

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

vorgelegt von  
Diplom-Physiker Guido Mießen  
aus Paderborn

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2000

T h e m a

**Simulation der Koksverbrennung  
unter Verwendung  
detaillierter Reaktionsmechanismen**

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Warnatz  
Prof. Dr. Bernhard Schramm

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Eigenschaften von Kohle . . . . .	3
1.2	Kohleverbrennung . . . . .	3
1.3	Zielsetzung der Arbeit . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Gasphase . . . . .	7
2.1.1	Erhaltungsgleichungen . . . . .	7
2.1.2	Zustandsgleichung . . . . .	8
2.1.3	Transportprozesse . . . . .	8
2.1.4	Thermochemie . . . . .	10
2.1.5	Reaktionskinetik . . . . .	12
2.2	Oberfläche . . . . .	13
2.2.1	Erhaltungsgleichungen an der Phasengrenze . . . . .	13
2.2.2	Thermochemie . . . . .	15
2.2.3	Reaktionskinetik . . . . .	15
2.3	Simulation und Numerik . . . . .	19
2.3.1	Staupunktströmung . . . . .	19
2.3.2	Ortsdiskretisierung und Lösungsverfahren . . . . .	21
2.3.3	Sensitivitäts- und Reaktionsflußanalyse . . . . .	21
2.3.4	Struktur des Programmpaketes . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Koksmodell</b>	<b>23</b>
3.1	Graphit als Koksmodell . . . . .	23
3.2	Eigenschaften von Graphit . . . . .	23
3.3	Oberflächenkomplexe . . . . .	24
3.3.1	Übersicht . . . . .	24
3.3.2	Eigenschaften . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Heterogene Bildung von Kohlenmonoxid und -dioxid</b>	<b>29</b>
4.1	Bildung von Kohlenmonoxid . . . . .	29
4.1.1	Reaktionsmechanismus . . . . .	29
4.1.2	Simulationsergebnisse . . . . .	32
4.1.3	Reaktionsfluß- und Sensitivitätsanalyse . . . . .	36
4.2	Bildung von Kohlendioxid . . . . .	40
4.2.1	Reaktionsmechanismus . . . . .	40
4.2.2	Simulationsergebnisse . . . . .	41
4.2.3	Reaktionsfluß- und Sensitivitätsanalyse . . . . .	43

<b>5</b>	<b>Heterogene Bildung von Stickstoffoxiden</b>	<b>46</b>
5.1	Oberflächenkomplexe . . . . .	46
5.2	Reaktionsmechanismus . . . . .	47
5.3	Simulationsergebnisse . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>54</b>
	<b>Literatur</b>	<b>57</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Eigenschaften von Kohle

Kohle stellt seit Jahrtausenden eine wichtige Energiequelle für die Menschheit dar. Das Ausgangsmaterial der Kohle besteht aus pflanzlichen Überresten, die durch biochemische und geochemische Prozesse im Laufe von Jahrmillionen transformiert werden. Dieser Transformationsprozeß wird als *Inkohlung* bezeichnet. Das Ausmaß der *Inkohlung* bestimmt den Grad, zu dem das Pflanzenmaterial die reine Graphitstruktur erreicht hat [1].

Kohle ist ein Gemisch aus den verschiedensten Bestandteilen, deren genaue chemische Struktur noch nicht vollständig geklärt ist. Es wird davon ausgegangen, daß Kohle aus Gerüsten von carbozyklischen und heterozyklischen Ringen besteht, die größtenteils aromatischen Charakter haben [2–6]. Die Ringe sind teilweise durch aliphatische Ketten verbunden [1]. Die Hauptbestandteile von Kohle variieren je nach Kohleart wie folgt [7]:

- Kohlenstoff 65-95%
- Wasserstoff 2-7%
- Sauerstoff  $\leq 25\%$
- Stickstoff 1-2%
- Schwefel  $\leq 10\%$
- Asche (mineralische Bestandteile) 5-15%
- Wasser 2-20%

Der Kohlenstoffanteil ist um so höher, je älter die Kohle ist. Braunkohle enthält 65 bis 75%, Steinkohle 75 bis 90% und Anthrazit bis zu 95% Kohlenstoff [5].

## 1.2 Kohleverbrennung

Die Verbrennung von Kohle deckt zur Zeit mehr als ein Viertel der weltweiten Energieversorgung und erzeugt mehr als ein Drittel des weltweiten Stroms (s. Abb. 1.1 und 1.2). Da Kohle von allen fossilen Energieträgern die größten globalen Vorkommen besitzt, wird sie aller Voraussicht nach auch in naher und mittlerer Zukunft eine bedeutende Rolle bei der Energiegewinnung spielen [8].

Um eine höhere Effizienz der Kohleverbrennung und gleichzeitig eine Verringerung der Schadstoffemissionen zu erreichen, ist ein detailliertes Verständnis der dabei auftretenden physikalischen und chemischen Prozesse notwendig.

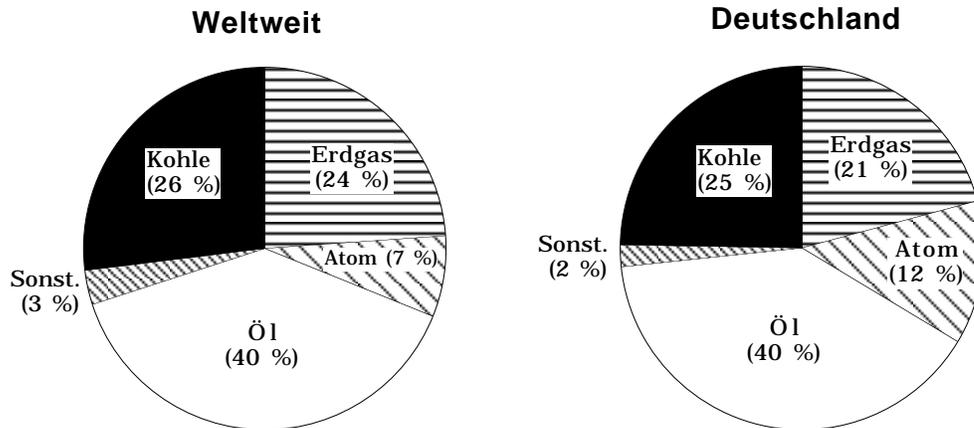


Abbildung 1.1: Primärenergieversorgung (Stand: 1998 [9, 10]).

