7} s $10 - 3 = 7$ Zeitskalen relaxiert sind. Interessiert man sich die instationäre Phase zum Zeitpunkt von $t = 10^{-6}$ bis $t = 10^{-4}$ s, bekommt man zwei zusätzliche Zeitskalen, die als relaxiert angenommen werden können. In dieser Phase ist eine starke Oberflächenreaktion zu beobachten. Wie man aus dem zeitlichen Verlauf von η_{CO} erkennt, wird dabei CO(s) schnell gebildet. Dies kann eine katalytische Zündung bedeuten. In der Hauptverbrennungsphase bis zu 10^{-1} s, bleibt nur noch 1 Zeitskala langsam, welche die ganze Oberflächendynamik bestimmt. Für $t > 10$ s ist die verbleibende

Zeitskala ebenfalls relaxiert und das ganze System ist damit im lokalen Gleichgewichtszustand.

5.4.3 Eigenwertspektrum für die Gasphase

Nachdem das Systemverhalten der Oberflächenprozesse anhand des Testbeispiels analysiert ist, betrachtet man jetzt das dynamische Verhalten des Gasphasensystems in der Grenzschicht (das Verhalten am direkt benachbarten Gitterpunkt ähnelt sich dem an der Grenzfläche. Im Zeitbereich der physikalischen Prozesse ist die Dynamik des Gasphasensystems an beiden benachbarten Stützpunkten nahezu identisch, was aus Tab. 5.1 abzu-lesen ist). In diesem Fall ist das dynamische Verhalten bzw. der Relaxationsprozeß des Gasphasensystems von der Gasphasenkinetik bestimmt und die lokale Anzahl der relaxierenden Zeitskalen bzw. der langsamen geschwindigkeitsbestimmenden Zeitskalen kann in ähnlicher Vorgehensweise wie für die Oberflächenprozesse durch lokale Zeitskalenanalyse bestimmt werden. Die Ergebnisse einer solchen Zeitskalenanalyse sind in Abb. 5.6 dargestellt.

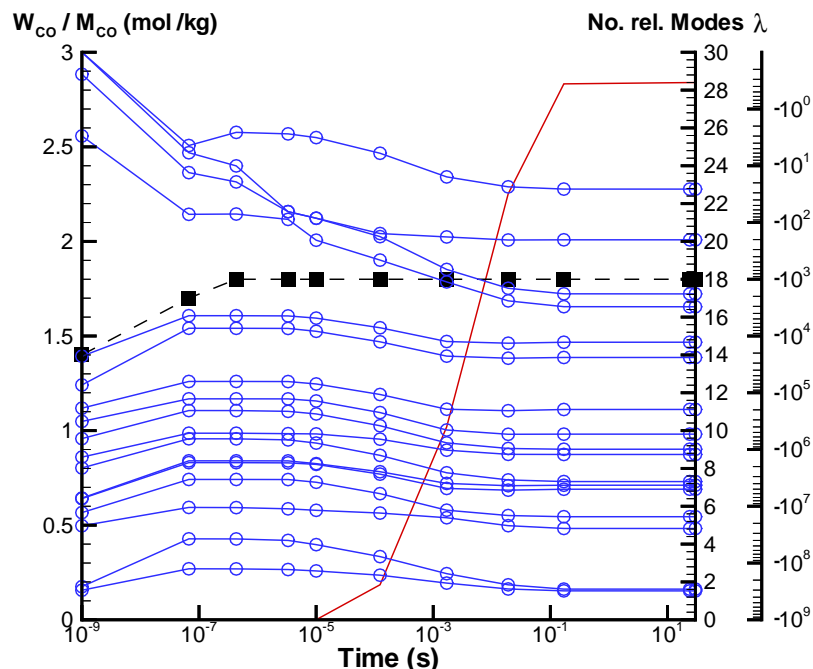


Abbildung 5.6: Anzahl der relaxierten Moden (Symbol: ■), Eigenwertspektrum (Symbol: ○) und CO-Konzentration (spezifische Molzahl, –) als Funktion von der Zeit bei $T_w = 960\text{ K}$ an der Oberfläche für das behandelte Beispielsystem.

Im Vergleich mit dem Eigenwertspektrum für die Oberflächenreaktionen (vgl. mit Abb. 5.5) erkennt man, daß viele Oberflächenprozesse schneller als die Gasphasenprozesse ablaufen. In Abb. 5.7 ist das Eigenwertspektrum der Oberflächen- und Gasphasenreaktionen nochmals schematisch dargestellt.

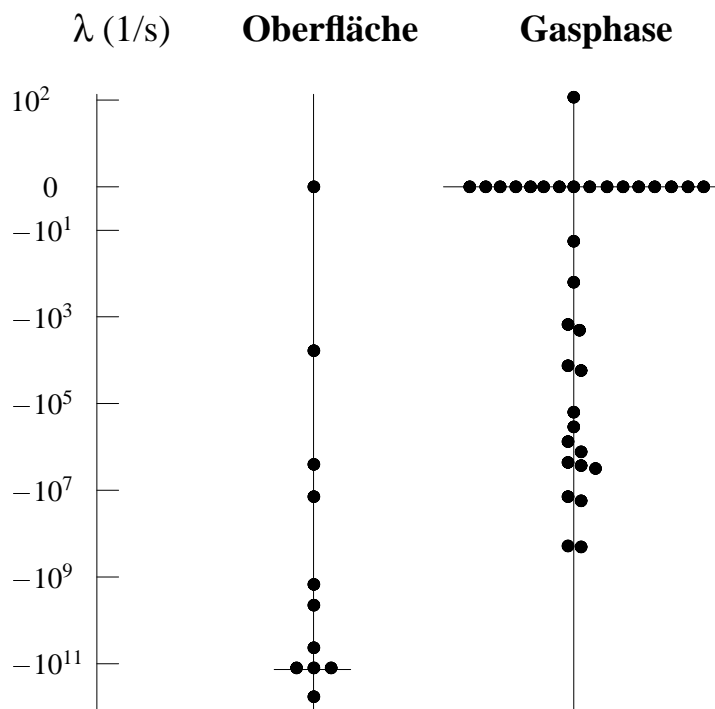


Abbildung 5.7: Vergleich der Eigenwertspektren der Oberflächen- und Gasphasenreaktionen mit dem behandelten heterogenen Reaktionssystem.

Beim Betrachten der Abb 5.7 bei $t = 1.0 \cdot 10^{-9}$ s findet man heraus, daß die berechnete Anzahl der relaxierten Moden ($n_{rel}^g = 14$) nicht mit der Zahl der Eigenwerte übereinstimmt, die betragsmäßig größer als 10^9 sind. Der Grund besteht darin, daß zu diesem Zeitpunkt viele Gasphasenreaktionen noch sehr langsam sind, entsprechend gibt es viele Eigenwerte, die nahe bei Null liegen, so daß manche Gasphasenspezies in vernachlässigbar kleiner Konzentration vorkommen. Die Konzentrationen solcher Gasphasenspezies tragen dem berechneten normierten Fehler nur wenig bei, und werden vom Programm als konvergiert behandelt.

Der zeitliche Verlauf des Gasphasensystems an der Oberfläche wird durch die CO-Konzentration (spezifische Molzahl) wiedergegeben, die im Bild mit einer roten Kurve aufgetragen ist. Die Kinetik an der Oberfläche wird durch die charakteristischen Eigenwerte beschrieben. Wie aus Abb.5.6 zu entnehmen ist, ist das Eigenwertspektrum für die Gasphasenreaktionen wie bei den Oberflächenprozessen breit gestreut. Es existieren eine

große Zahl von sowohl schnellen als auch von langsamen chemischen Zeitskalen, z.B. sind nur 13 relaxierte chemische Zeitskalen kleiner als 10^{-4} s. Dies bedeutet, daß die Gasphasenreaktionen insgesamt noch relativ langsam sind und die Gasphase in diesem Beispiel von den kinetischen Prozessen nur sehr schwach kontrolliert ist. Neben der Chemie spielen auch die Transportprozesse in diesem Beispiel eine große Rolle.

5.4.4 Kopplung mit der Gasphasenkinetik

Um erstens die Einflüsse der Gasphasenkinetik auf die Oberflächenprozesse bzw. auf den Relaxationsprozeß in der Gasphase und zweitens die Kopplung zwischen Oberflächenreaktionen und Gasphasenprozessen zu untersuchen, wurden Simulationen mit folgender Strategie durchgeführt: In einer Simulation verwendete man detaillierte Gasphasen- und Oberflächenreaktionsmechanismen, zum Vergleich mit der detaillierten Lösung wurde in einer zweiten Simulation nur der detaillierte Oberflächenreaktionsmechanismus verwendet und die Gasphasenkinetik dabei weggelassen. Ansonsten wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie vorher besprochen für die beiden Simulationen verwendet.

Abb. 5.8 zeigt die Ergebnisse aus beiden Simulationen. Exemplarisch werden die räumlichen Verläufe der stabilen Spezies wie CH₄ und O₂ sowie von Radikalen wie OH aufgetragen, wobei die Linien die detaillierte Lösung und die Symbole die Lösung mit der Vernachlässigung der Gasphasenchemie darstellen. Der Vergleich zwischen den Konzentrationsverläufen zeigt deutlich, welche Auswirkung die Gasphasenchemie bei diesen vorgegebenen Bedingungen besitzt. Man erkennt bei beiden Rechnungen keine Differenz zwischen den stabilen Spezies CH₄ und O₂ (als Hauptreaktanten), folglich kann man aussagen, daß der Einfluß der Gasphasenchemie vernachlässigbar klein ist. Bei Radikalen wie z. B. OH unterscheiden sich die Ergebnisse aus beiden Rechnungen jedoch sehr stark. Wie aus Abb. 5.8 zu sehen ist, werden die OH-Radikale hauptsächlich auf der Oberfläche gebildet und in die Gasphase desorbiert. Die OH-Radikale durchlaufen verschiedene Reaktionskanäle, die bei der Temperatur von 960 K aber eine untergeordnete Rolle spielen. Wegen ihrer sehr geringen Konzentration kann ihre Wirkung auf die gesamten Gasphasenprozesse vernachlässigt werden.

Die obigen Diskussionen unterstützen die Aussage aus dem letzten Abschnitt, daß in dem behandelten Beispiel die Gasphase durch die physikalischen Transportprozesse kontrolliert wird. Wegen der sehr geringen Radikalkonzentration laufen die Gasphasenreaktionen so langsam ab, daß nur eine kleine Anzahl von chemischen Prozessen von dem gesamten System entkopplet werden kann.

Auf die Frage nach der Kopplung kann man sagen, daß die Oberflächenprozesse mit Gasphasenprozessen dadurch gekoppelt sind, indem die Spezies von der Oberfläche in die Gasphase desorbieren und sich schließlich an der chemischen Reaktion und den physikalischen Prozessen (Diffusion) beteiligen.

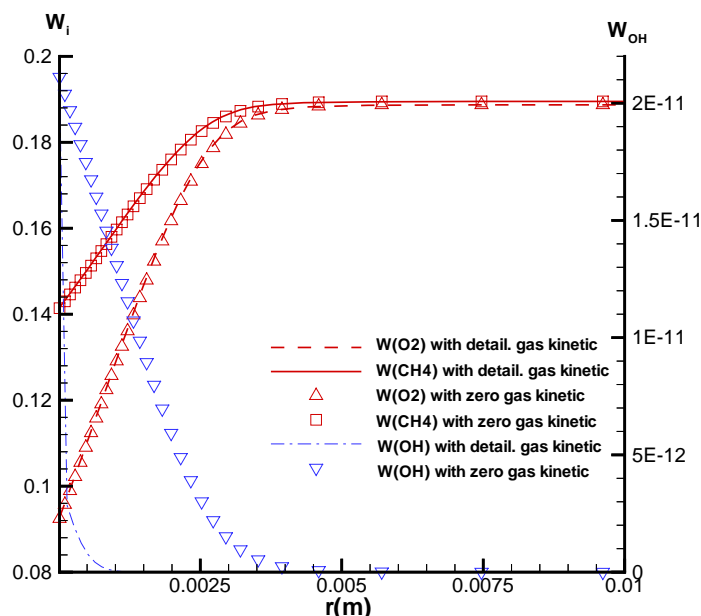


Abbildung 5.8: Die Profile der Gasphasenspezies O_2 , CH_4 und OH in einem laminaren gestreckten heterogenen Verbrennungsprozeß mit CH_4 -Luft-Gemisch gegen Platin bei $T_w=960$ K und Druck $p = 1$ bar. Die Linien stellen die Lösung mit detaillierten Reaktionsmechanismen dar, die Symbole repräsentieren die Lösung ohne Gasphasenchemie.

5.4.5 Zeitskalenanalyse bei Verbrennung in der Gasphase

Daß das dynamische Systemverhalten anders aussehen kann, läßt sich anhand der Oxidation eines stöchiometrischen Methan-Luft-Gemisches zu CO_2 und H_2O zeigen.

Es soll wie zuvor die reaktive Staupunktströmung mit leichten Modifikationen betrachtet werden: Statt eines fetten Gemisches wird hier ein stöchiometrisches Methan-Luft-Gemisch (9.5 % CH_4 , 19% O_2 , 71.5% N_2) verwendet. Um eine Zündung in der Gasphase zu ermöglichen, wird die Oberflächentemperatur auf $T_w = 1500$ K erhöht, und um die Flamme zu stabilisieren, wird die Streckung $J = -10^5$ Pa/m² gewählt (um eine instationäre Flamme zu simulieren, bedarf es einer enorm hohen Rechenzeit).

Die Simulationsergebnisse werden in Abb. 5.9 dargestellt. Aufgetragen sind die stati-

onären Lösungen von Temperatur, Hauptreaktionsprodukten CO₂ und H₂O und die Anzahl der relaxierten Moden über den Abstand zur Oberfläche.

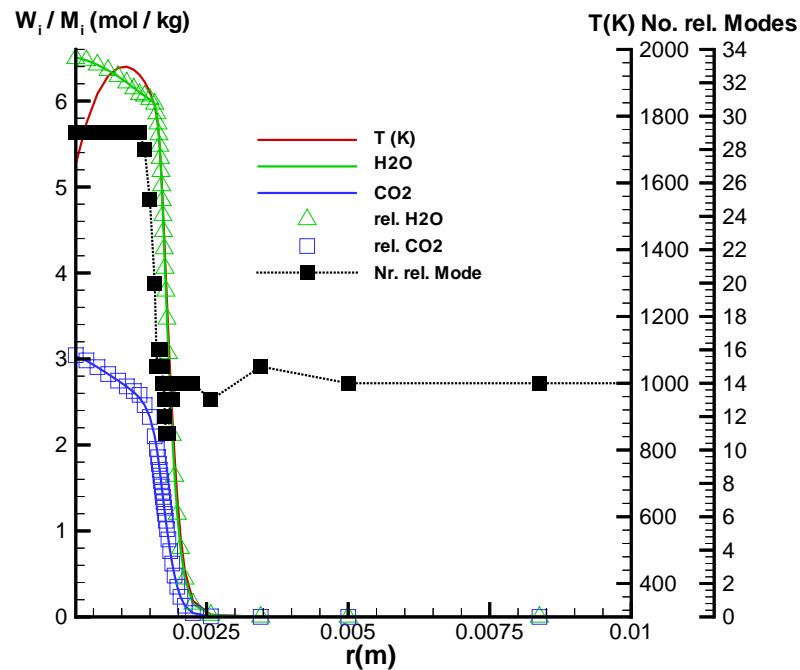


Abbildung 5.9: Die Profile der Molzahlen der Gasphasenspezies CO₂, H₂O und das Temperaturprofil in einem 1-dimensionalen laminar gestreckten Verbrennungsprozess mit stöchiometrischem CH₄-Luft-Gemisch (9.5% CH₄) bei $T_w=1500$ K, $p = 1$ bar und Streckung $J = -10^5$ Pa/m². Aufgetragen sind auch die Anzahl der relaxierten Moden und die berechneten Molzahlen für CO₂, H₂O mit reduzierter Gasphasenkinetik.

Abb. 5.9 zeigt die gewöhnlichen Temperatur- und Speziesprofile, die in Standard-Flammenberechnungen einer Staupunktströmung zu sehen sind. Es bildet sich eine stationäre Flamme nahe der Oberfläche aus, die aus dem steilen Anstieg mit einem Maximum in dem Temperaturprofil zu erkennen ist.

Die Temperatur bleibt zuerst bei Raumtemperatur und erhöht sich dann drastisch in der Flammenfront bis das Maximum von ca 1800 K erreicht ist. Wegen der konstant gehaltenen Oberfläche dient die Wand als Wärmesenke und die Temperatur kühlt sich deshalb in Wandrichtung allmählich ab.

Tatsächlich sind 29 chemischen Prozesse im Hochtemperaturbereich (in der Flamme und hinter der Flamme) relaxiert, siehe Abb. 5.9. Das bedeutet, daß in diesem Bereich die Gasphasendynamik nur durch $30-29=1$ langsamen Prozeß kontrolliert wird.¹

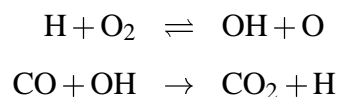
¹die maximale Anzahl der chemischen Prozesse von 30 kommt daher, weil die gesamte Anzahl der Gas-

Die abnehmende Anzahl im Bereich der Flammenfront ist auf einen erhöhten Einfluß der molekularen Transportprozesse bei höherer Temperatur zurückzuführen, die den Relaxationsprozeß durch verstärkte molekulare Diffusion stören.

In der Vorwärmezone vor der Flamme sind deutlich weniger chemische Prozesse relaxiert. Hier dominieren die Transportprozesse wie Konvektion und molekulare Diffusion.

Die Temperatur- und Speziesprofile sind mit detaillierten Oberflächen- und Gasphasenreaktionsmechanismen und einem detaillierten Transportmodell berechnet, die in Abb. 5.9 als Linien dargestellt sind. Rechnungen mit reduzierter Oberflächen- und Gasphasenkinetik wurden ebenfalls durchgeführt (siehe Abb. 5.9). Die Dreiecke und die Quadrate bedeuten jeweils die berechneten Molzahlen von H_2O und CO_2 unter der Annahme, daß sich die bestimmte Anzahl der relaxierten Moden in lokalem Gleichgewichtszustand befindet. Wie sich aus Abb. 5.9 ergibt, gibt es praktisch keinen Unterschied zwischen den Werten mit detaillierter und reduzierter Reaktionskinetik.

Die Oberflächenprozesse können entscheidend zur Flammenstabilisierung und Schadstoffreduzierung beitragen. Bei einer Reaktionsbedingung mit einer Temperatur $T > 1100\text{K}$ spielen Radikale wie H, OH und O eine entscheidende Rolle. Sie greifen die C-H-Bindungen an und leiten den Zündprozeß ein. Die wichtigste Reaktionen sind dabei



Der weitere Angriff von H, O, und OH auf Kohlenwasserstoffe führt zur Selbsterhaltung der Flammenfortplanzung [39]. Abb. 5.10 stellt einen Ausschnitt aus der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der OH-Radikale aus der Flammensimulation dar. Die OH-Radikale werden zuerst in kleiner Menge auf ganzer Strecke gebildet, weil eine anfängliche homogene Temperaturverteilung von 1500 K für die Simulation angenommen wurde. Am Rand wird das kalte, frische Gasgemisch mit einer Temperatur von 300 K immer in den Reaktionsraum eingeströmt, so daß die hohe Gastemperatur durch Zumischung kaltes Gasgemisches allmählich abgekühlt ist. Die Radikalkonzentrationen erreichen aber nicht die kritische Konzentration, die zur Zündung ausreichen. Wesentliche Hilfe stellen die Oberflächenprozesse dar, die mit der Zeit OH-Radikale und auch CO freisetzen. Dies

phasenspezies gleich 34 ist, und davon 4 Erhaltungsprozesse abzuziehen sind, nämlich die Erhaltung der Elementzusammensetzung von C, H, O und N. Obwohl die Gasphase in der Grenzschicht ein offenes System ist, ist die Annäherung mit der Erhaltung der Elementzusammensetzung gerechtfertigt, da die Flamme vor der Oberfläche die meisten Reaktanten verbraucht hat und daher nur wenig auf der Oberfläche abläuft, ist der Stefan'sche Strom in die Gasphase vernachlässigbar klein. Außerdem durch die Annahme gleicher Diffusivität stören die Transportprozesse die Erhaltung der Elementzusammensetzung nicht mehr.

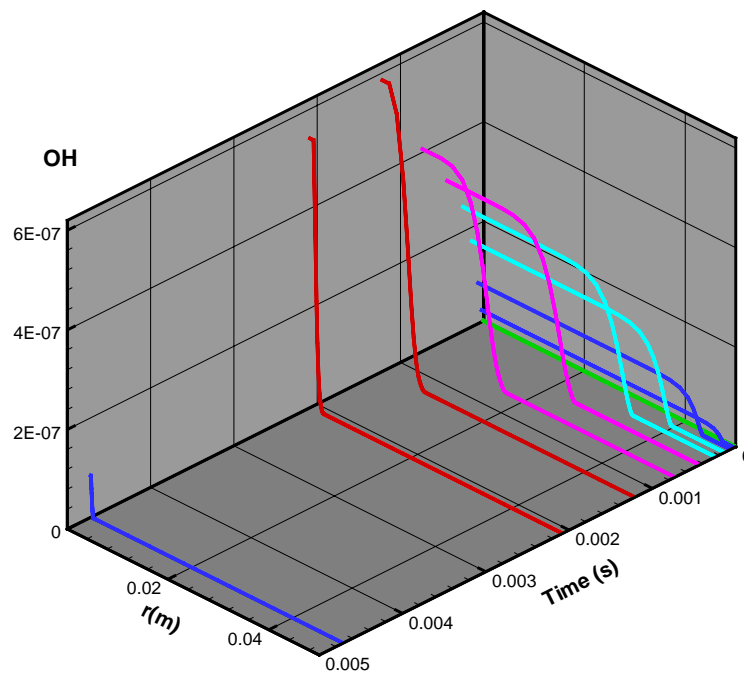


Abbildung 5.10: Ausschnitt zeitlicher und räumlicher Entwicklung der OH-Radikale aus einer Berechnung katalytischer Verbrennung mit stöchiometrischem CH₄-Luft-Gemisch gegen Pt-Oberfläche bei $T_w = 1500K$.

kann bei Verlauf der OH-Konzentration an der Oberfläche ($r \approx 0$) betrachtet werden, bis die Zündung stattfindet und die Radikale nach ca. 2 ms wieder verbraucht werden (siehe Abb. 5.10). Die Radikale sind für Schadstoffbildung von großer Bedeutung. Die NO-Bildung über Zeldovich-Reaktionen [4] ist z.B. nicht nur von der Temperatur, sondern auch von den O-, H- und OH-Radikalen ab.

Wenn die Flamme nahe an der katalytisch aktiven Oberfläche liegt, können die in der Flamme gebildeten H-, O- und OH-Radikale wieder auf der Oberfläche mit Haftkoeffizienten von 1 adsorbiert werden, d.h. jeder Stoß solcher Radikale auf die Oberfläche führt zu einer chemischen Bindung zwischen den Radikalen und der Oberfläche, so daß sie durch das Anhaften auf der Oberfläche nur in geringer Konzentration in der Flamme vorliegen. Diese Konzentrationen sind deutlich kleiner als die, die in normaler Flamme entstehen. Die von der NO_x-Bildung benötigten H-, O- und OH-Radikale werden deshalb über katalytische Oberflächenreaktionen in unschädliche Oxidationsprodukte wie CO₂ und H₂O umgewandelt, damit wird die NO_x-Bildung reduziert.

Kapitel 6

ILDm von heterogenen Reaktionsprozessen

6.1 Einführung

Die in vorherigen Kapiteln durchgeführte Untersuchung der Oberflächendynamik und Zeitskalenanalyse der Oberflächenprozesse haben eine wichtige Basis geschaffen, um die ILDMs auch für Oberflächenreaktionssysteme zu bestimmen.

Die mathematische Bestimmung der ILDM liegt einer lokalen Eigenwertanalyse zugrunde, die in letztem Kapitel anhand von Beispielen durchgeführt wurde. Dabei erhält man Informationen über die Zeitskalen der chemischen Prozesse und charakteristische Richtungen der chemischen Dynamik im Zustandsraum. Schnelle relaxierende Prozesse können lokal im Zustandsraum identifiziert werden und vom Gleichungssystem entkoppelt werden. Somit erhält man an jedem Punkt im Zustandsraum eine optimale Reduktion der chemischen Kinetik. Eine mathematische Formulierung wurde in Abschnitt 5.3.2 dargestellt.

Bei der Implementierung wird die ILDM numerisch im voraus berechnet und mit Hilfe einer kleinen Anzahl von sogenannten Fortschrittsvariablen beschrieben und für die praktischen Anwendungen tabelliert. Abb. 6.1 stellt dafür ein Beispiel für die berechneten 2-D ILDMs dar. Die Projektion auf einer geeigneten Ebene erlaubt eine Tabellierung mit nur zwei Fortschrittsvariablen.

Die ILDMs wurden bereits für die Gasphasenreaktionen berechnet und in zahlreichen Simulationen reaktiver Strömungen wie z.B. homogener Reaktoren [1, 2] sowie laminarer [55, 70, 86, 87] und turbulenter [53, 88, 89, 90] Verbrennungen erfolgreich eingesetzt.

Im diesem Kapitel werden die ILDMs der Oberflächenprozesse anhand des Beispiels von Methan-Luft auf Platin gezeigt. Zuerst wird anhand eines Beispiels mit den Tra-

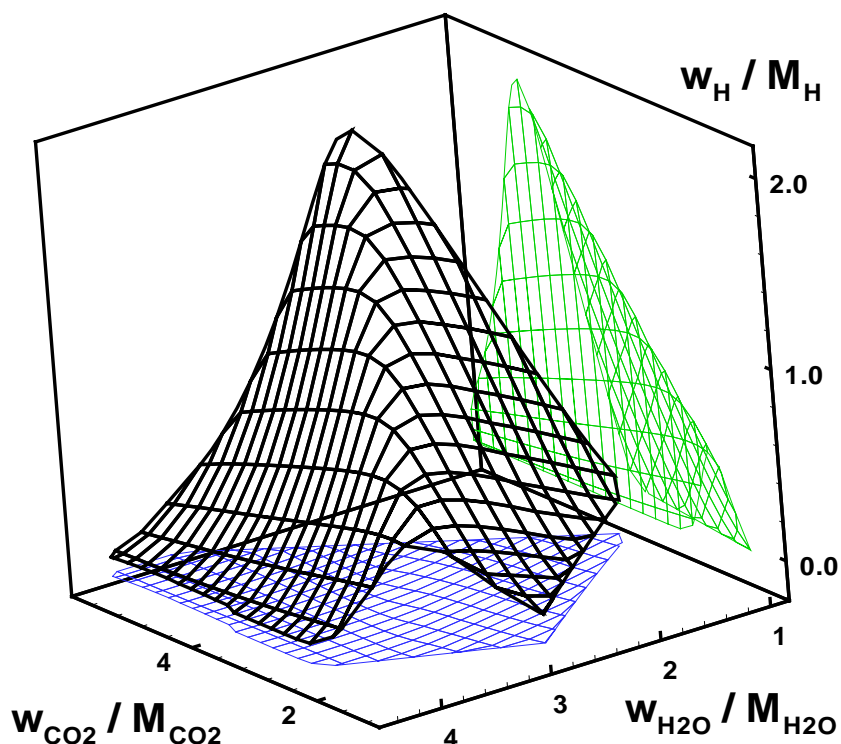


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung 2-dimensionaler berechneter ILDM eines Synthesegas-Luft Systems als Hyperfläche und die Projektionen auf die verschiedenen Ebene.

jektorien in $\text{H}_2\text{O}(\text{s})\text{-C}(\text{s})$ -Ebene ein Relaxationsprozeß auf die ILDM dargestellt, danach werden die 1- bzw. 2-dimensionalen ILDMs berechnet und projiziert in verschiedenen Zustandsdiagrammen dargestellt. Die ILDMs werden mittels Zeitskalenanalyse und der oben vorgestellten ILDM-Gleichung (5.16) bestimmt: Zuerst wird das heterogene Reaktionssystem detailliert aufgelöst. Diese Lösungen werden einer Zeitskalenanalyse unterzogen und somit wird zu jedem Punkt im Zustandsraum eine Anzahl der langsamen chemischen Prozesse zugewiesen. Diese Zahl ist gemäß Definition die lokale Dimension der ILDM. Mit dieser Information werden die reduzierten Lösungen mit Hilfe der Gl. (5.16) berechnet. Diese reduzierten Lösungen sind dann Punkte auf der lokalen ILDM.

6.2 Beispiel eines Relaxationsprozesses auf eine 1-D ILDM

Zur Verdeutlichung des ILDM-Prinzips wird ein Beispiel der Projektion in $\text{H}_2\text{O}(\text{s})\text{-C}(\text{s})$ -Ebene vorgestellt, wobei der schnelle Relaxationsprozeß auf 1-D ILDM gezeigt werden

kann.