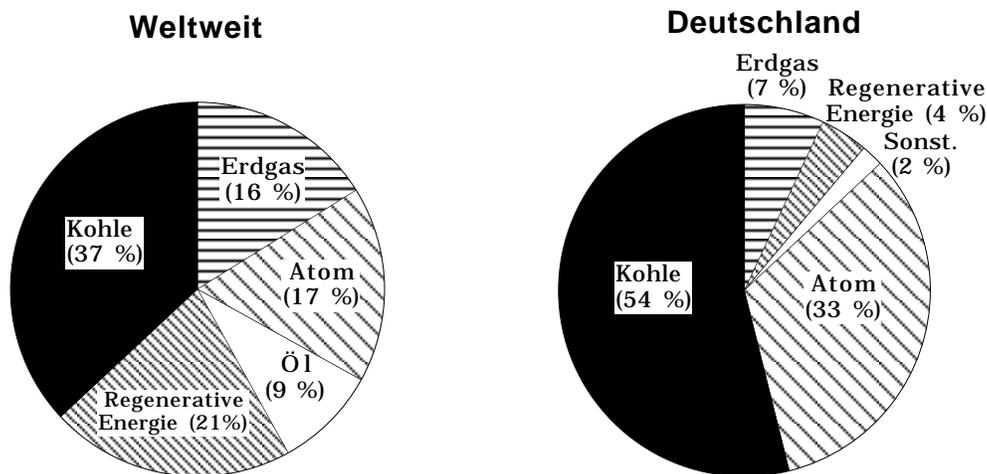
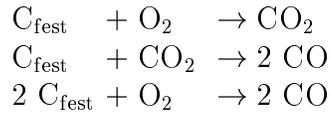


Abbildung 1.2: Stromerzeugung (Stand: 1996/99 [9, 10]).

Die Verbrennung von Kohle kann in drei globale Teilprozesse gegliedert werden [1, 11]:

1. *Pyrolyse*. Die Pyrolyse ist ein thermischer Zersetzungsprozess, der bei Temperaturen über 573 K einsetzt und die Rohkohle in feste (Koks), flüssige (Teer) und gasförmige (Flüchtige) Bestandteile aufspaltet. Teere sind dabei die Bestandteile, die bei Raumtemperatur flüssig, während der Pyrolyse als Dampf vorliegen. Die Flüchtigen bestehen hauptsächlich aus  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ . Der nach der Pyrolyse übrigbleibende feste Koks hat einen erhöhten Kohlenstoffgehalt, einen verringerten Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt, enthält aber weiterhin kleine Mengen an Stickstoff und Schwefel und den größten Teil der Asche.
2. *Koksabbrand*. Der verbleibende Koks reagiert an seiner inneren und äußeren

ren Oberfläche mit Gasphasenmolekülen und wird dabei verbraucht. Dabei lassen sich unter anderem folgende globale heterogene Reaktionen unterscheiden:



3. *Abbrand der Flüchtigen.* Die Flüchtigen verbrennen in der Gasphase.

Ausführliche Darstellungen der globalen Prozesse bei der Kohleverbrennung finden sich in der Literatur [12–22].

In Abb. 1.3 symbolisiert  $\text{C}_x\text{H}_y$  allgemeine Kohlenwasserstoffe. Darunter fallen alle vom gasförmigen Methan bis zu den Teerdämpfen bei der Pyrolyse entgaste Kohlenwasserstoffe. In Abb. 1.3 sind die Pyrolyse und die Abbrandreaktionen formal als Folgereaktionen angegeben. Beim Kohleabbrand laufen aber alle drei Teilprozesse parallel ab. Weiterhin entstehen beim Kohle- und Koksabbrand Schadstoffe wie z. B. Stickstoffoxide und Schwefeloxide.

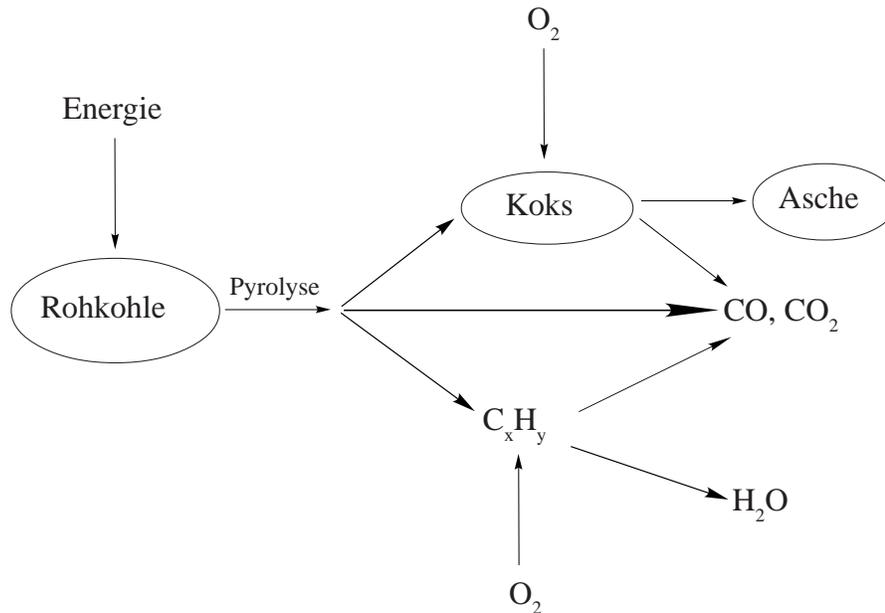


Abbildung 1.3: Schematisiertes Kohleabbrandmodell (nach Görner [11]).

### 1.3 Zielsetzung der Arbeit

In dieser Arbeit wird ein physikalisch-chemisches Modell des Koksabbrandes aufgestellt und die bei dem Abbrand auftretenden Vorgänge mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Als Modell für die Koksfläche wird eine Graphitoberfläche verwendet. Es werden die elementaren chemischen Prozesse (z. B.

Adsorption und Desorption) analysiert, die den Abbrand der Oberfläche bestimmen. Weiterhin werden die Reaktionen untersucht, die Stickstoffoxide (NO und N<sub>2</sub>O) aus dem im Koks enthaltenen Stickstoff bilden.

Im Gegensatz zu anderen Arbeiten mit ähnlicher Zielsetzung [23–29] wird der Reaktionsmechanismus hier mit Hilfe von Elementarreaktionen formuliert. Daher können die Geschwindigkeitskoeffizienten der Oberflächenreaktionen aus physikalischen und chemischen Eigenschaften der miteinander reagierenden Spezies abgeleitet werden, da diesen Koeffizienten eine physikalische Bedeutung zukommt. Bei diesen Eigenschaften handelt es sich um die geometrischen Eigenschaften der Oberfläche, die Form der bei den Reaktionen gebildeten Oberflächenkomplexe und die Wechselwirkung dieser Komplexe mit Gasphasenmolekülen. Um aus diesen Informationen einen Reaktionsmechanismus aufzustellen, werden Methoden verwendet, die in der mikrokinetischen Analyse von heterogenen Katalysereaktionen auf Metalloberflächen mit Erfolg angewendet werden [30–32].

## 2 Grundlagen

### 2.1 Gasphase

#### 2.1.1 Erhaltungsgleichungen

Reaktive Strömungen werden durch ein System von Erhaltungsgleichungen für verschiedene physikalische Größen beschrieben. Im einzelnen handelt es sich um folgende Größen\*:

**Gesamtmasse** Die Erhaltung der Gesamtmasse wird durch die Kontinuitätsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (2.1)$$

Dabei stellt  $\rho$  die Massendichte,  $\vec{v}$  die lokale Strömungsgeschwindigkeit und  $t$  die Zeit dar.