Wie Abb. 6.2 zeigt, startet die Trajektorie vom Nullpunkt und läuft über Zustände, die in verschiedenen instationären Verbrennungsphasen entstehen, bis schließlich die Gleichgewichtszustände erreicht sind. Der Nullpunkt entspricht einer unbedeckten Oberfläche zum Simulationszeitpunkt von $t_0 = 0$, der stationäre Zustand entspricht dem chemischen Gleichgewicht.

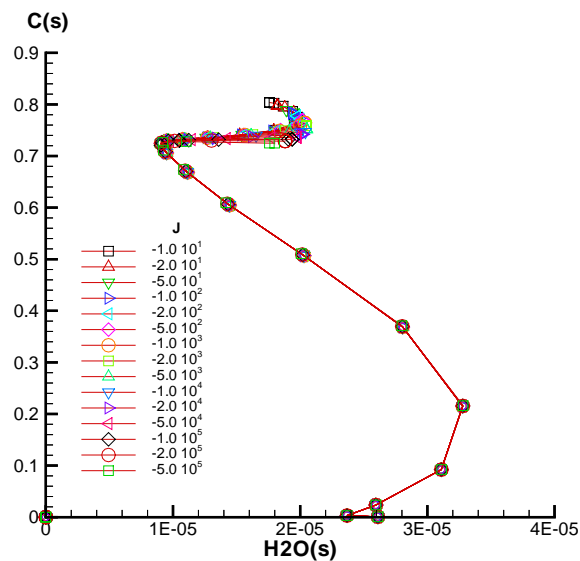


Abbildung 6.2: Projektionen in C(s)-H₂O(s)-Zustandsraum als Beispiel zur ILDM-Identifizierung.

Es wurde vorher gezeigt, daß die Zustände im Zustandsraum implizite Funktion der Zeit sind. Man kann eigentlich ohne weitere Zeitinformationen keine Aussage darüber machen, wie schnell sich ein Zustand von einem Ort zu anderen im Zustandsraum bewegt. Wenn man weiß, daß ein Relaxationsproß entlang den Trajektorien im Zustandsraum stattfindet, dann kann die Existenz der ILDM bewiesen werden, auch der Bereich der ILDM kann anschaulich grob identifiziert werden.

Bei einem Punkt im Zustandsraum, nämlich dem chemischen Gleichgewichtspunkt, kann man sicher sagen, daß alle chemische Prozesse relaxiert sind. Man interessiert sich auch in der Umgebung des Gleichgewichtes und in bestimmter Entfernung, wie schnell die chemischen Prozesse ablaufen. Um dies zu zeigen, werden die Trajektorien betrachtet, die in einen gewählten Zeitpunkt bis hin zum Einstellen des Gleichgewichtes verlaufen.

Abb. 6.3 zeigt den Verlauf der Trajektorien, wenn man sich nur an chemischen Prozes-

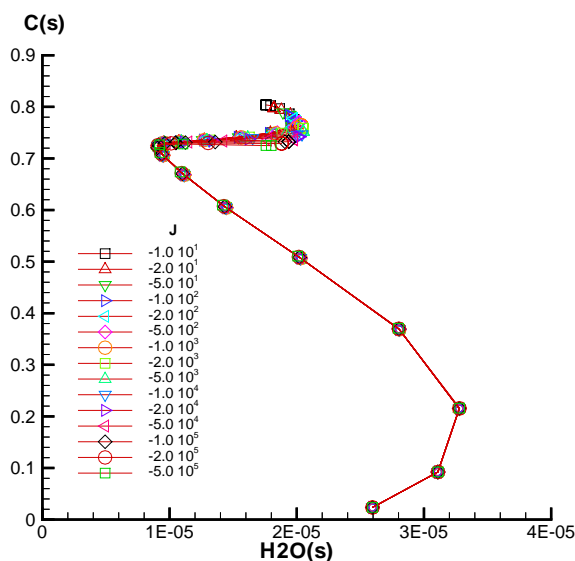


Abbildung 6.3: Projektionen in der $C(s)$ - $H_2O(s)$ -Ebene für verschiedene Anfangsbedingungen als Beispiel zur ILDM-Identifizierung, wobei die erste μs der chemischen Dynamik abgeschnitten wird.

sen mit Zeitskalen größer gleich $1 \mu s$ interessiert, die chemische Dynamik von kleineren Zeitpunkten werden also vernachlässigt. Man erkennt dabei, daß zum Zeitpunkt $t = 1 \mu s$ die Oberflächenspezies $H_2O(s)$ schon (verhältnismäßig) viel gebildet wird, während die $C(s)$ -Bildung noch nicht richtig in Gang gesetzt wird. Abb. 6.4 zeigt den Verlauf der Trajektorien nach $50 \mu s$, hier ist zu sehen, daß nach dieser kurzen Zeit $C(s)$ stark gebildet wird. Nach dem Resultat aus Abschnitt 3.2 befindet sich das System in diesem Zeitbereich in einer katalytischen Zündungsphase, so daß hier schnelle chemische Prozesse zu erwarten sind. Betrachtet man die chemische Dynamik zu Zeitpunkt $t=1 \text{ ms}$, dann hat sich $C(s)$ -Konzentration lediglich von ca 0.6 auf 0.7 verändert, und die $H_2O(s)$ -Konzentration bleibt bei $1.2 \cdot 10^{-5}$ kaum verändert, wie aus Abb. 6.5 zu entnehmen ist.

Mit Hilfe der obigen Beispielen wird anschaulich dargestellt, daß die Oberflächenspezies $C(s)$ und $H_2O(s)$ bis zur Zeit von $50 \mu s$ große Veränderungen erfahren haben. Dies bedeutet, daß bis zur Zündungsphase ein schneller Relaxationsprozeß festgestellt werden kann. Von $50 \mu s$ bis 1 ms wird der Verlauf der Trajektorien dagegen verlangsamt, dies deutet darauf hin, daß das System nun von langsamen chemischen Prozessen kontrolliert wird. Diese Erscheinungen entsprechen gerade den Eigenschaften der ILDM. Daher kann man grob sagen, daß mindestens ein Teil der gesuchten ILDM auf den restlichen Trajek-

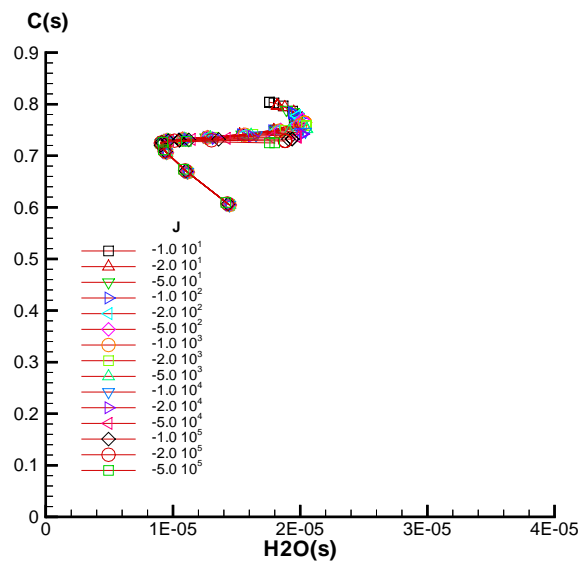


Abbildung 6.4: Projektionen in $C(s)$ - $H_2O(s)$ -Ebene für verschiedene Anfangsbedingungen als Beispiel zur ILDM-Identifizierung, wobei die erste $50 \mu s$ der chemischen Dynamik abgeschnitten wird.

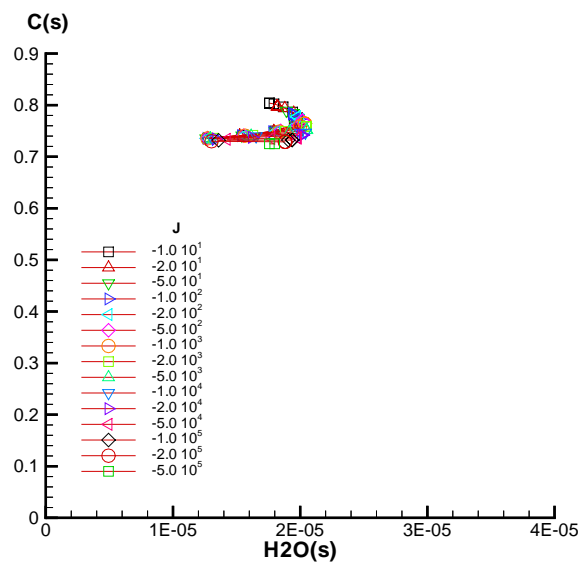


Abbildung 6.5: Projektionen in $C(s)$ - $H_2O(s)$ -Ebene für verschiedene Anfangsbedingungen als Beispiel zur ILDM-Identifizierung, wobei die erste ms der chemischen Dynamik abgeschnitten wird.

torien bis zum Gleichgewicht liegen müßte.

6.3 1-D ILDMs des behandelten Oberflächenreaktionssystems

In diesem Abschnitt werden die 1-dimensionalen ILDMs für das Methan-Luft-System auf Platin dargestellt. Dafür werden die Ergebnisse aus den Simulationen der Staupunktströmung zur Verfügung gestellt. Die ILDM ist ein Unterraum des Zustandsraums und die eindimensionale ILDM ist eine Kurve im Zustandsraum. Wie bereits erwähnt, ist eine bildliche Darstellung vom vieldimensionalen Zustandsraum nicht möglich. Deswegen wird die eindimensionale ILDM auf verschiedenen Speziesebenen projiziert und durch die projizierten Profile im Speziesebenen wiedergegeben.

Diese einfache Analyse anhand der Trajektorien in die C(s)-H₂O(s)-Ebene im letzten Abschnitt kann zwar die ILDM grob identifizieren, die lokale Dimension der ILDM bleibt aber zunächst unbekannt. Eine genauere Bestimmung der ILDM wurde mathematisch durchgeführt. Nach der Vorgehensweise, die vorher im einleitenden Teil erläutert wurde, wurden die relaxierten Lösungen und die Anzahl der relaxierten Moden berechnet.

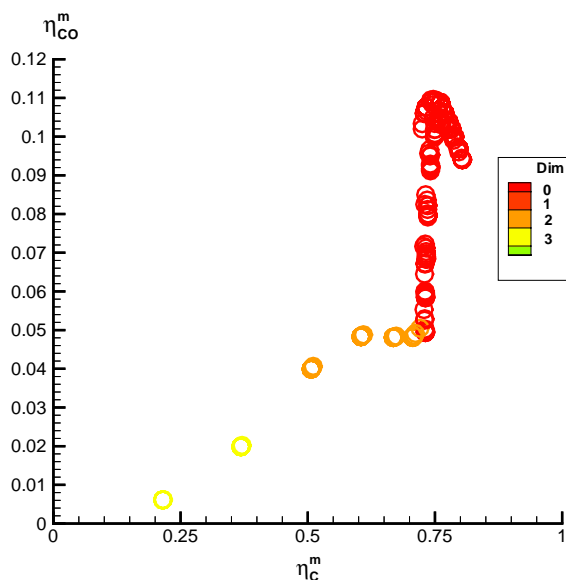


Abbildung 6.6: Beispiel für Relaxationsprozesse und berechnete lokale ILDM projiziert auf die C(s)-CO(s)-Ebene.

Die Ergebnisse werden zuerst in Abb. 6.6 dargestellt. Die Punkte in der C(s)-CO(s)-Ebene zeigen die berechneten ILDMs mit unterschiedlichen lokalen Dimensionen. Da-

bei ist zu sehen, daß in der frühen Phase die ILDM mit Dimension 3 (die hellgelben Punkte) bestimmt werden kann. In der Zündphase kann die zweidimensionale ILDM (die orangefarbige Punkte) berechnet werden. Danach wird die berechnete ILDM (die roten Punkte) eindimensional bis schließlich der Gleichgewichtszustand mit nulldimensionaler ILDM erreicht wird. Durch die Reduktion der Dimension können andererseits Relaxationsprozesse wiedergegeben werden: Die chemische Prozesse stehen vermehrt im partiellen Gleichgewicht.

Die Zustandsdiagramme aus Abschnitt 4.3 zeigen, daß die ILDMs überwiegend 1-D Charakter haben. In Abhängigkeit von der Fortschrittsvariablen $C(s)$ werden nun die 1-dimensionalen ILDMs für die katalytische Methan-Oxidation auf der Pt-Oberfläche bei einer konstanten Oberflächentemperatur von 960 K in den Abb. 6.7 und 6.8 veranschaulicht. Zu bemerken ist, daß die 1-D ILDMs auch die nulldimensionalen Gleichgewichtspunkte enthalten. Der Index m in der Abbildung steht für die relaxierte Lösung.

Eine in Abb. 6.7 und 6.8 ersichtliche Tatsache ist, daß die 1-D ILDMs in einem engen Bereich vorliegen. Dies bringt enorme Vorteile mit sich, wenn für die Implementierung die ILDMs tabelliert werden. Mit kleineren Gültigkeitsbereichen reduziert sich der Speicherbedarf, wenn es um mehrdimensionale ILDMs geht, überproportional.

Bei der Anwendung der ILDM kommt immer die Genauigkeit der reduzierten Reaktionsmodelle in Frage. Von dem 1-D Charakter der ILDM aus dem Beispielsystem wird abgewichen, wenn man die Zustandsdiagramme von einigen kleinen Oberflächenradikalen wie z. B. bei $\text{CO}_2(s)\text{-H}_2\text{O}(s)$ betrachtet. Hierbei verstreuen sich die Gleichgewichtszustände in Abhängigkeit von Streckungen, die Unterschiede sind jedoch betragsmäßig klein. Falls man trotzdem diese kleinen Differenzen in der ILDM mitberücksichtigen will, dann muß die Dimension der ILDM um eins erhöht werden, d.h. man benötigt dafür eine 2-D ILDM.

6.4 2-D ILDMs des behandelten Oberflächenreaktionssystems

Für die Darstellung von 2-D ILDMs werden die Fortschrittsvariablen $C(s)$ und $\text{H}_2\text{O}(s)$ verwendet. Die Punkte in Abb. 6.9 und 6.10 befinden sich auf einer 2-D ILDM (Hyperfläche). Jeder aufgetragene Zustand ist zusätzlich mit der lokalen Dimension versehen, die zusätzlich farblich gekennzeichnet ist. Der grüne Punkt bedeutet die 2-dimensionale ILDM und der rote Punkt die 1-dimensionale ILDM.

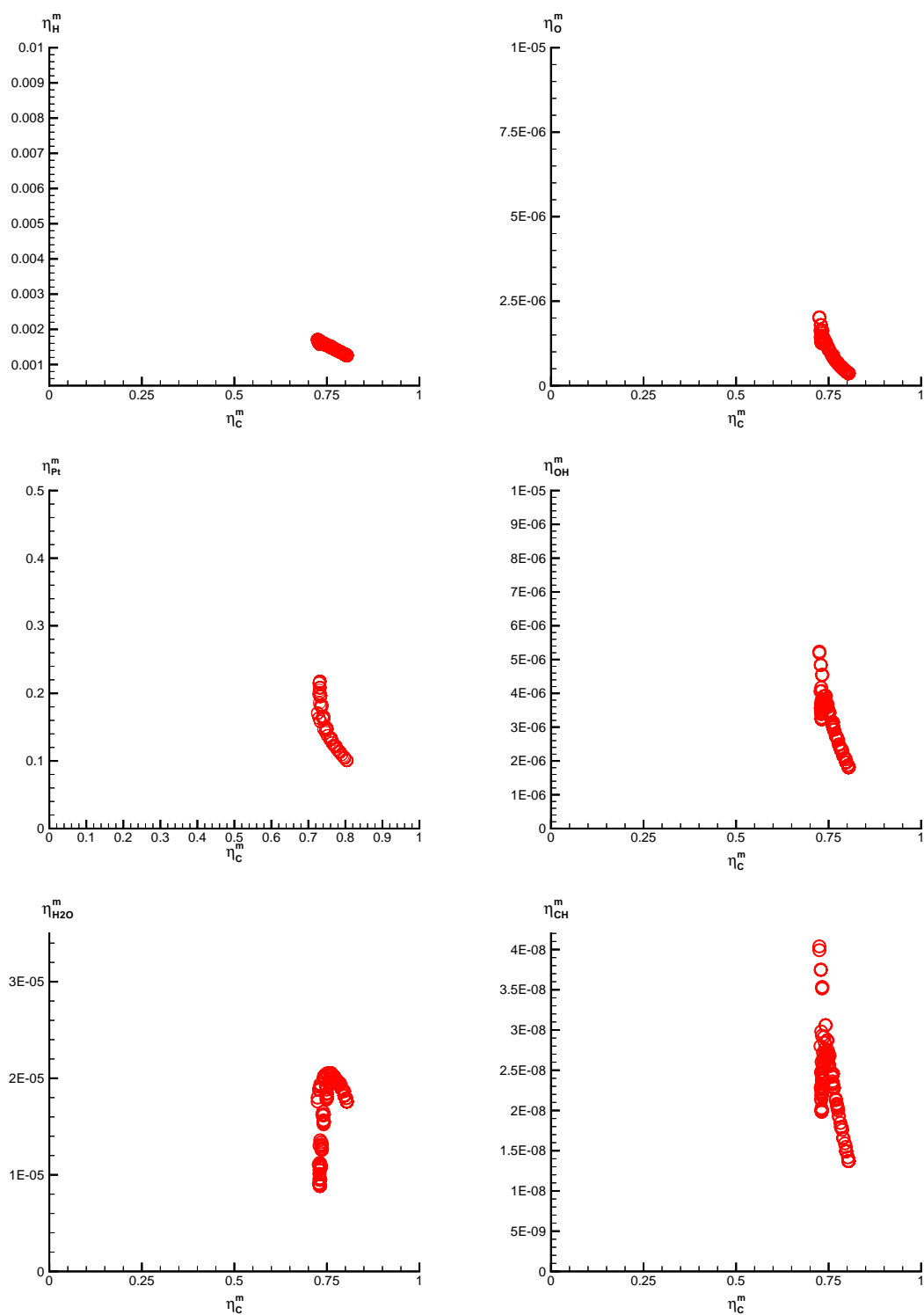


Abbildung 6.7: 1-D ILDMs für das heterogene Reaktionssystem Methan-Luft-Gemisch auf Pt-Oberfläche bei $T_w = 960$ K.

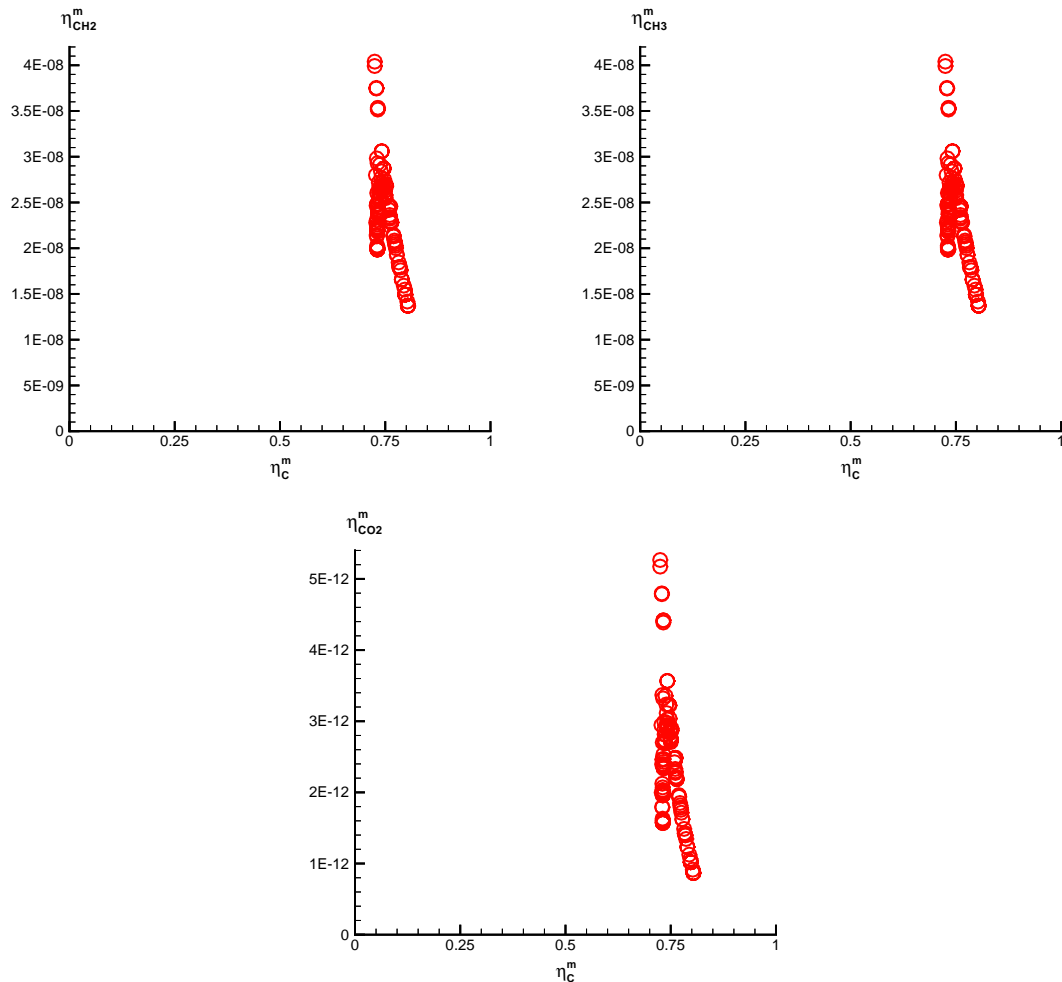


Abbildung 6.8: 1-D ILDMs für das heterogene Reaktionssystem Methan-Luft-Gemisch auf Pt-Oberfläche bei $T_w = 960$ K.

An den dargestellten Graphiken läßt sich eine Eigenschaft der ILDM feststellen, daß die ILDM eine gekrümmte nichtlineare Hyperfläche im Zustandsraum ist, weil die chemische Kinetik extrem nichtlineare Terme in den Erhaltungsgleichungen bedingt.

Man erkennt dabei, daß auch die 2-D ILDMs einen engen Gültigkeitsbereich besitzen. So kann bei Erhöhung der Dimension die Datenspeicherung in akzeptablen Umfang gehalten werden.

6.5 Zusammenfassung

In den letzten Abschnitten wurde gezeigt, wie die ILDMs für Oberflächenprozesse im Zustandsraum bestimmt werden können. Damit können die ILDMs verwendet werden,

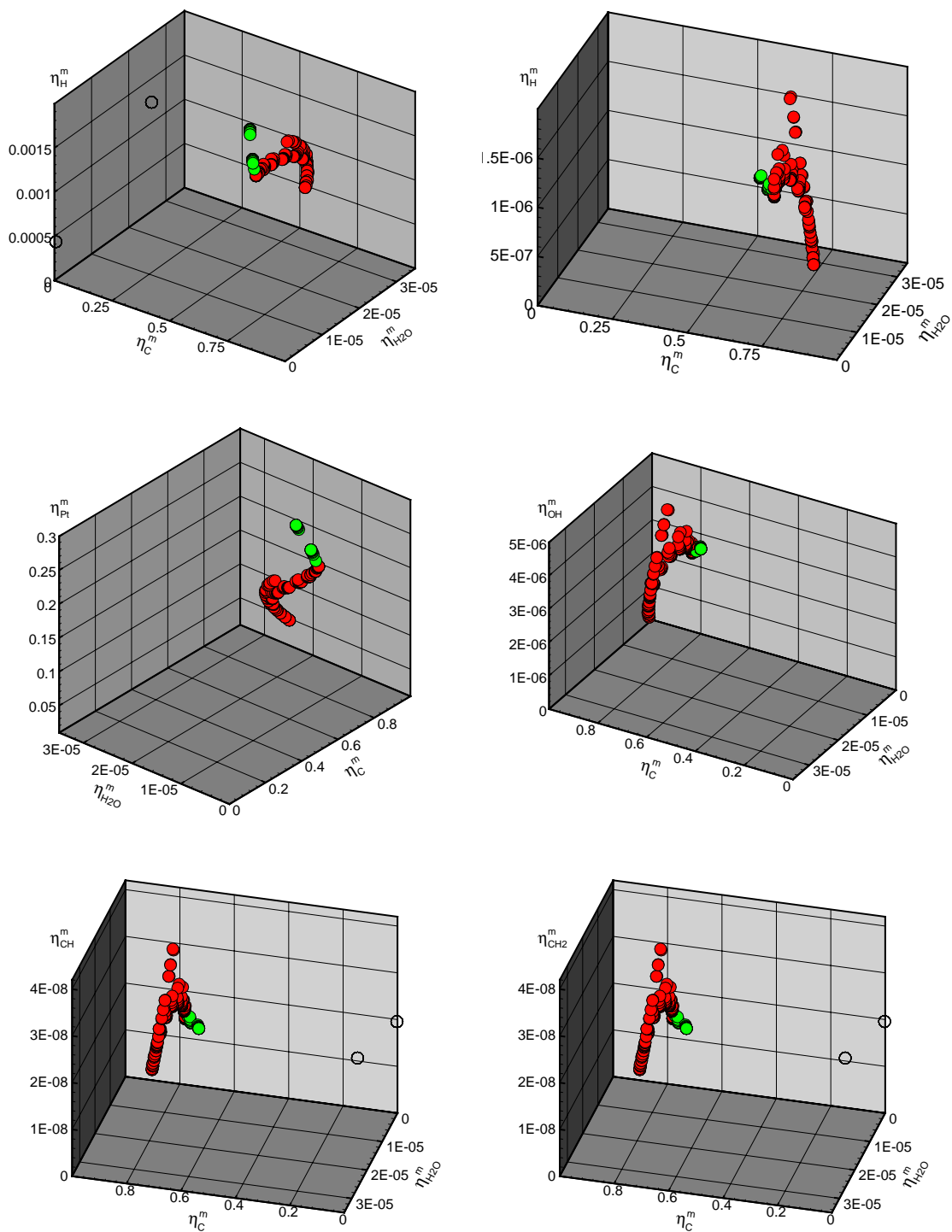


Abbildung 6.9: 2-D ILDMs für das heterogene Reaktionssystem Methan-Luft-Gemisch auf Pt-Oberfläche bei $T_w = 960$ K.

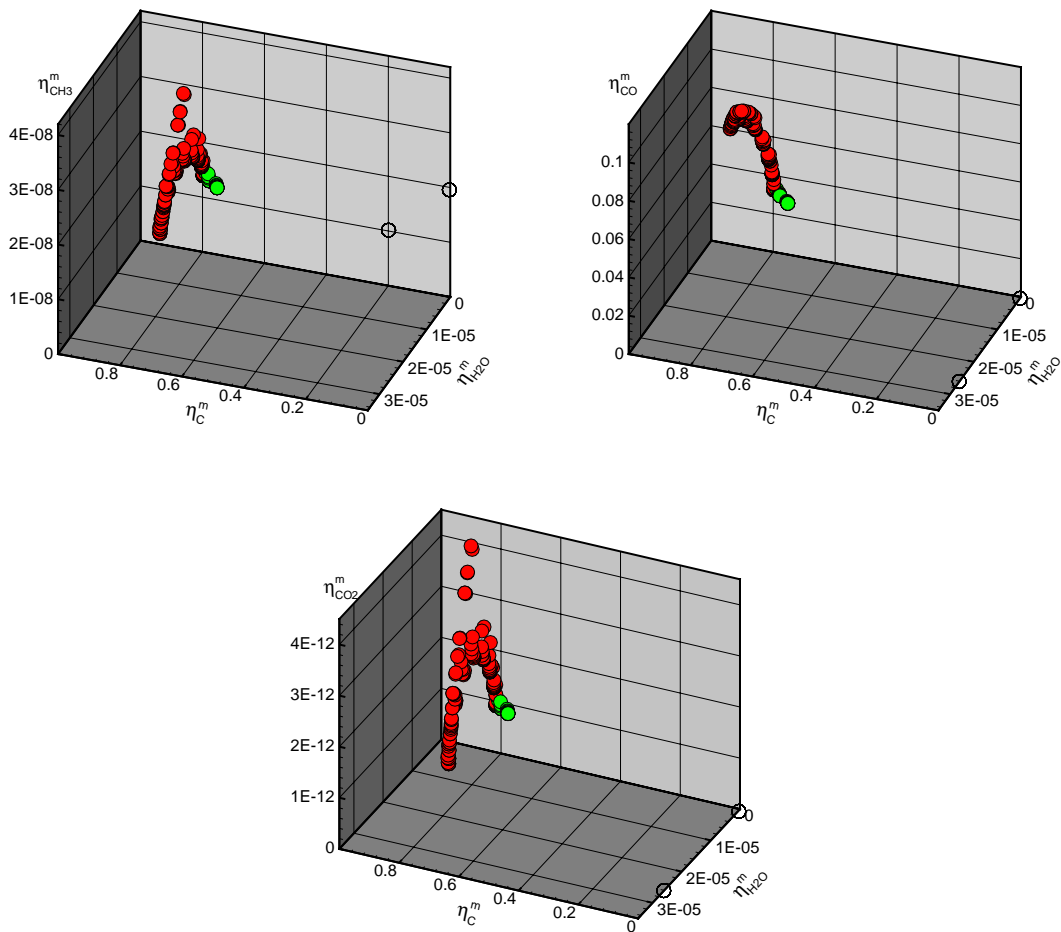


Abbildung 6.10: 2-D ILDMs für das heterogene Reaktionssystem Methan-Luft-Gemisch auf Pt-Oberfläche bei $T_w = 960$ K.

um die Dynamik sowohl in der Gasphase als auch auf der Oberfläche für die katalytische Methan-Oxidation zu beschreiben. Die hier besprochenen ILDMs für Oberflächenprozesse sind nur in Anlehnung an existierende detaillierte Lösungen berechnet worden. Das bedeutet, daß nur Punkte auf der ILDM berechnet werden können. Wünschenswert ist es, daß eine glatte Hyperfläche vorliegt, die alle möglichen in Verbrennungsprozesse auftretenden Bereiche im Zustandsraum überdeckt, wie beispielsweise in Abb. 6.1 dargestellt ist. Diese erhält man z.B. dadurch, indem die ILDMs im voraus berechnet werden.