**Speziesmasse** Für die Teilchenmassen der einzelnen im Reaktionssystem vorhandenen Spezies gilt folgende Bilanzgleichung:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \vec{v}) + \operatorname{div}(\rho_i \vec{V}_i) = \dot{\omega}_i M_i. \quad (2.2)$$

Durch  $\rho_i = \rho Y_i$  ist die Massendichte der Teilchensorte  $i$  mit dem Massenbruch  $Y_i$  gegeben. Die lokale Strömungsgeschwindigkeit  $\vec{v}_i$  setzt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit des Massenschwerpunktes  $\vec{v}$  und der Diffusionsgeschwindigkeit  $\vec{V}_i$  der Spezies  $i$  zusammen. Weiterhin tritt ein chemischer Quellterm  $\dot{\omega}_i M_i$  auf, der die Umwandlung von Spezies aufgrund chemischer Reaktionen beschreibt;  $\dot{\omega}_i$  bezeichnet dabei die molare Bildungsgeschwindigkeit und  $M_i$  die molare Masse der Teilchensorte  $i$ .

**Impuls** Die Erhaltung des Impulses  $m\vec{v}$  mit der zugehörigen Impulsdichte  $\rho\vec{v}$  läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div} \bar{\bar{p}} = \rho \vec{g}. \quad (2.3)$$

Dabei stellt  $\rho\vec{v} \otimes \vec{v}$  die Konvektion und  $\bar{\bar{p}}$  den Drucktensor dar. Mit  $\vec{v} \otimes \vec{v}$  wird das dyadische Produkt zweier Vektoren bezeichnet. Der Drucktensor  $\bar{\bar{p}}$  läßt sich in zwei Anteile zerlegen; einen für den hydrostatischen Druck  $p$  und einen viskosen

---

\*Die Erhaltungsgleichungen werden hier nur kurz aufgeführt. Eine ausführliche Darstellung findet sich z.B. bei Deutschmann [33].

Anteil  $\overline{\overline{\Pi}}$ , der den Impulsfluß von einem Ort höherer zu einem Ort niedriger Geschwindigkeit aufgrund der Zähigkeit des Fluids beschreibt:

$$\overline{\overline{p}} = p\overline{\overline{E}} + \overline{\overline{\Pi}}. \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $\overline{\overline{E}}$  der Einheitstensor. Weiterhin verursacht die Gravitation eine Fernwirkung, die durch  $\rho\vec{g}$  gegeben ist, mit  $\vec{g}$  als Fallbeschleunigung.

**Energie** Die spezifische Gesamtenergie  $e$  des Systems setzt sich zusammen aus spezifischer innerer, kinetischer und potentieller Energie:

$$\rho e = \rho u + \frac{1}{2}\rho|\vec{v}|^2 + \rho G, \quad (2.5)$$

mit  $u$  als spezifischer innerer Energie und  $G$  als Gravitationspotential. Strahlung verursacht einen Fernwirkungsterm  $s_r$ . Es gilt die Erhaltungsgleichung für die innere Energie:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u\vec{v} + \vec{j}_q) + \overline{\overline{p}} : \text{grad } \vec{v} = s_r, \quad (2.6)$$

wobei  $\overline{\overline{p}} : \text{grad } \vec{v}$  die doppelte Verjüngung zweier Tensoren bedeutet.  $\vec{j}_q$  ist die Wärmestromdichte.

Mit der Beziehung  $\rho h = \rho u + p$  kann Gleichung (2.6) in eine Gleichung für die spezifische Enthalpie  $h$  umgeformt werden:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{v}h + \vec{j}_q) + \overline{\overline{p}} : \text{grad } \vec{v} - \text{div}(\overline{\overline{p}}\vec{v}) = s_r. \quad (2.7)$$

### 2.1.2 Zustandsgleichung

Zur Schließung der Erhaltungsgleichungen müssen die Zustandsvariablen Druck, Dichte und Temperatur verknüpft werden. In dieser Arbeit können die Reaktionssysteme mit hinreichender Genauigkeit als *ideale Gase* betrachtet und die ideale Gasgleichung als Zustandsgleichung verwendet werden:

$$p = \rho \frac{R}{\overline{M}} T. \quad (2.8)$$

Dabei ist  $R$  die universelle Gaskonstante und  $\overline{M}$  die mittlere molare Masse der Mischung ( $\overline{M} = 1/\sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_i}{M_i}$  mit  $N_g$  als Anzahl verschiedener Spezies).

### 2.1.3 Transportprozesse

In den Erhaltungsgleichungen treten die Transportgrößen  $\vec{j}_i$ ,  $\overline{\overline{\Pi}}$  und  $\vec{j}_q$  auf, welche als Funktionen der abhängigen Variablen bekannt sein müssen, um das Gleichungssystem zu schließen. Diese Schließung erfolgt mit phänomenologischen

Gleichungen (Ficksches Diffusionsgesetz, Newtonsches Schubspannungsgesetz und Fouriersches Wärmeleitungsgesetz), die empirisch abgeleitet werden. Die zugehörigen Transportkoeffizienten werden mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus molekularen Daten abgeleitet.

**Diffusion** Diffusion von Masse aufgrund eines Konzentrationsgradienten bezeichnet man als Ficksche Diffusion. Massendiffusion ist aber nicht nur an Konzentrationsgradienten gekoppelt. Auch Gradienten von Temperatur und Druck erzeugen einen Massendiffusionsstrom, der im allgemeinen klein gegenüber der Fickschen Diffusion ist. Druckdiffusion spielt für Systeme mit annähernd konstantem Druck, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, keine Rolle und wird deshalb vernachlässigt. Die Diffusionsstromdichte setzt sich somit aus zwei Anteilen zusammen:

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^{\text{d}} + \vec{j}_i^{\text{T}}. \quad (2.9)$$

Ficksche Diffusion  $\vec{j}_i^{\text{d}}$  und Thermodiffusion  $\vec{j}_i^{\text{T}}$  lassen sich mit der kinetischen Theorie verdünnter Gase schreiben als [34, 35]:

$$\vec{j}_i^{\text{d}} = \frac{\rho M_i}{M^2} \sum_{j \neq i} D_{ij}^{\text{P}} M_j \text{grad } X_j, \quad (2.10)$$

$$\vec{j}_i^{\text{T}} = -\frac{D_i^{\text{T}}}{T} \text{grad } T. \quad (2.11)$$

Dabei sind  $X_j = \bar{M} Y_j / M_j$  der Molenbruch von Spezies  $j$  und  $D_i^{\text{T}}$  der Thermodiffusionskoeffizient von Spezies  $i$ . Die polynären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}^{\text{P}}$  sind von den Konzentrationen der einzelnen Spezies abhängig, und die Berechnung aus den binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  ist numerisch aufwendig. Deshalb wird eine Näherungsformel zur Berechnung von  $\vec{j}_i^{\text{d}}$  verwendet [35]:

$$\vec{j}_i^{\text{d}} = \rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^{\text{M}} \text{grad } X_i, \quad (2.12)$$

mit den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_i^{\text{M}}$  von Spezies  $i$  in der Gasmischung. Diese lassen sich aus der Zusammensetzung und den binären Diffusionskoeffizienten berechnen [35]:

$$D_i^{\text{M}} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} X_j / D_{ij}}. \quad (2.13)$$

Man muß bei dieser Näherung beachten, daß sich die Diffusionsströme nicht mehr notwendigerweise zu Null addieren. Dies wird mit einem Korrekturterm  $\vec{j}_{\text{corr}} = -\sum_i \vec{j}_i$  kompensiert.

Zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  wird die Theorie verdünnter Gase von Chapman und Enskog [34, 36] herangezogen. Mit ihr lassen sich

die Transportkoeffizienten in Abhängigkeit von intermolekularen Potentialen  $\Phi(r)$  berechnen. Als Näherung von  $\Phi(r)$  werden Lennard-Jones-(6-12)-Potentiale oder Born-Maier-Potentiale verwendet.

**Viskosität** Geschwindigkeitsgradienten in einem Gas verursachen Impulsstromdichten, die zu diesen proportional sind (Newtonsches Schubspannungsgesetz). Der viskose Drucktensor  $\overline{\overline{\Pi}}$  beschreibt diesen Impulstransport und läßt sich mit der kinetischen Gastheorie schreiben als [34, 37]

$$\overline{\overline{\Pi}} = -\mu \left[ (\text{grad } \vec{v}) + (\text{grad } \vec{v})^T - \frac{2}{3} (\text{div } \vec{v}) \overline{\overline{\mathbf{E}}} \right], \quad (2.14)$$

wobei  $\mu$  die mittlere dynamische Viskosität der Mischung bezeichnet. Die Viskositätskoeffizienten  $\mu_i$  der einzelnen Spezies werden wiederum mit der Chapman-Enskog-Theorie aus den intermolekularen Potentialen berechnet. Der mittlere Viskositätskoeffizient  $\mu$  der Gasmischung ergibt sich dann aus der empirischen Näherung

$$\mu = \frac{1}{2} \left[ \sum_i X_i \mu_i + \left( \sum_i \frac{X_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right]. \quad (2.15)$$

**Energietransport** Unter Vernachlässigung des Dufour-Effektes setzt sich die Wärmestromdichte  $\vec{j}_q$  aus zwei Anteilen zusammen:

$$\vec{j}_q = -\lambda \text{grad } T + \sum_i h_i \vec{j}_i, \quad (2.16)$$

wobei der Term  $(-\lambda \text{grad } T)$  die Fouriersche Wärmeleitung beschreibt, während der Term  $(\sum_i h_i \vec{j}_i)$  durch Diffusion von Teilchen unterschiedlicher Enthalpie hervorgerufen wird. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches wird analog zur Viskosität mit der empirischen Formel

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[ \sum_i X_i \lambda_i + \left( \sum_i \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad (2.17)$$

bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten  $\lambda_i$  der einzelnen Spezies werden wie die binären Diffusionskoeffizienten und die Viskositätskoeffizienten mit der Chapman-Enskog-Theorie aus den intermolekularen Potentialen berechnet.

#### 2.1.4 Thermochemie

Für ideale Gase ist die spezifische Enthalpie  $h$  und die spezifische Entropie  $s$  der Gasmischung durch

$$h = \sum_i h_i Y_i, \quad s = \sum_i s_i Y_i \quad (2.18)$$

gegeben. Die Änderungen der spezifischen Enthalpie  $h_i$  bzw. der spezifischen Enthalpie  $s_i$  des Stoffes  $i$  beschreiben die totalen Differentiale:

$$dh_i = \left( \frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T dp, \quad (2.19)$$

$$ds_i = \left( \frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.20)$$

Für ideale Gase ist die spezifische Enthalpie und damit auch die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_{p,i}$  unabhängig vom Druck. Es gelten die thermodynamischen Beziehungen

$$\left( \frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = c_{p,i}, \quad \left( \frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p = \frac{c_{p,i}}{T}, \quad \left( \frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{\rho_i T}. \quad (2.21)$$

Sind die Werte der spezifischen Enthalpie und Entropie bei den Standardbedingungen ( $T^0 = 298.15$  K,  $p^0 = 1$  atm) bekannt, dann lassen sich Absolutwerte dieser Größen berechnen:

$$h_i(T) = h_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,i}(T') dT', \quad (2.22)$$

$$s_i(T, p_i) = s_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}(T')}{T'} dT' - \frac{R}{M_i} \ln \left( \frac{p_i}{p^0} \right). \quad (2.23)$$

Dabei bezeichnet  $p_i$  den Partialdruck der Spezies  $i$  im Gasgemisch. Zur numerischen Berechnung der thermodynamischen Größen werden experimentelle Daten aus den JANAF-Tabellen [38] oder abgeschätzte Werte [39] durch Polynomansätze genähert. Man muß beachten, daß die folgenden Polynomansätze nicht für die spezifischen, sondern für die entsprechenden molaren Größen  $C_{p,i}$ ,  $H_i$ ,  $S_i$  gelten:

$$C_{p,i}(T) = R (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^4 + a_5 T^5) \quad (2.24)$$

$$H_i(T) = RT \left( a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \right) \quad (2.25)$$

$$S_i^0(T) = R \left( a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \right). \quad (2.26)$$

Die Koeffizienten  $a_1$  bis  $a_5$ , die Standardbildungsenthalpie  $H_{i,T^0}^0$  und die Standardentropie  $S_{i,T^0}^0$  bestimmen die zwei restlichen Koeffizienten  $a_6$  und  $a_7$ :

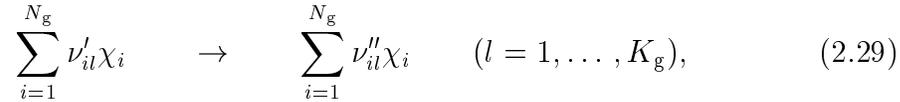
$$a_6 = \frac{H_{i,T^0}^0}{R} - a_1 T^0 - \frac{a_2}{2} T^{02} - \frac{a_3}{3} T^{03} - \frac{a_4}{4} T^{04} - \frac{a_5}{5} T^{05} \quad (2.27)$$

$$a_7 = \frac{S_{i,T^0}^0}{R} - a_1 \ln(T^0) - a_2 T^0 - \frac{a_3}{2} T^{02} - \frac{a_4}{3} T^{03} - \frac{a_5}{4} T^{04}. \quad (2.28)$$

Größere Temperaturbereiche werden in zwei Temperaturintervalle mit jeweils unterschiedlichen Koeffizienten eingeteilt, so daß man 14 thermodynamische Koeffizienten pro Spezies benötigt.

### 2.1.5 Reaktionskinetik

Ein Reaktionsmechanismus in der Gasphase bestehend aus Elementarreaktionen läßt sich in allgemeiner Form schreiben als



mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu'_{il}$  und  $\nu''_{il}$  des Stoffes  $i$  in der Reaktion  $l$ , den Teilchensymbolen  $\chi_i$  und  $K_g$  als Gesamtzahl der Elementarreaktionen. Die Bildungsgeschwindigkeit  $\dot{\omega}_i$  der Spezies  $i$  ergibt sich dann zu

$$\dot{\omega}_i = \sum_{l=1}^{K_g} \nu_{il} k_{fl} \prod_{j=1}^{N_g} [\chi_j]^{\nu'_{jl}} \quad (2.30)$$

mit  $\nu_{il} = \nu''_{il} - \nu'_{il}$  und  $[\chi_i]$  als Konzentration der Spezies  $i$ . Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{fl}$  sind temperaturabhängig und können durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben werden [40]:

$$k_{fl} = A_l T^{\beta_l} \exp \left[ -\frac{E_{al}}{RT} \right]. \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnet  $A_l$  den präexponentiellen Faktor,  $\beta_l$  den Temperaturexponenten und  $E_{al}$  die Aktivierungsenergie der Reaktion  $l$ .

Aufgrund der mikroskopischen Reversibilität existiert zu jeder Elementarreaktion eine Rückreaktion, deren Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{rl}$  sich aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{fl}$  der Hinreaktion und aus der Gleichgewichtskonstanten  $K_{cl}$  berechnen läßt:

$$k_{rl}(T) = \frac{k_{fl}}{K_{cl}}. \quad (2.32)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{cl}$  wird bestimmt aus der molaren freien Reaktionenthalpie  $\Delta_R G_l^0$  bei einem Druck von  $p^0 = 1$  atm:

$$K_{cl} = \left( \frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{il}} \exp \left[ -\frac{\Delta_R G_l^0}{RT} \right]. \quad (2.33)$$

## 2.2 Oberfläche

### 2.2.1 Erhaltungsgleichungen an der Phasengrenze

Die Untersuchung heterogener Systeme erfordert die Kopplung der Gasphase mit der reaktiven Oberfläche. Diese Kopplung läßt sich mit Erhaltungsgleichungen beschreiben, die analog zur Gasphase hergeleitet werden können [33]. Eine allgemeine Form dieser Erhaltungsgleichungen ergibt sich, wenn man ein kleines, an der Festkörperoberfläche anliegendes Volumenelement  $\Omega$  betrachtet. Der Rand von  $\Omega$  wird in zwei Teile zerlegt: die Phasengrenze Gas-Festkörper  $\partial\Omega^g$  des Volumenelements und den Rand  $\partial\Omega^+$  von  $\Omega$  bezüglich der Gasphase (Abb. 2.1). Die allgemeine Bilanzgleichung für  $\Omega$  lautet dann:

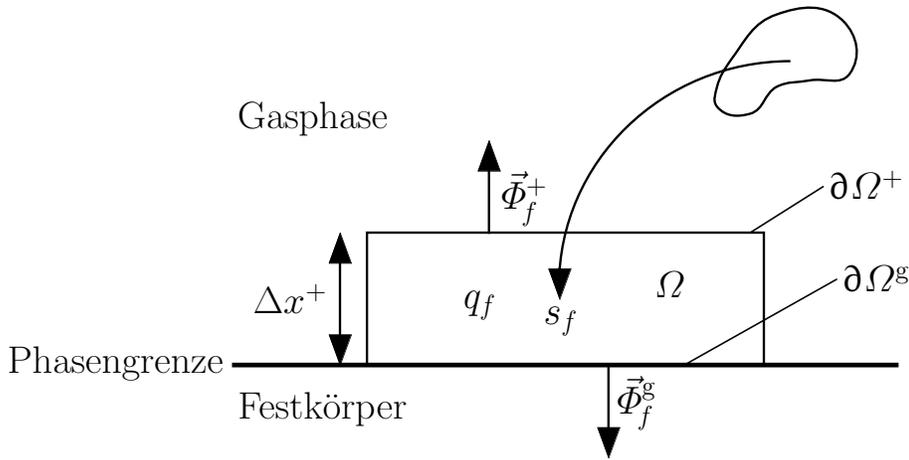


Abbildung 2.1: Änderung der extensiven Größe  $F$  an der Phasengrenze.

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} \vec{\Phi}_f^+ \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^g} \vec{\Phi}_f^g \vec{n} dA + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV. \quad (2.34)$$

Dabei ist  $F$  eine beliebige extensive Größe,  $f$  die zugehörige Dichte,  $\vec{\Phi}_f^+$  der Fluß durch die Oberfläche  $\partial\Omega^+$ ,  $\vec{\Phi}_f^g$  der Fluß durch die Phasengrenze  $\partial\Omega^g$ ,  $q_f$  die Änderung durch Produktion und  $s_f$  die Fernwirkung.

**Massenströme an der Phasengrenze** Die Bilanz für die Teilchenmassen der Gasphasenspezies im Volumenelement  $\Omega$  ergibt sich aus Gleichung (2.34):

$$\int_{\Omega} \rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} (\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^g} \dot{s}_i M_i dA + \int_{\Omega} \dot{\omega}_i M_i dV. \quad (2.35)$$

Der Term  $(\vec{j}_i + \rho Y_i \vec{u})$  bezeichnet die Diffusions- und Konvektionsströme in der Gasphase,  $\dot{s}_i M_i \vec{n}$  ist der Teilchenfluß an der Phasengrenze aufgrund von Adsorption und Desorption und  $\dot{\omega}_i M_i$  ist der chemische Quellterm aufgrund von Gasphasenreaktionen. Verhält sich das System an der Phasengrenze stationär und führt man in (2.35) den Grenzübergang  $\Delta x^+ \rightarrow 0$  durch, so gelangt man zu

$$(\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) \vec{n} = \dot{s}_i M_i. \quad (2.36)$$

Dieser Grenzübergang läßt sich auch für instationäre Prozesse durchführen, allerdings nur wenn man voraussetzt, daß Diffusionsprozesse einerseits und Adsorptions- und Desorptionsprozesse andererseits gleiche Zeitskalen besitzen. Summiert man Gleichung (2.36) über alle  $N_g$  Gasphasenspezies so erhält man

$$\vec{n} \vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i. \quad (2.37)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß die Konvektionsgeschwindigkeit an festen Wänden nicht notwendigerweise verschwindet. Tritt aufgrund von Adsorption oder Desorption ein Netto-Massenstrom an der Oberfläche auf, so induziert dies eine Strömungsgeschwindigkeit  $\vec{u}$  normal zur Oberfläche, die sogenannte Stefan-Geschwindigkeit.