Kapitel 7

ILDG-Gleichung für gekoppelte Gasphasen- und Oberflächenprozesse

Die bisherigen Analysen und Rechnungen haben gezeigt, daß die ILDMs sowohl für die Gasphasen- als auch für die Oberflächenreaktionen gefunden und die lokale Dimension der ILDMs entsprechend bestimmt werden können. Zur Bestimmung der ILDM werden aus den verallgemeinerten Erhaltungsgleichungen nur die Reaktionsterme für die Gasphase und die Oberfläche berücksichtigt. Dabei wird der Term $\Xi(\psi, \nabla\psi, \nabla^2\psi)$ in Gl. (5.1) außer Acht gelassen. Bei den meisten technisch relevanten Verbrennungsprozessen findet eine Kopplung zwischen chemischer Reaktion und physikalischen Prozessen statt. In diesem Kapitel wird gezeigt, welche Einflüsse die physikalischen Prozesse auf die ILDM haben und welche Konsequenz sich für die ILDM-Bestimmungsgleichung ergibt.

Die physikalischen Prozesse stellen eine Störung für die chemische Kinetik dar. Im Zusammenhang mit der ILDM-Methode können die physikalischen Prozesse das chemische System von der ILDM wegbewegen.

Physikalische Prozesse setzen sich aus Konvektion und Transportprozessen wie z.B. Diffusion zusammen. Man kann sagen, daß die Konvektion keine Störung für die ILDM darstellt. Da ein thermokinetischer Zustand nicht durch Konvektion verändert werden kann (der wird dabei nur von einem Ort zum anderen transportiert). Dagegen beeinflussen Transportprozesse lokale Größen der Zustandsvariablen (wie z.B. die Diffusion die lokale Spezieskonzentration). Man kann die Störung Ξ von Transportprozessen in zwei Teile zerlegen, wie Abb. 7.1 darstellt. Eine Komponente π_s liegt in Richtung der ILDMs, die eine Fortbewegung auf der ILDM bewirkt. Die zweite Komponente π_f liegt in Richtung der schnell relaxierenden Prozesse, die versucht, einen Zustand aus der ILDM wegzubewegen. Die Wegbewegung kann aber durch die schnell relaxierenden chemischen Prozesse wieder zum Ausgangszustand auf den ILDMs zurückgebracht werden, weil die entkop-

**Störung der
Bewegung
innerhalb der
Mannigfaltigkeit**

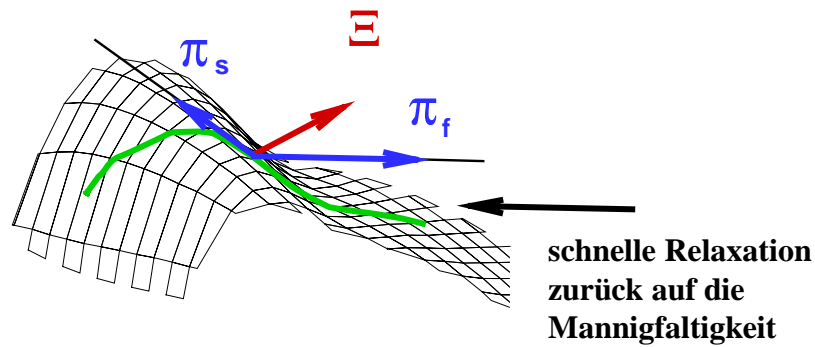


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Behandlung von physikalischen Prozessen im Kontext der ILDM im Zustandsraum.

pelten schnell relaxierenden chemischen Prozesse schneller als die Transportprozesse verlaufen. Deshalb kann die Komponente in Richtung der schnell relaxierenden chemischen Prozesse vernachlässigt werden. Nur die Komponente entlang der ILDM soll als Störung berücksichtigt werden. Dies wird mathematisch durch eine Projektion der Transportprozesse auf die ILDMs realisiert [2]. Die projizierten Gleichungen sind dann

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \psi_{\theta}^{+} F(\psi(\theta)) - v \text{grad} \theta - \frac{1}{\rho} \psi_{\theta}^{+} Z_s \tilde{Z}_s \cdot \text{div} D \psi_{\theta} \text{grad} \theta \quad (7.1)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \eta_{\xi}^{+} H(\psi(\theta), \eta(\xi)). \quad (7.2)$$

Hierbei sind ψ_{θ} und η_{ξ} jeweils die Matrix von Partialableitungen der Zustandsvariablen ψ bzw. η durch die reduzierten Variablen θ bzw. ξ . Die Matrizen ψ_{θ}^{+} und η_{ξ}^{+} sind die pseudo-invertierten Moore-Penrose-Matrizen und $Z_s \tilde{Z}_s$ kennzeichnen die lokale Projektionsmatrix. Die Gl. (7.1), (7.2) geben an, wie die Erhaltungsgleichungen für die Gasphase und die Oberfläche auf Basis der reduzierten Reaktionsmechanismen zu lösen sind.

Es bleibt noch zu erklären, wie es an der Grenzfläche aussieht, wenn die Oberflächenchemie und Gasphasenprozesse jeweils durch die reduzierten Variablen beschrieben werden. Bei der Teilchenmassenerhaltung an der Grenzfläche (siehe Gl. (2.34)) z.B. wird berücksichtigt, daß Oberflächenprozesse wie Adsorption, Desorption mit chemischer Reaktion und physikalischen Prozessen in der Gasphase gekoppelt sind. Dieser chemische

Quellterm stellt wegen der Oberflächenprozesse auch eine Störung für die Gasphasenkinetik in der Grenzschicht dar, weil durch die Oberflächenprozesse die Spezieskonzentration in der Gasphase verändert werden kann. Diese Störung kann analog zu physikalischen Prozessen behandelt werden, d.h. Oberflächenreaktionen (im Sinne von Adsorption und Desorption) sollen zusammen mit physikalischen Prozessen auf die ILDMs für die Gasphase projiziert werden. Die projizierte Randbedingung (2.34) sieht dann wie folgt aus

$$0 = \psi_{\theta}^+ V_s \tilde{V}_s \left\{ G(\psi(\theta), \eta(\xi)) - v^s \psi(\theta) - \frac{1}{\rho} D \text{grad} \psi(\theta) \right\} \quad (7.3)$$

mit $V_s \tilde{V}_s$ als die gesamte Projektionsmatrix.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dynamik der heterogenen Reaktionssysteme untersucht und die Methode der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten (ILDm) auf die Oberflächenprozesse angewandt.

Die ILDM-Methode dient zur Reduzierung von detaillierten Reaktionsmechanismen und beruht auf der Tatsache, daß bei den Verbrennungsprozessen die chemischen Reaktionen unterschiedliche Zeitskalen besitzen. Die sehr schnell verlaufenden chemischen Prozesse (schneller als die von physikalischen Prozesse) können lokal durch eine mathematische Analyse identifiziert werden. Für solche schnellen chemischen Prozesse kann partielles Gleichgewicht oder Quasistationarität angenommen werden. Diese lassen sich dann durch algebraische Gleichungen beschreiben. Somit lassen sich die schnellen chemischen Prozesse von der gesamten Systemdynamik entkoppeln. Danach wird die Systemdynamik nur durch die langsamen chemischen Prozesse bestimmt. Diese wenigen langsamen chemischen Prozesse bilden im Zustandsraum einen niedrigdimensionalen Unterraum, der als intrinsische niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit bezeichnet wird. Die ILDMs wurden bisher für zahlreiche reaktive Systeme in der Gasphase bestimmt und in vielen technischen relevanten Reaktionssystemen erfolgreich eingesetzt. Die ebenso schnell verlaufenden katalytischen Oberflächenprozesse verfügen über den gleichen dynamischen Charakter. Daher läßt sich die ILDM-Methode auch auf heterogene Reaktionssysteme anwenden.

In der Arbeit wurden heterogene Reaktionssysteme durch Erhaltungsgleichungen beschrieben. Die für die Modellierung erforderlichen Oberflächenreaktionsmodelle und die Randwertprobleme wurden neben der Modellierung reaktiver Strömung diskutiert. Zur Beschreibung der Gasphasen- und Oberflächenkinetik wurden detaillierte Mechanismen aus Elementarreaktionen verwendet, die auf der molekularen Ebene ablaufen. Die da-

durch berechneten detaillierten Lösungen stehen dann für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Detaillierte Reaktionsmodelle sind im allgemeinen sehr umfangreich, so daß in der Arbeit zwei einfache Geometrien (unendliche Platte und unendliche Zylinder) für die Strömung verwendet wurden, um die Rechenzeit zu reduzieren und den Einsatz detaillierter Modelle zu ermöglichen. Außerdem beschränkte sich die Untersuchung auf laminare reaktive Strömungen, die Kontakt mit einer katalytischen Oberfläche haben.

Zum Beginn wurde die Dynamik heterogener Reaktionssysteme anhand von zwei Beispielen analysiert: ein katalytischer Platin-Draht mit Knallgas und ein Methan-Luft-Gemisch auf einer Platin-Oberfläche, die jeweils durch vereinfachte Konfiguration wie unendlichen Zylinder und Staupunktströmung annähernd beschrieben werden können. Die Simulationsergebnisse wurden als zeitlicher Verlauf dargestellt. Die bei Simulation des katalytischen Drahtes ermittelte Zündzeit und Zündtemperatur wurden mit experimentellen Daten verglichen, eine gute Übereinstimmung konnte festgestellt werden. Damit konnte das Simulationsprogramm verifiziert werden.

Als weiteres wurde der Zustandsraum für die Untersuchung der Dynamik betrachtet. Der Zustandsraum wird von skalaren Variablen wie Enthalpie, Druck, Spezieskonzentrationen aufgespannt. Diese Variablen charakterisieren den Zustand des chemischen reaktiven Systems und werden als Zustandsvariablen bezeichnet. Die Betrachtung der Dynamik im Zustandsraum bringt viele Vorteile mit sich: Da die chemische Reaktionsrate nur von lokalen Spezieskonzentrationen und der Temperatur (also von Zustandsvariablen) abhängt, läßt sich die Abhängigkeit chemischer Reaktion im Zustandsraum besser analysieren. Dies führt zum Ziel dieser Arbeit, die ILDM, einen Unterraum im Zustandsraum, für Oberflächenprozesse zu bestimmen. Für diesen Zweck wurden die Ergebnisse der Methan-Oxidation auf Pt-Oberfläche in Staupunktströmung in 2-dimensionalen Zustandsdiagrammen von Oberflächenspezies dargestellt und diskutiert.

Eine genauere Untersuchung des dynamischen Verhaltens läßt sich mittels einer Zeitskalenanalyse durchführen. Die Zeitskalenanalyse basiert auf einer lokalen Eigenwertuntersuchung nach lokaler Linearisierung des dynamischen Systems. Die Eigenwerte wurden sowohl für die Gasphasen- als auch für die Oberflächenreaktionen für das Beispiel katalytischer Methan-Oxidation bestimmt. Nach einer Sortierung in absteigender Reihenfolge konnten die langsamen und schnellen Zeitskalen identifiziert werden.

Mit den Kenntnissen aus der Zeitskalenanalyse können die schnell relaxierenden chemischen Prozesse lokal von der Systemdynamik entkoppelt werden. Zur Validierung der Methode der intrinsischen niedrig-dimensionalen Mannigfaltigkeiten wurde die reduzier-

te Lösung mit der detaillierten Lösung verglichen, dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Lösungen festgestellt werden.

Basierend auf der Zeitskalenanalyse kann die Methode zur Bestimmung der ILDMs mathematisch formuliert werden, das für Gasphasenreaktionen bereits verwendete Konzept wurde auf Oberflächenprozesse übertragen. Mit den bestimmten ILDMs lassen sich dann die Oberflächenspezies als Funktion von einer kleinen Zahl, der sogenannten Fortschrittsvariablen, beschreiben.

Oberflächenprozesse sind über Adsorption und Desorption mit chemischer Reaktion und physikalischen Prozessen in der Gasphase gekoppelt, sie stellen wie physikalische Prozesse eine Störung für die ILDMs der Gasphase dar. Für den Einsatz der ILDM-Methode müssen deshalb Oberflächenprozesse zusammen mit physikalischen Prozessen an den reduzierten Mechanismen in der Grenzschicht angepaßt werden. Für diesen Zweck wurde eine mathematische Gleichung eingeführt, die Oberflächenprozesse und physikalische Prozesse lokal auf die ILDM projiziert, und damit eine geeignete Randbedingung bei Verwendung reduzierter Reaktionsmechanismen liefert.

Anhang A

Herleitung der Energiebilanz in der Grenzschicht

Die Integralform der Teilchenmassen- und Energiebilanz in der Grenzschicht sind jeweils durch

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \rho w_i}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} (\vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i) \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^s} \dot{s}_i M_i dA + \int_{\Omega^+} \dot{w}_i M_i dV, \quad i = 1, \dots, n_g \quad (\text{A.1})$$

und

$$\begin{aligned} \int_{\Omega^-} \frac{\partial \rho_{cat} c_{p,cat} T}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} \frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} dV = & - \int_{\partial\Omega_g^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega_g^+} \rho \vec{u} h \vec{n} dA \\ & - \int_{\partial\Omega^s} \vec{j}_{rad} \vec{n} dA + \dot{Q}_h - \int_{\partial\Omega_i^+} \vec{j}_l dA \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

beschrieben.

Wegen

$$\frac{\partial \rho w_i}{\partial t} = \rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + w_i \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

folgt

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{\partial \rho w_i}{\partial t} - w_i \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (\text{A.4})$$

In Gl. (A.2) ist

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} &= \frac{\partial \rho h}{\partial t} = h \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial h}{\partial t} = \rho \frac{\partial \sum_i^{n_g} h_i w_i}{\partial t} + h \frac{\partial \rho}{\partial t} \\
&= \rho \left[\sum_i^{n_g} h_i \frac{\partial w_i}{\partial t} + \sum_i^{n_g} w_i \frac{\partial h_i}{\partial t} \right] + h \frac{\partial \rho}{\partial t} \\
&= \rho \sum_i^{n_g} h_i \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho \sum_i^{n_g} w_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} + h \frac{\partial \rho}{\partial t} \\
&= \rho \sum_i^{n_g} h_i \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + h \frac{\partial \rho}{\partial t}
\end{aligned} \tag{A.5}$$

Mit Gl. (A.4), (A.1) und Konti-Gl. in Gl. (A.5) eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega^+} \frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} dV &= \int_{\Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i \left(\frac{\partial \rho w_i}{\partial t} - w_i \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) dV + \int_{\Omega^+} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} h \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \\
&= - \int_{\partial \Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i (\vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i) \vec{n} dA + \int_{\partial \Omega^g} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA + \int_{\Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i \dot{w}_i M_i dV \\
&\quad - \int_{\Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i w_i \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} h \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \\
&= - \int_{\partial \Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i (\vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i) \vec{n} dA + \int_{\partial \Omega^g} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA + \int_{\Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i \dot{w}_i M_i dV \\
&\quad - \int_{\Omega^+} h \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} h \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \\
&= - \int_{\partial \Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i (\vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i) \vec{n} dA + \int_{\partial \Omega^g} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA \\
&\quad + \int_{\Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i \dot{w}_i M_i dV + \int_{\Omega^+} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Das Kontrollvolumen Ω^+ enthält Teilvolumen Ω_g^+ und Ω_u^+ jeweils vor und nach dem Katalysator. Da hinter dem Katalysator keine Reaktion stattfinden soll, gelten die drei Terme: Konvektions- und Transportbedingte Wärme, Oberflächenreaktions- und Gasphasenreaktionswärme aus Gl. (A.6) nur für Ω_g^+ auf der Brennstoffseite. Der Wärmeverlust hinter dem Katalysator wird allgemein durch den Term \vec{j}_l modelliert. Mit Gl. (A.6) in Gl.

(A.2) eingesetzt

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega^-} \frac{\partial \rho_{cat} c_{p,cat} T}{\partial t} dV & - \int_{\partial\Omega_g^+} \sum_i^{n_g} h_i (\vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i) \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^s} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA \\
& + \int_{\Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i \dot{w}_i M_i dV + \int_{\Omega^+} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \\
& = - \int_{\partial\Omega_g^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega_g^+} \rho \vec{u} h \vec{n} dA \\
& - \int_{\partial\Omega^s} \vec{j}_{rad} \vec{n} dA + \dot{Q}_h - \int_{\partial\Omega_{it}^+} \vec{j}_l dA \\
\int_{\Omega^-} \frac{\partial \rho_{cat} c_{p,cat} T}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV & = \int_{\partial\Omega_g^+} \sum_i^{n_g} h_i (\vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i) \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^s} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA \\
& - \int_{\Omega^+} \sum_i^{n_g} h_i \dot{w}_i M_i dV - \int_{\partial\Omega_g^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega_g^+} \rho \vec{u} h \vec{n} dA \\
& - \int_{\partial\Omega^s} \vec{j}_{rad} \vec{n} dA + \dot{Q}_h - \int_{\partial\Omega_{it}^+} \vec{j}_l dA
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Mit Grenzübergang $\Delta x \rightarrow d_{cat}$ mit der Katalysatordicke d_{cat} ergibt sich die DGL für Katalysator:

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega^-} \frac{\partial \rho_{cat} c_{p,cat} T}{\partial t} dV & = \int_{\partial\Omega_g^+} \sum_i^{n_g} h_i (\vec{j}_i + \rho \vec{u} w_i) \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^s} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA \\
& - \int_{\partial\Omega_g^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega_g^+} \rho \vec{u} h \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^s} \vec{j}_{rad} \vec{n} dA + \dot{Q}_h - \int_{\partial\Omega_{it}^+} \vec{j}_l dA \\
& = \int_{\partial\Omega_g^+} \sum_i^{n_g} h_i \vec{j}_i dA - \int_{\partial\Omega^s} \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i dA \\
& - \int_{\partial\Omega_g^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^s} \vec{j}_{rad} \vec{n} dA + \dot{Q}_h - \int_{\partial\Omega_{it}^+} \vec{j}_l dA
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Die Differentialform lautet dann:

$$\begin{aligned}
\rho_{cat} c_{p,cat} d_{cat} \frac{\partial T}{\partial t} & = \sum_i^{n_g} h_i \vec{j}_i \vec{n} - \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i - \vec{j}_q \vec{n} dA \\
& - \vec{j}_{rad} \vec{n} + \frac{\dot{Q}_h}{A_{cat}} - \vec{j}_l
\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial T}{\partial t} & = \frac{1}{\rho_{cat} c_{p,cat} d_{cat}} \left(\sum_i^{n_g} h_i \vec{j}_i \vec{n} - \sum_i^{n_g} h_i \dot{s}_i M_i - \vec{j}_q \vec{n} dA \right. \\
& \left. - \vec{j}_{rad} \vec{n} + \frac{\dot{Q}_h}{A_{cat}} - \vec{j}_l \right)
\end{aligned} \tag{A.10}$$

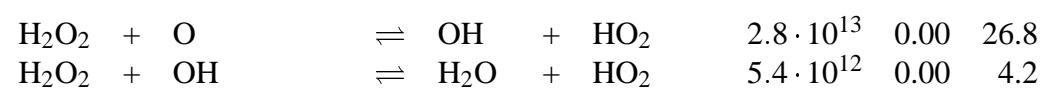
Anhang B

Reaktionsmechanismen

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die in der vorliegenden Arbeit benutzten detaillierten Gasphasen- und Oberflächenreaktionsmechanismen. Ein Gleichgewichtspfeil (\rightleftharpoons) zeigt an, daß die Rückreaktion berücksichtigt wird. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion werden aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Arrheniuskoeffizienten haben die folgenden Einheiten: A: [cm,mol,s], β : [-] und E_a : [kJ/mol].

B.1 Reaktionsmechanismus des H₂-O₂-Systems [3]

Reaktion	A	β	E_a
O ₂ + H \rightleftharpoons OH + O	$2.0 \cdot 10^{14}$	0.00	70.3
H ₂ + O \rightleftharpoons OH + H	$5.1 \cdot 10^{04}$	2.67	26.3
H ₂ + OH \rightleftharpoons H ₂ O + H	$1.0 \cdot 10^{08}$	1.60	13.8
OH + OH \rightleftharpoons H ₂ O + O	$1.5 \cdot 10^{09}$	1.14	0.4
H + H + M \rightleftharpoons H ₂ + M	$1.8 \cdot 10^{18}$	-1.0	0.0
O + O + M \rightleftharpoons O ₂ + M	$2.9 \cdot 10^{17}$	-1.0	0.0
H + OH + M \rightleftharpoons H ₂ O + M	$2.2 \cdot 10^{22}$	-2.0	0.0
H + O ₂ + M \rightleftharpoons HO ₂ + M	$2.3 \cdot 10^{18}$	-0.8	0.0
HO ₂ + H \rightleftharpoons OH + OH	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.0	4.2
HO ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ + O ₂	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	2.9
HO ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ O + O	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	7.2
HO ₂ + O \rightleftharpoons OH + O ₂	$1.8 \cdot 10^{13}$	0.0	-1.7
HO ₂ + OH \rightleftharpoons H ₂ O + O ₂	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0
HO ₂ + HO ₂ \rightleftharpoons H ₂ O ₂ + O ₂	$2.5 \cdot 10^{11}$	0.0	-5.2
OH + OH + M \rightleftharpoons H ₂ O ₂ + M	$3.3 \cdot 10^{22}$	-2.0	0.0
H ₂ O ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ + HO ₂	$1.7 \cdot 10^{12}$	0.00	15.7
H ₂ O ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ O + OH	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.00	15.0



B.2 Reaktionsmechanismus des CH₄-O₂-Systems [4]

Reaktion	A	β	E_a
H₂-O₂Reaktionen			
O ₂ + H \rightleftharpoons OH + O	$2.0 \cdot 10^{14}$	0.00	70.3
H ₂ + O \rightleftharpoons OH + H	$5.1 \cdot 10^{04}$	2.67	26.3
H ₂ + OH \rightleftharpoons H ₂ O + H	$1.0 \cdot 10^{08}$	1.60	13.8
OH + OH \rightleftharpoons H ₂ O + O	$1.5 \cdot 10^{09}$	1.14	0.4
H + H + M \rightleftharpoons H ₂ + M	$1.8 \cdot 10^{18}$	-1.0	0.0
O + O + M \rightleftharpoons O ₂ + M	$2.9 \cdot 10^{17}$	-1.0	0.0
H + OH + M \rightleftharpoons H ₂ O + M	$2.2 \cdot 10^{22}$	-2.0	0.0
H + O ₂ + M \rightleftharpoons HO ₂ + M	$2.3 \cdot 10^{18}$	-0.8	0.0
HO ₂ + H \rightleftharpoons OH + OH	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.0	4.2
HO ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ + O ₂	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	2.9
HO ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ O + O	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	7.2
HO ₂ + O \rightleftharpoons OH + O ₂	$1.8 \cdot 10^{13}$	0.0	-1.7
HO ₂ + OH \rightleftharpoons H ₂ O + O ₂	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0
HO ₂ + HO ₂ \rightleftharpoons H ₂ O ₂ + O ₂	$2.5 \cdot 10^{11}$	0.0	-5.2
OH + OH + M \rightleftharpoons H ₂ O ₂ + M	$3.3 \cdot 10^{22}$	-2.0	0.0
H ₂ O ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ + HO ₂	$1.7 \cdot 10^{12}$	0.00	15.7
H ₂ O ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ O + OH	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.00	15.0
H ₂ O ₂ + O \rightleftharpoons OH + HO ₂	$2.8 \cdot 10^{13}$	0.00	26.8
H ₂ O ₂ + OH \rightleftharpoons H ₂ O + HO ₂	$5.4 \cdot 10^{12}$	0.00	4.2
CO-CO₂ Reaktionen			
CO + OH \rightleftharpoons CO ₂ + H	$6.0 \cdot 10^{06}$	0.00	-3.1
CO + HO ₂ \rightleftharpoons CO ₂ + OH	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.00	98.7
CO + O + M \rightleftharpoons CO ₂ + M	$7.1 \cdot 10^{13}$	0.00	-19.0
CO + O ₂ \rightleftharpoons CO ₂ + OH	$2.5 \cdot 10^{12}$	0.00	200.0
C₁-Kohlenwasserstoff-Oxidation			
CH + O \rightleftharpoons CO + H	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CH + O ₂ \rightleftharpoons CHO + O	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CH + CO ₂ \rightleftharpoons CHO + CO	$3.8 \cdot 10^{12}$	0.00	2.9
CH + H ₂ O \rightleftharpoons ³ CH ₂ + OH	$1.9 \cdot 10^{12}$	0.00	-3.2
CH + OH \rightleftharpoons CHO + H	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
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	0.00
CHO + O \rightleftharpoons CO + OH	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
CHO + O \rightleftharpoons CO ₂ + H	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
CHO + OH \rightleftharpoons CO + H ₂ O	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.00	0.00
CHO + O ₂ \rightleftharpoons CO + HO ₂	$3.0 \cdot 10^{12}$	0.00	0.00

CHO	+ CHO	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ CO		3.0 · 10 ¹³	0.00	0.00
³ CH ₂	+ H	\rightleftharpoons	CH	+ H ₂		6.0 · 10 ¹²	0.00	-7.5
³ CH ₂	+ O	\rightarrow	CO	+ H	+ H	8.4 · 10 ¹²	0.00	0.0
³ CH ₂	+ ³ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+ H ₂		1.2 · 10 ¹³	0.00	3.4
³ CH ₂	+ ³ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+ H	+ H	1.1 · 10 ¹⁴	0.00	3.4
³ CH ₂	+ CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+ H		4.2 · 10 ¹³	0.00	0.0
³ CH ₂	+ O ₂	\rightleftharpoons	CO	+ H	+ OH	1.3 · 10 ¹³	0.00	6.2
³ CH ₂	+ O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂	+ H ₂		1.2 · 10 ¹³	0.00	6.2
¹ CH ₂	+ M	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+ M		1.2 · 10 ¹³	0.00	0.0
¹ CH ₂	+ O ₂	\rightleftharpoons	CO	+ OH	+ H	3.1 · 10 ¹³	0.00	0.0
¹ CH ₂	+ H ₂	\rightleftharpoons	CH ₃	+ H		1.08 · 10 ¹³	0.00	0.0
¹ CH ₂	+ CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+ H		1.6 · 10 ¹³	0.00	-2.38
CH ₂ O	+ M	\rightleftharpoons	CHO	+ H	+ M	5.0 · 10 ¹⁶	0.00	320.0
CH ₂ O	+ H	\rightleftharpoons	CHO	+ H ₂		2.3 · 10 ¹⁰	1.05	13.7
CH ₂ O	+ O	\rightleftharpoons	CHO	+ OH		4.2 · 10 ¹¹	0.57	11.6
CH ₂ O	+ OH	\rightleftharpoons	CHO	+ H ₂ O		3.4 · 10 ⁹	1.2	-1.9
CH ₂ O	+ HO ₂	\rightleftharpoons	CHO	+ H ₂ O ₂		3.0 · 10 ¹²	0.00	54.7
CH ₂ O	+ CH ₃	\rightleftharpoons	CHO	+ CH ₄		1.0 · 10 ¹¹	0.00	25.5
CH ₂ O	+ O ₂	\rightleftharpoons	CHO	+ HO ₂		6.0 · 10 ¹³	0.00	171.0
CH ₃	+ M	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+ H	+ M	1.0 · 10 ¹⁶	0.00	379.0
CH ₃	+ O	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ H		8.4 · 10 ¹³	0.00	0.0
CH ₃	+ H	\rightleftharpoons	CH ₄			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	+ M	3.3 · 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			1.7 · 10 ⁵³	-12.0	81.2
CH ₃	+ M	\rightleftharpoons	CH	+ H ₂	+ M	6.9 · 10 ¹⁴	-12.0	345.0
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 ₃ O	+ CH ₃ O	\rightarrow	CHO	+ CH ₃ OH		6.0 · 10 ¹¹	0.00	13.8
CH ₃ O	+ CHO	\rightarrow	CH ₂ O	+ CH ₃ O		6.5 · 10 ⁹	0.00	57.2
CH ₃ O	+ O	\rightleftharpoons	O ₂	+ CH ₃		1.1 · 10 ¹³	0.00	0.0
CH ₃ O	+ O	\rightleftharpoons	OH	+ CH ₂ O		1.4 · 10 ¹²	0.00	0.0
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
CH ₂ O ₂	+ M	\rightarrow	CH ₃	+ O ₂	+ M	7.2 · 10 ¹⁶	0.00	111.0
CH ₃	+ O ₂	+ M \rightarrow	CH ₃ O ₂	+ M		1.4 · 10 ¹⁶	0.00	-4.6
CH ₃ O ₂	+ CH ₂ O	\rightarrow	CHO	+ CH ₃ O ₂ H		1.3 · 10 ¹¹	0.00	37.7