**Oberflächenbedeckung** Die maximale Anzahl der zur Adsorption zur Verfügung stehenden Plätze pro Fläche ist durch die *Oberflächenplatzdichte*  $\Gamma$  mit der Einheit  $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}]$  gegeben. Durch Adsorption können die Oberflächenplätze belegt werden und es entstehen sogenannte *Oberflächenspezies* bzw. *Oberflächenkomplexe*. Allen Oberflächenspezies, wobei auch freie Plätze als Oberflächenspezies definiert werden, läßt sich ein Bedeckungsgrad  $\Theta_i$  zuordnen, der angibt, welcher Anteil der Oberfläche mit der Oberflächenspezies  $i$  bedeckt ist. Offensichtlich muß dann immer die Bedingung

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1 \quad (2.38)$$

erfüllt sein, mit  $N_s$  als Anzahl der Oberflächenspezies. Durch die Bedeckungen  $\Theta_i$  ist der chemische Zustand der reaktiven Oberfläche definiert. In dieser Arbeit wird die Oberfläche nulldimensional modelliert und die Bedeckungsgrade stellen Mittelwerte über die gesamte Oberfläche dar (*mean field approximation*). Dies

bedeutet, daß geometrische Strukturen auf der Oberfläche nur indirekt modelliert werden können, indem zusätzliche Oberflächenspezies definiert werden, die die Eigenschaften der entsprechenden Strukturen beschreiben.

Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ist durch

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (2.39)$$

gegeben. Hierbei ist  $\dot{s}_i$  die molare Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenspezies  $i$  und  $\sigma_i$  bezeichnet die Anzahl der Oberflächenplätze, die die Spezies  $i$  belegt. Dadurch wird berücksichtigt, daß eine Spezies auf der Oberfläche mehr als einen Platz belegen kann.

### 2.2.2 Thermochemie

Für die thermodynamischen Größen der Oberflächenspezies wird ein analoger Formalismus wie für die Gasphasenspezies angewendet. Allerdings liegen die thermodynamischen Eigenschaften von Adsorbaten nicht in Tabellenwerken vor. Die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften läßt sich mit Hilfe der statistischen Physik aus der Zustandsumme berechnen [39]. Dazu müssen insbesondere die Schwingungsfrequenzen der betrachteten Spezies bekannt sein, was in der Regel nicht der Fall ist. Testrechnungen mit abgeschätzten Frequenzen haben keine befriedigenden Ergebnisse erbracht. Deshalb werden für den Oberflächenmechanismus in der vorliegenden Arbeit die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen nicht über die Gleichgewichtskonstanten bestimmt, sondern es werden jeweils die Rückreaktionen explizit angegeben.

Die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^s$  einer Oberflächenspezies läßt sich bei Kenntnis der Adsorptionenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  und der Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^g$  der Spezies in der Gasphase bestimmen aus [41]

$$\Delta H_f^g - \Delta H_f^s = \Delta H_{\text{ads}}. \quad (2.40)$$

### 2.2.3 Reaktionskinetik

**Geschwindigkeitsgesetze** Die Reaktionskinetik auf der Oberfläche wird analog zur Gasphase durch Elementarreaktionen beschrieben. Man muß allerdings beachten, daß die chemischen Symbole  $\chi_i$  in Gleichung (2.29) für Gasphasenspezies und Oberflächenspezies stehen. Oberflächenspezies sind sowohl adsorbierte Spezies aus der Gasphase, als auch unbedeckte Oberflächenplätze. Oberflächenspezies können einen oder mehrere Oberflächenplätze belegen. Es wird angenommen, daß die Oberflächenplatzdichte  $\Gamma$  konstant ist; dann müssen in jeder der  $K_s$  Oberflächenreaktionen die Anzahl der Plätze konstant bleiben:

$$\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{il} \sigma_i = 0 \quad (l = 1, \dots, K_s). \quad (2.41)$$

Analog zu Gleichung (2.30) ist die Bildungsgeschwindigkeit  $\dot{s}_i$  von Spezies  $i$  durch Oberflächenreaktionen gegeben durch

$$\dot{s}_i = \sum_{l=1}^{K_s} \nu_{il} k_{fl} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [\chi_j]^{\nu'_{jl}} \quad (i = 1, \dots, N_g + N_s). \quad (2.42)$$

Die Konzentrationen der Gasphasenspezies sind z.B. in  $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$  gegeben, die der Oberflächenspezies z.B. in  $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}]$ .

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Oberflächenreaktion hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Bedeckung der Oberfläche ab. Grund hierfür sind anziehende und abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Oberflächenspezies. Der entsprechende Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{fl}$  wird deshalb durch einen modifizierten Arrheniusansatz beschrieben:

$$k_{fl} = A_l T^{\beta_l} \exp \left[ -\frac{E_{al}}{RT} \right] f_l(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}). \quad (2.43)$$

Dabei wird die Bedeckungsabhängigkeit durch die Funktion  $f_l(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s})$  beschrieben. In dieser Arbeit wird folgende funktionale Form gewählt [33]:

$$f_l = \prod_{i=1}^{N_s} \exp \left[ \frac{\varepsilon_{il} \Theta_i}{RT} \right]. \quad (2.44)$$

$\varepsilon_{il}$  ist der Wert, um den sich die Aktivierungsenergie  $E_{al}$  bei vollständiger Bedeckung mit Spezies  $i$  ändert.

**Arrhenius-Parameter** Die Arrhenius-Parameter der meisten Oberflächenreaktionen sind noch nicht experimentell bestimmt. Deshalb müssen Abschätzungen für diese Werte durchgeführt werden. Diese Abschätzungen werden mit Methoden der mikrokinetischen Analyse von heterogenen Katalysereaktionen durchgeführt.

Der präexponentielle Faktor läßt sich mit Hilfe der Theorie des Übergangszustands zumindest größenordnungsmäßig abschätzen [30, 42]. Dazu werden physikalisch sinnvolle Annahmen über die möglichen Freiheitsgrade des im Übergangszustand vorliegenden aktivierten Komplexes der betrachteten Reaktion und der miteinander reagierenden Spezies gemacht. Hiermit ergibt sich für jede Art der Elementarreaktion (z. B. Adsorption, Desorption etc.) ein bestimmter Größenordnungsbereich, in dem der jeweilige präexponentielle Faktor liegen kann (siehe Tabelle 2.1).

Um zu einer Abschätzung der Aktivierungsenergie zu gelangen, muß erst eine Abschätzung der jeweiligen Reaktionsenthalpie durchgeführt werden. Die Enthalpie einer Adsorptionsreaktion ist die Netto-Änderung aller Bindungsenergien, die

Reaktion	nach Zhdanov [42]	nach Dumesic [30]
Molekulare Adsorption	$6 \cdot 10^9 \dots 6 \cdot 10^{13}$	$8.3 \cdot 10^7 \cdot T \dots 8.3 \cdot 10^9 \cdot T$
Dissoziative Adsorption	$2.2 \cdot 10^{15} \dots 2.2 \cdot 10^{22}$	$3.1 \cdot 10^{16} \cdot T \dots 3.1 \cdot 10^{18} \cdot T$
Langmuir-Hinshelwood	$6 \cdot 10^{19} \dots 6 \cdot 10^{27}$	$3.7 \cdot 10^{16} \dots 3.7 \cdot 10^{21}$
Eley-Rideal	$6 \cdot 10^9 \dots 6 \cdot 10^{13}$	$8.3 \cdot 10^7 \cdot T \dots 8.3 \cdot 10^9 \cdot T$
Molekulare Desorption	$10^{13} \dots 10^{19}$	$10^{13} \dots 10^{16}$
Assoziative Desorption	$6 \cdot 10^{19} \dots 6 \cdot 10^{27}$	$3.7 \cdot 10^{16} \dots 3.7 \cdot 10^{24}$