CH ₃ O ₂ H	+	CHO	→	CH ₃ O ₂	+	CH ₃ O		2.5 · 10 ¹⁰	0.00	42.3	
CH ₃ O ₂	+	CH ₃	→	CH ₃ O	+	CH ₃ O		3.8 · 10 ¹¹	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 ₂ 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	163.0	
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 ₂	3.7 · 10 ¹²	0.00	9.2
CH ₄	+	H	⇌	H ₂	+	CH ₃		1.3 · 10 ⁰⁴	3.0	33.6	
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	103.0	
CH ₄	+	CH	⇌	C ₂ H ₄	+	H		3.0 · 10 ¹³	0.0	-1.70	
CH ₄	+	³ CH ₂	⇌	CH ₃	+	CH ₃		1.3 · 10 ¹³	0.0	39.9	
CH ₃ OH			⇌	CH ₃	+	OH		9.5 · 10 ²⁹	-4.3	404.0	
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		6.2 · 10 ¹²	0.00	81.1	
CH ₃ 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		9.0 · 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 ₃ OH	+	CH ₃ OH	→	CH ₃ O	+	CH ₃ OH		2.2 · 10 ⁰⁴	1.70	45.4	
CH ₃ OH	+	CH ₃ O	→	CH ₃ O	+	CH ₃ O		1.5 · 10 ¹²	0.00	333.0	
CH ₃ O	+	CH ₃ O	→	CH ₃ OH	+	CH ₂ O		3.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	
CH ₃ O ₂ H			⇌	CH ₃ O	+	OH		4.0 · 10 ¹⁵	0.00	180.0	
OH	+	CH ₃ O ₂ H	⇌	H ₂ O	+	CH ₃ O ₂		2.6 · 10 ¹²	0.00	0.0	
C ₂ -Kohlenwasserstoff-Oxidation											
C ₂ H	+	O	⇌	CO	+	CH		1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	
C ₂ H	+	O ₂	⇌	HCCO	+	O		3.0 · 10 ¹²	0.00	0.0	
HCCO	+	H	⇌	³ CH ₂	+	CO		1.5 · 10 ¹⁴	0.00	0.0	
HCCO	+	O	→	CO	+	H	+	CO	9.6 · 10 ¹³	0.00	0.0
HCCO	+	³ CH ₂	→	C ₂ H ₃	+	CO		3.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	
C ₂ H ₂	+	M	⇌	C ₂ H	+	H	+	M	3.6 · 10 ¹⁶	0.00	446.0
C ₂ H ₂	+	O ₂	⇌	HCCO	+	OH		2.0 · 10 ⁰⁸	1.50	126.0	
C ₂ H ₂	+	H	⇌	C ₂ H	+	H ₂		6.0 · 10 ¹³	0.00	116.0	
C ₂ H ₂	+	O	⇌	³ CH ₂	+	CO		1.7 · 10 ⁰⁵	2.80	2.1	
C ₂ H ₂	+	O	⇌	HCCO	+	H		1.7 · 10 ⁰⁴	2.80	2.1	
C ₂ H ₂	+	OH	⇌	H ₂ O	+	C ₂ H		6.0 · 10 ¹³	0.00	54.2	
C ₂ H ₂	+	C ₂ H	⇌	C ₄ H ₂	+	H		3.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	
CH ₂ CO	+	M	⇌	³ CH ₂	+	CO	+	M	1.0 · 10 ¹⁶	0.00	248.0
CH ₂ CO	+	H	⇌	CH ₃	+	CO		3.6 · 10 ¹³	0.00	14.1	
CH ₂ CO	+	O	⇌	CHO	+	CHO		2.3 · 10 ¹²	0.00	5.7	
CH ₂ CO	+	OH	⇌	CH ₂ O	+	CHO		1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	

C ₂ H ₃		⇌	C ₂ H ₂	+ H		4.7 · 10 ⁴⁰	-8.80	194.0
C ₂ H ₃	+ OH	⇌	C ₂ H ₂	+ H ₂ O		5.0 · 10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ H	⇌	C ₂ H ₂	+ H ₂		1.2 · 10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ O	⇌	C ₂ H ₂	+ OH		1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ O	⇌	CH ₃	+ CO		1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ O	⇌	CHO	+ ³ CH ₂		1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ O ₂	⇌	CHO	+ CH ₂ O		5.4 · 10 ¹²	0.00	0.0
CH ₃ CO		⇌	CH ₃	+ CO		2.3 · 10 ²⁶	-5.0	75.1
CH ₃ CO	+ H	⇌	CH ₂ CO	+ H ₂		2.0 · 10 ¹³	0.00	0.0
CH ₂ CHO	+ H	⇌	CH ₂ CO	+ H ₂		2.0 · 10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₄	+ M	⇌	C ₂ H ₂	+ H ₂	+ M	7.5 · 10 ¹⁷	0.00	320.0
C ₂ H ₄	+ M	⇌	C ₂ H ₃	+ H	+ M	8.5 · 10 ¹⁷	0.00	404.0
C ₂ H ₄	+ H	⇌	C ₂ H ₃	+ H ₂		5.7 · 10 ¹⁵	0.00	62.9
C ₂ H ₄	+ O	⇌	H	+ CH ₂ CHO		1.0 · 10 ⁰⁶	2.08	0.0
C ₂ H ₄	+ O	⇌	CHO	+ CH ₃		2.4 · 10 ⁰⁶	2.08	0.0
C ₂ H ₄	+ OH	⇌	C ₂ H ₃	+ H ₂ O		2.1 · 10 ¹³	0.00	24.9
CH ₂ CHO	+ M	⇌	CH ₃	+ CHO	+ M	7.0 · 10 ¹⁵	0.00	343.0
CH ₂ CHO	+ H	⇌	CH ₃ CO	+ H ₂		2.1 · 10 ⁰⁹	1.16	10.1
CH ₂ CHO	+ H	⇌	CH ₂ CHO	+ H ₂		2.1 · 10 ⁰⁹	1.16	10.1
CH ₂ CHO	+ O	⇌	CH ₃ CO	+ OH		5.0 · 10 ¹²	0.00	7.6
CH ₂ CHO	+ O	⇌	CH ₂ CHO	+ H ₂		8.0 · 10 ¹¹	1.16	10.1
CH ₂ CHO	+ O ₂	⇌	CH ₃ CO	+ HO ₂		4.0 · 10 ¹³	0.00	164.0
CH ₂ CHO	+ OH	⇌	CH ₃ CO	+ H ₂ O		2.3 · 10 ¹⁰	0.73	-4.7
CH ₂ CHO	+ HO ₂	⇌	CH ₃ CO	+ H ₂ O ₂		3.0 · 10 ¹²	0.00	50.0
CH ₂ CHO	+ ³ CH ₂	⇌	CH ₃ CO	+ CH ₃		2.5 · 10 ¹²	0.00	15.9
CH ₂ CHO	+ CH ₃	⇌	CH ₃ CO	+ CH ₄		2.0 · 10 ⁻⁰⁶	5.64	10.3
C ₂ H ₅		⇌	C ₂ H ₄	+ H		1.0 · 10 ⁴³	-9.1	224.0
C ₂ H ₅	+ H	⇌	CH ₃	+ CH ₃		3.0 · 10 ¹³	0.0	0.0
C ₂ H ₅	+ O	⇌	H	+ CH ₃ CHO		5.0 · 10 ¹³	0.0	0.0
C ₂ H ₅	+ O	⇌	CH ₂ O	+ CH ₃		1.0 · 10 ¹³	0.0	0.0
C ₂ H ₅	+ O ₂	⇌	C ₂ H ₄	+ HO ₂		1.1 · 10 ¹⁰	0.0	-6.3
C ₂ H ₅	+ CH ₃	⇌	C ₂ H ₄	+ CH ₄		1.1 · 10 ¹²	0.0	0.0
C ₂ H ₅	+ C ₂ H ₅	⇌	C ₂ H ₄	+ C ₂ H ₆		1.4 · 10 ¹²	0.0	0.0
C ₂ H ₆	+ H	⇌	C ₂ H ₅	+ H ₂		1.4 · 10 ⁰⁹	1.50	31.1
C ₂ H ₆	+ O	⇌	C ₂ H ₅	+ OH		1.0 · 10 ⁰⁹	1.50	24.4
C ₂ H ₆	+ OH	⇌	C ₂ H ₅	+ H ₂ O		7.2 · 10 ⁰⁶	2.00	3.6
C ₂ H ₆	+ HO ₂	⇌	C ₂ H ₅	+ H ₂ O ₂		1.7 · 10 ¹³	0.00	85.9
C ₂ H ₆	+ O ₂	⇌	C ₂ H ₅	+ HO ₂		6.0 · 10 ¹³	0.00	217.0
C ₂ H ₆	+ ³ CH ₂	⇌	C ₂ H ₅	+ CH ₃		2.2 · 10 ¹³	0.00	36.3
C ₂ H ₆	+ CH ₃	⇌	C ₂ H ₅	+ CH ₄		1.5 · 10 ⁻⁰⁷	6.00	25.4

$$[M] = [H_2] + 6.5 \cdot [H_2O] + 0.4 \cdot [O_2] + 0.4 \cdot [N_2] + 0.75 \cdot [CO] + 1.5 \cdot [CO_2] + 3.0 \cdot [CH_4]$$

B.3 Oberflächenreaktionsmechanismus des H₂-O₂-Systems auf polykristallinem Platin [5]

Spezies mit der Endung (s) bezeichnen die Oberflächenspezies. Das Speziessymbol Pt(s) bezeichnet unbedeckte zur Adsorption von Gasphasenspezies verfügbare Oberflächenplätze. Die Arrheniuskoeffizienten und der Anfangs-Haftkoeffizient haben die folgenden Einheiten: A: [cm,mol,s], E_a : [kJ/mol], S^0 : [-]. Ein Temperaturexponent $\beta = 0.0$ gilt für alle Oberflächenreaktionen.

Oberflächenreaktion				A	E_a	S^0
H ₂	+	2 Pt(s)	→	2 H(s)		0.046
2 H(s)			→	H ₂	+ 2 Pt(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$
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)	$3.7 \cdot 10^{21}$
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	+ 2 Pt(s)	$1.0 \cdot 10^{13}$
OH	+	Pt(s)	→	OH(s)		40.3
OH(s)			→	OH	+ Pt(s)	$1.0 \cdot 10^{13}$
H(s)	+	O(s)	⇌	OH(s)	+ Pt(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$
H(s)	+	OH(s)	⇌	H ₂ O(S)	+ Pt(s)	11.5
OH(s)	+	OH(s)	⇌	H ₂ O(S)	+ O(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$
						17.4
						48.2

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

B.4 Oberflächenreaktionsmechanismus des CH₄-O₂-Systems auf polykristallinem Platin [6]

Oberflächenreaktion				A	E_a	S^0	
H ₂	+	2 Pt(s)	→	2 H(s)			0.046
2 H(s)			→	H ₂	+ 2 Pt(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$	$67.4 - 6.0 \cdot \eta$
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)	$3.7 \cdot 10^{21}$	$213.2 - 60 \cdot \eta$
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	+ 2 Pt(s)	$1.0 \cdot 10^{13}$	40.3
OH	+	Pt(s)	→	OH(s)			1.00
OH(s)			→	OH	+ Pt(s)	$1.0 \cdot 10^{13}$	192.8
H(s)	+	O(s)	⇌	OH(s)	+ Pt(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$	11.5
H(s)	+	OH(s)	⇌	H ₂ O(s)	+ Pt(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$	17.4
OH(s)	+	OH(s)	⇌	H ₂ O(s)	+ O(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$	48.2
CO	+	Pt(s)	→	CO(s)			0.84
CO(s)			→	CO	+ Pt(s)	$1.0 \cdot 10^{13}$	125.5
CO ₂ (s)			→	CO ₂	+ Pt(s)	$1.0 \cdot 10^{13}$	20.5
CO(s)	+	O(s)	→	CO ₂ (s)	+ Pt(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$	105.0
CH ₄	+	2 Pt(s)	→	CH ₃ (s)	+ H(S)		0.01
CH ₃ (s)	+	Pt(s)	→	CH ₂ (s)	+ H(S)	$3.7 \cdot 10^{21}$	20.0
CH ₂ (s)	+	Pt(s)	→	CH(s)	+ H(S)	$3.7 \cdot 10^{21}$	20.0
CH(s)	+	Pt(s)	→	C(s)	+ H(S)	$3.7 \cdot 10^{21}$	20.0
C(s)	+	O(s)	→	CO(s)	+ Pt(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$	62.8
CO(s)	+	Pt(s)	→	C(s)	+ O(s)	$1.0 \cdot 10^{18}$	184.0

Literaturverzeichnis

- [1] U. Maas and S. B. Pope. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, 88:239–264, 1992.
- [2] U. Maas and S. B. Pope. Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. In *24th Symposium (International) on Combustion*, page 103. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992.
- [3] U. Maas and J. Warnatz. Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures. *Combustion and Flame*, 74:53, 1988.
- [4] J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble. *Combustion*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996.
- [5] O. Deutschmann. *Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*. PhD thesis, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [6] O. Deutschmann, F. Behrendt, and J. Warnatz. Modelling and simulation of heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil. *Catalysis Today*, 21:461–470, 1994.
- [7] J. Warnatz, M. D. Allendorf, R. J. Kee, and M. E. Coltrin. A model of elementary chemistry and fluid mechanics in the combustion of hydrogen on platinum surfaces. *Combustion and Flame*, 96:393–406, 1994.
- [8] G. H. Evans and R. Greif. *ASME J. Heat Transfer*, 109:928, 1987.
- [9] J. Kee, J. A. Miller, G. Evans, and G. Dixon-Lewis. A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames. In *22nd Symposium (International) on Combustion*, pages 1479–1494. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988.