Tabelle 2.1: Größenordnungsintervalle der präexponentiellen Faktoren für verschiedenen Oberflächenreaktionen. Einheiten sind (cm, mol, s, K).

an der betrachteten Reaktion beteiligt sind. Für die atomare Adsorption eines Atoms A auf einer Oberfläche mit Atomen  $S_i$  gilt dann [31]\*:

$$\Delta H_{\text{ads}} = \sum D(S_i - A) + \sum \Delta D(S_i - S_j) \quad (2.45)$$

Summiert wird jeweils über alle Oberflächenatome.  $D(S_i - A)$  gibt die Bindungsenergie zwischen A und den Oberflächenatomen an,  $\Delta D(S_i - S_j)$  ist die Änderung der Bindungen der Oberflächenatome untereinander. Geht man von der häufig gemachten Annahme aus [31], daß sich letztere nicht ändert (*frozen lattice approximation*) und nimmt man weiter an, daß A nur mit einem Oberflächenatom S eine Bindung eingeht, vereinfacht sich Gl. (2.45) zu:

$$\Delta H_{\text{ads}} = D(S - A) \quad (2.46)$$

Wenn ein zweiatomiges Molekül AB adsorbiert, wird die Adsorptionenthalpie durch die Bildung der S–A und der S–B Bindungen sowie die Schwächung der A–B Bindung bestimmt [31]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ads}} = & D(S(A - B)) - D(A - B) + \\ & \sum [D(S_i - A) + D(S_i - B)] + \sum \Delta D(S_i - S_j) \end{aligned} \quad (2.47)$$

Summiert wird wieder über alle Oberflächenatome. Die ersten beiden Terme in Gl. (2.47) stellen die Differenz zwischen der A–B Bindungsenergie im adsorbierten Molekül,  $D(S(A - B))$ , und der Bindungsenergie im freien Gasphasenmolekül,  $D(A - B)$ , dar. Im dritten Term sind die Bindungsenergien der Moleküle A und B mit den einzelnen Oberflächenatomen zusammengefaßt. Geht man davon aus, daß A und B jeweils nur mit einem Oberflächenatom eine Bindung eingehen und wendet man weiterhin die *frozen lattice approximation* an, vereinfacht sich Gl. (2.47) zu:

$$\Delta H_{\text{ads}} = D(S(A - B)) - D(A - B) + D(S_A - A) + D(S_B - B) \quad (2.48)$$

---

\*Diese und die folgenden Gleichungen geben den Betrag der Adsorptionenthalpie an.

Mit den so bestimmten Adsorptionsenthalpien und den tabellierten Bildungsenthalpien der entsprechenden Gasphasenspezies kann man aus Gleichung (2.40) die Bildungsenthalpien der Oberflächenspezies berechnen. Damit ergeben sich für Oberflächenreaktionen die Reaktionsenthalpien  $\Delta H_r$  nach der Formel

$$\Delta H_r = \sum_{l=1}^{N_g+N_s} \nu_l(\Delta H_f)_l. \quad (2.49)$$

Hieraus wiederum bekommt man mit Hilfe des Postulats von Hammond [43,44] eine grobe Abschätzung für die Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktionen ( $E_a^f$  und  $E_a^r$ ). Dieses Postulat besagt, daß der aktivierte Komplex einer exothermen Reaktion stark den Reaktanden gleicht, während der aktivierte Komplex einer endothermen Reaktion mehr den Produkten gleicht. Aus der Beziehung

$$\Delta H_r = E_a^f - E_a^r \quad (2.50)$$

ergibt sich dann, daß bei exothermen Reaktionen die Aktivierungsenergie\* für die Rückreaktion deutlich höher ist als die der Hinreaktion, während bei endothermen Reaktionen die Aktivierungsenergie der Rückreaktion deutlich geringer ist als diejenige der Hinreaktion.

**Haftkoeffizienten** Bei Adsorptionsprozessen kann man anstatt der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{fl}$  auch sogenannte Haftkoeffizienten  $S_l$  verwenden. Der Haftkoeffizient gibt die Wahrscheinlichkeit ( $0 \leq S_l \leq 1$ ) an, mit der ein Teilchen  $l$ , das mit der Oberfläche kollidiert, adsorbiert wird. Haftkoeffizienten sind im allgemeinen temperatur- und bedeckungsabhängig. Die Bedeckungsabhängigkeit von  $S_l$  ist durch

$$S_l = S_l^0 g_l(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) \quad (2.51)$$

gegeben. Der Anfangshaftkoeffizient  $S_l^0$  ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit bei völlig unbedeckter Oberfläche. Die Funktion  $g_l(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s})$  spiegelt die Bedeckungsabhängigkeit wieder. Bei sogenanntem Langmuirschen Verhalten [45] hat sie folgende Form:

$$g_l(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) = (\Theta_{\text{frei}})^{\tau_l}, \quad (2.52)$$

wobei  $\Theta_{\text{frei}}$  die Bedeckung der Oberfläche mit freien Plätzen darstellt und  $\tau_l$  definiert ist durch

$$\tau_l = \sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu'_{il}. \quad (2.53)$$

---

\*Für Oberflächenreaktionen ist die Aktivierungsenergie gleich der Aktivierungsenthalpie [45].

Das heißt, bei molekularer Adsorption ist  $\tau_l = 1$  und bei dissoziativer Adsorption gilt  $\tau_l = 2$ . Man kann die Haftkoeffizienten entsprechend der kinetischen Gastheorie in Geschwindigkeitskoeffizienten transformieren:

$$k_{fl}^{\text{ads}} = \frac{S_l^0}{1 - \frac{S_l^0}{2}(\Theta_{\text{frei}})^{\tau_l}} \frac{1}{(T)^{\tau_l}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_l}}. \quad (2.54)$$

Diese Formel gilt nur bei Langmuirschen Verhalten. Der Term  $1 - \frac{S_l^0}{2}(\Theta_{\text{frei}})^{\tau_l}$  ist eine Korrektur aufgrund der nicht-Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung nahe der Oberfläche [46].

## 2.3 Simulation und Numerik

### 2.3.1 Staupunktströmung

Grundlage der numerischen Simulation in dieser Arbeit bildet die Staupunktströmung auf eine chemisch reaktive Platte (Abb. 2.2). Das dazugehörige Programmpaket wurde ursprünglich von Behrendt [47] zur Simulation laminarer Gegenstromdiffusionsflammen entwickelt und von Behrendt und Deutschmann [33] für die vorliegende Konfiguration erweitert.