- [10] P. Deuffhard, E. Hairer, and J. Zugck. *Numerical Mathematics*, 51:501, 1987.
- [11] P. Deuffhard and U. Nowak. Extrapolation integrators for quasilinear implicit ode's. In P. Deuffhard and B. Enquist, editors, *Large Scale Scientific Computing. Progress in Scientific Computing Vol. 7*. Birkhäuser, Boston, Basel, Stuttgart, 1987.
- [12] M. Rinnemo. Catalytic ignition in the $H_2 + O_2$ reaction on platinum. Technical report, Dep. Of Applied Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1993. Report for the degree of Licentiate of Technology.
- [13] J. Hagen. *Technische Katalyse*. VCH, 1996.
- [14] R. I. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons, INC., 1996.
- [15] H. Römpf, J. Falbe, and E. Amelingmeier. *Römpf-Lexikon Chemie*. Thieme, 9. edition, 1999.
- [16] P. W. Pilsbury and K. L. Rieka. Stationary gas-turbine catalytic-combustor development program: Preliminary design report. Technical Report EPRI-AP-2584, DE 83 900633.
- [17] P. W. Pilsbury. Update of full scale catalytic burner testing for combustion turbines. Technical Report No. 84-GT-54, ASME Paper.
- [18] M. Haunschildt. *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur katalytisch unterstützten Verbrennung in Gasturbinenkammern*. PhD thesis, Technische Universität München, 1989.
- [19] D. L. Baulch C. J. Cobos, , R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Murrels, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, and J. Warnatz. Compilation of rate for combustion modelling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23:847, 1994.
- [20] U. Maas. *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. PhD thesis, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1988.
- [21] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 4th edition, 1990.

- [22] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry. Topics in Physical Chemistry I*. Springer, New York, 1991.
- [23] D. Frankl. Atomic Beam Scattering from Single Crystal Surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 13:285, 1983.
- [24] G. A. Somorjai and M. A. Van Hove. Adsorbed monolayers on solid surfaces. In *Structure and Bonding*, volume 38. Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [25] H. Wagner. Physical and chemical properties of stepped surfaces. In G. Höhler, editor, *Solid Surface Physics. Springer Tracts in Modern Physics*, volume 85. Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [26] Y. R. Shen. Surface Properties by Second-Harmonic and Sum-Frequency Generation. *Nature*, 337:519, 1989.
- [27] Y. R. Shen. Optical Second Harmonic Generation at Interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 40:327, 1989.
- [28] F. Behrendt. *Experimentelle und numerische Beschreibung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse*. Habilitation thesis, Fakultät für Energietechnik der Universität Stuttgart, 1998.
- [29] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, and J. Warnatz. Numerical modeling of catalytic ignition. In 26th (*International*) *Symposium on Combustion*, pages 1747–1754. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1996.
- [30] J. Warnatz. *Critical Survey of Elementary Reaction Rate Coefficients in the C/H/O-System*, pages 197–360. Springer, 1984.
- [31] D. L. Baulch, R. A. Cox, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, and J. Warnatz. Evaluated kinetic data for combustion modelling. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21:411–734, 1992.
- [32] C. Chevalier. *Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen bei Hoch- und Niedertemperaturbedingungen*. PhD thesis, Institut für Technische Verbrennung, Universität Stuttgart, 1993.

- [33] G. Dixon-Lewis, T. Davis, P. H. Gaskell, S. Fukutani, H. Jinno, J. A. Miller, R. J. Kee, M. D. Smooke, N. Peters, E. Effelsberg, J. Warnatz, and F. Behrendt. Calculation of the structure and extinction limit of a methane-air counterflow diffusion flame in the forward stagnation region of a porous cylinder. In *20th Symposium (International) on Combustion*, page 1893. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1985.
- [34] J. Warnatz. The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames. In *18th Symposium (International) on Combustion*, page 369. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1981.
- [35] M. D. Smooke, R. E. Mitchell, and D. E. Keyes. Numerical solution of two-dimensional axisymmetric laminar diffusion flames. *Comb. Sci. Technol.*, 67:85, 1989.
- [36] K. H. Ebert, P. Deuflhard, and W. Jäger, editors. *Modelling of Chemical Reaction Systems*. Springer Series in Chemical Physics, Vol. 18, Springer, Heidelberg, 1981.
- [37] N. Peters and J. Warnatz, editors. *Numerical methods in Laminar Flame Propagation*. Vieweg, Braunschweig, 1982.
- [38] J. Warnatz. Air dissociation thermochemistry and problems resulting from coupling of flow and chemistry. In J. J. Bertin, R. Glowinski, and J. Periaux, editors, *Hypersonics, Volume I - Defining the Hypersonic Environment*. Birkhäuser, Boston, 1989.
- [39] J. Warnatz. Resolution of gas phase and surface chemistry into elementary reactions. In *24th Symposium (International) on Combustion*, pages 553–579. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992.
- [40] M. D. Smooke, Y. Xu, R. M. Zurn, P. Lin, J. H. Frank, and M. B. Long. In *24th Symposium (International) on Combustion*, page 813. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992.
- [41] D. Schmidt. *Modellierung reaktiver Strömungen unter Verwendung automatisch reduzierter Reaktionsmechanismen*. PhD thesis, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.

- [42] M. Bodenstein and S. C. Lind. Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen. *Z. Phys. Chem.*, 57:168, 1906.
- [43] N. N. Semenov. *Z. Phys. Chem.*, 48:571, 1928.
- [44] M. D. Smooke, editor. *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames*. Lecture Notes in Physics 384, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1991.
- [45] N. Peters and B. Rogg. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Springer, Berlin, 1993.
- [46] N. Peters and K. Seshadri. *Combustion and Flame*, 187:197, 1988.
- [47] N. Peters and F. A. Williams. *Combustion and Flame*, 68:185, 1987.
- [48] N. Peters. *Lect. Notes Phys.*, 241:90, 1985.
- [49] R. J. Kee and N. Peters. *Combustion and Flame*, 68:17, 1987.
- [50] R. W. Bilger and R. J. Kee. Simplified kinetics for diffusion flames of methane in air. pages 87–85. Western States Fall Meeting, The Combustion Institute, 1987.
- [51] S. H. Lam and D. A. Goussis. Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation. In *22nd Symposium (International) on Combustion*, page 931. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988.
- [52] D. A. Goussis and S. H. Lam. A Study of Homogeneous Methanol Oxidation Kinetics Using CSP. In *24th Symposium (International) on Combustion*, pages 113–120. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992.
- [53] A. T. Norris and S. B. Pope. Modeling of extinction in turbulent diffusion flames by the velocity-dissipation-composition PDF method. *Combustion and Flame*, 100:211–220, 1995.
- [54] D. Schmidt, U. Maas, and J. Warnatz. *Simplifying Chemical Kinetics for the Simulation of Hypersonic Flows using Intrinsic Low-Dimensional Manifolds*. Proc. of the 5th International Symposium on Computational Fluid Dynamics, Sendai, Japan, 1993.

- [55] U. Maas and S. B. Pope. Laminar flame calculations using simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. In *25th Symposium (International) on Combustion*, pages 1349–1356. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1994.
- [56] D. Schmidt, U. Maas, J. Segatz, U. Riedel, and J. Warnatz. Simulation of laminar methane-air flames using automatically simplified chemical kinetics. *Comb. Sci. Tech.*, 113-114:3–16, 1996.
- [57] J. O. Hirschfelder and C. F. Curtiss. *Theory of Propagation of Flames. Part I: General Equations*, page 121. Williams and Wilkins, Baltimore, 1949.
- [58] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Wiley Interscience, New York, 1960.
- [59] R. J. Kee, J. A. Miller, and T. H. Jefferson. CHEMKIN: A General-Purpose, Problem-Independent, Transportable, Fortran Chemical Kinetics Code Package. Sandia National Laboratories Report SAND80-8003, Sandia National Laboratories, Livermore, 1980.
- [60] M. E. Coltrin, R. J. Kee, F. M. Rupley, and E. Meeks. Surface chemkin-iii: a fortran package for analyzing heterogeneous chemical kinetics at a solid-surface-gas-phase interface. Technical Report SAND96-8217, Sandia National Laboratories Report, 1996.
- [61] G. Somorjai. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley & Sons, INC., 1994.
- [62] H. Motz and H. Wise. Diffusion and heterogeneous reaction iii. atom recombination at a catalytic boundary. *J. Chem. Phys.*, 32:1893–1894, 1960.
- [63] B. Noll. *Numerische Strömungsmechanik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- [64] R. Siegel and J. R. Howell, editors. *Thermal Radiation Heat Transfer*. McGraw-Hill, 1981.
- [65] M. Q. Brewster, editor. *Thermal Radiative Transfer and Properties*. John Wiley & Sons, Inc, 1992.

- [66] G. Goyal, U. Maas, and J. Warnatz. Simulation of the behavior of rich hydrogen-air-flames near the flammability limit. *Comb. Sci. Tech.*, 105(4-6), 1993.
- [67] G. Stahl and J. Warnatz. Numerical investigation of time-dependent properties and extinction of strained methane- and propane-air flamelets. *Combustion and Flame*, 85:285–299, 1991.
- [68] M. E. Coltrin, R. J. Kee, and F. M. Rupley. SURFACE CHEMKIN. Sandia National Laboratories Report SAND90-8003B, Sandia National Laboratories, Livermore, 1990.
- [69] U. Maas and J. Warnatz. In 22nd *Symposium (International) on Combustion*, page 1695. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988.
- [70] D. Schmidt, T. Blasenbrey, and U. Maas. Intrinsic low-dimensional manifolds of strained and unstrained flames. *Combustion Theory and Modelling*, 2:135–152, 1998.
- [71] R. C. DeVries. Synthese of Diamand under Metastable Conditions. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 17:161, 1987.
- [72] F. G. Celii and J. E. Butler. Diamand Chemical Vapor Deposition. *Annu. Re. Phys. Chem.*, 42:643, 1991.
- [73] J. C. Angus, A. Argoita, R. Gat, Z. Li, M. Sunkara, L. Wang, and Y. Wang. Chemical Vapor Decomposition of Diamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 342:195, 1993.
- [74] F. Behrendt, O. Deutschmann, B. Ruf, and J. Warnatz. Numerical study of apparent activation energies of diamond growth rates in hot filament chemical vapor deposition systems. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14(3):1604–1608, 1996.
- [75] B. Ruf, O. Deutschmann, F. Behrendt, and J. Warnatz. Simulation of homoepitaxial growth on the diamond (100)-surface in a hot filament cvd-reactor using detailed reaction mechanims. *Surf. Sci.*, 352-354:602–606, 1996.
- [76] B. Ruf, O. Deutschmann, F. Behrendt, and J. Warnatz. Simulation of reactive flow in filament-assisted diamond growth including hydrogen surface chemistry. *J. Appl. Phys.*, 79:7256–7263, 1996.

- [77] D. A. Hickman and L. D. Schmidt. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over pt monoliths. *J. Catalysis*, 138(1):267–282, 1992.
- [78] D. A. Hickman and L. D. Schmidt. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. *Science*, 259(5093):343–346, 1993.
- [79] L. D. Schmidt and C. T. Goralski Jr. Catalytic oxidation of alkanes at millisecond contact times. In R. Graselli, editor, *Third World International congress on Catalytic Oxidation*, pages 291–300. Elsevier, 1997.
- [80] L. D. Schmidt, O. Deutschmann, and Jr. C. T. Goralski. Modeling the partial oxidation of methane to syngas at millisecond contact times. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 119:685–692, 1998.
- [81] B. Helling, B. Kasemoui, S. Ljungström, A. Rosé, and T. Wahnström. Kinetic model and experimental results for H₂O and OH production rates on Pt. *Surf. Sci.*, 189/190:851, 1987.
- [82] D. S. Y. Hsu, M. A. Hoffbauer, and M. C. Lin. Dynamics of desorption from single crystal Pt(111) and polycrystalline Pt foil surfaces. *Surf. Sci.*, 184:25, 1987.
- [83] U. Maas. *Automatische Reduktion von Reaktionsmechanismen zur Simulation reaktiver Strömungen*. Habilitation thesis, Institut für Technische Verbrennung, Universität Stuttgart, 1993.
- [84] G. H. Golub and C. F. van Loan. *Matrix Computations*. The Hopkins University Press, Baltimore, London, 1989.
- [85] X. Yan and U. Maas. Intrinsic low-dimensional manifolds of heterogeneous combustion processes. *28th Symposium (International) on Combustion*, 2000.
- [86] T. Blasenbrey, D. Schmidt, and U. Maas. Automatically simplified chemical kinetics and molecular transport and its application in premixed and non-premixed laminar flame calculations. In *27th Symposium (International) on Combustion*, pages 505–511. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998.
- [87] T. Blasenbrey and U. Maas. ILDMs of higher hydrocarbons and the hierarchy of chemical kinetics. *28th Symposium (International) on Combustion*, 2000.

- [88] M. Nau, A. Wölfert, U. Maas, and J. Warnatz. Applications of a combined pdf/finite volume scheme on turbulent methane diffusion flames. In *Proc. 8th International Symposium on Transport Phenomena in Combustion*. San Francisco, 1995.
- [89] TP. A. Nooren, H. A. Wouters, T. W. J. Peeters, D. Roekarts, U. Maas, and D. Schmidt. Monte carlo PDF modelling of a turbulent natural-gas diffusion flame. *Combustion Theory and Modelling*, 1:79–96, 1997.
- [90] K. Xiao, D. Schmidt, and U. Maas. PDF simulation of turbulent non-premixed CH₄/H₂–air flames using automatically simplified chemical kinetics. In *27th (International) Symposium on Combustion*, pages 1073–1080. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank geht an:

- Herrn Prof. Dr. Ulrich Maas für die Überlassung dieses interessanten Themas, die gute Betreuung, die außerordentliche Diskussionsbereitschaft, die zielorientierten klaren Vorschläge und Lösungsansätze bei aufgetretenen Problemen.
- Herrn Prof. Dr. S. Schmauder für seine Bereitschaft den Mitbericht für diese Arbeit zu übernehmen.
- Herrn Dr. D. Schmidt und Herrn T. Blasenbrey für viele anregende Gespräche und Diskussionen. Außerdem danke ich den beiden Herren für die Gewährleistung eines stets einwandfreien Computersystems am Institut.
- Herrn J. Nafe und Herrn R. Bender für die kritische Durchsicht meiner Arbeit.
- Herrn P. Pixner für seine Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre als Zimmerkollegen.
- Allen Mitarbeitern vom Institut für Technische Verbrennung für das sehr freundschaftliche Arbeitsklima und viele horizonterweiternde fachliche Diskussionen.
- Meiner Familie für die moralische Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Yang für ihr Verständnis, ihre Unterstützung und ihre Motivation.