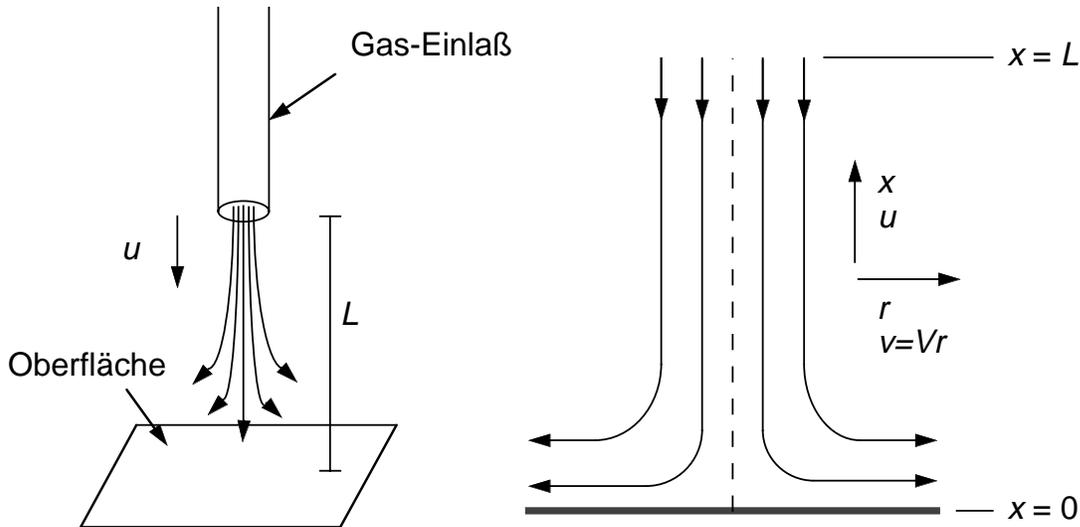


Abbildung 2.2: Staupunktströmung auf eine chemisch reaktive Platte.

Falls der Durchmesser der Platte und des Gaseinlasses groß gegenüber dem Abstand  $L$  zwischen Platte und Gaseinlaß sind, so kann man das zweidimensionale Problem auf ein eindimensionales zurückführen [48]. Die Gleichungen (2.55)–(2.58) sind die entsprechenden Bilanzgleichungen für Masse:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} - 2\rho V, \quad (2.55)$$

radialen Impuls:

$$\rho \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu \frac{\partial V}{\partial x} \right) - \rho u \frac{\partial V}{\partial x} - \rho V^2 - \Lambda, \quad (2.56)$$

Spezies:

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} = - \frac{\partial j_i}{\partial x} - \rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} + M_i \dot{\omega}_i \quad (i = 1, \dots, N_g) \quad (2.57)$$

und Energie:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \rho u c_p \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_{i=1}^{N_g} c_{pi} j_i \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i M_i h_i. \quad (2.58)$$

Das partielle Differentialgleichungssystem wird durch die Gleichungen für den diffusiven Massenfluß:

$$j_i = -\rho D_i^M \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial x} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.59)$$

für den radialen Druckgradienten:

$$\Lambda = \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r}, \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial x} = 0 \quad (2.60)$$

und die ideale Gasgleichung:

$$p = \frac{\rho}{M} RT \quad (2.61)$$

geschlossen. Die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbedeckungen ist durch

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (i = N_g + 1, \dots, N_g + N_s) \quad (2.62)$$

gegeben. Der Abstand zur Platte  $x$  und die Zeit  $t$  bilden die unabhängigen Variablen im obigen Gleichungssystem. Die abhängigen Variablen sind die axiale Massenstromdichte  $\rho u$ , die skalierte radiale Geschwindigkeit  $V = v/r$ , die Temperatur  $T$ , die Massenbrüche  $Y_i$ , der radiale Druckgradient  $\Lambda$  und die Oberflächenbedeckungen  $\Theta_i$ . Der thermodynamische Druck  $p$  wird räumlich konstant angenommen, allerdings erfordert die Impulserhaltungsgleichung einen kleinen radialen Druckgradienten  $\Lambda$ . Die Annahme eines annähernd konstanten thermodynamischen Drucks  $p$  gilt also für  $\frac{1}{2} r^2 \Lambda \ll p$ .

### 2.3.2 Ortsdiskretisierung und Lösungsverfahren

Die Ortsdiskretisierung erfolgt mit der Methode der finiten Differenzen. In das Integrationsintervall  $[0, L]$  werden eine Anzahl von  $n_g$  Stützstellen gelegt. Die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems wird durch die Lösung des diskreten Problems genähert. Die in den Gleichungen enthaltenen Ortsableitungen werden durch eine Differenzenapproximation ersetzt. Nach der Diskretisierung ergibt sich ein System aus  $n_g(N_g + 4) + N_s$  gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen.

In dem verwendeten Programmpaket ist eine nicht äquidistante, statische Gitteranpassung implementiert [47]. Bei Bedarf, d. h. bei großen bzw. kleinen Gradienten und Krümmungen der abhängigen Variablen, wird das alte Gitter durch Hinzufügen bzw. Entfernen von Gitterpunkten modifiziert. Die Lösung des letzten Zeitschrittes wird auf das modifizierte Gitter interpoliert und die Integration neu gestartet.

Die numerische Lösung des nach der Diskretisierung erhaltenen Systems aus gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen erfolgt mit einem *semi-impliziten Extrapolationsverfahren*, das von Deuffhardt, Hairer, Nowak und Zugk entwickelt und im Programmpaket LIMEX realisiert wurde [49, 50]. Eine ausführliche Darstellung des Lösungsverfahrens findet sich in [33].

### 2.3.3 Sensitivitäts- und Reaktionsflußanalyse

Sensitivitätsanalysen identifizieren die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte eines Mechanismus. Dazu wird untersucht, wie sich die Konzentrationen der betrachteten Spezies ändern, wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten der chemischen Reaktionen variiert werden [40].

Reaktionsflußanalysen ermitteln die charakteristischen Reaktionspfade eines Mechanismus. Hierbei wird untersucht, welcher Prozentsatz eines Stoffes in einer bestimmten Reaktion verbraucht oder gebildet wird [40]. Damit läßt sich feststellen, welche Elementarreaktionen besonderen Einfluß auf globale Größen wie z. B. die Produktzusammensetzung haben. Für die vorliegende Arbeit wurde ein existierendes Programm zur Reaktionsflußanalyse von Gasphasenreaktionen auf Oberflächenreaktionen erweitert.

### 2.3.4 Struktur des Programmpaketes

Die zur Simulation benötigten Eingabedateien und die Verbindungen zwischen den einzelnen Programmteilen sind in Abbildung 2.3 schematisch wiedergegeben. Im Programmteil DIFINP werden die physikalischen Bedingungen, der Reaktionsmechanismus in der Gasphase und die thermodynamischen bzw. molekularen Daten für die Gasphasenspezies eingelesen. Die Daten werden auf Vollständigkeit und Konsistenz überprüft. Außerdem berechnet DIFINP die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen und Polynomfits für die Transportkoeffizienten.

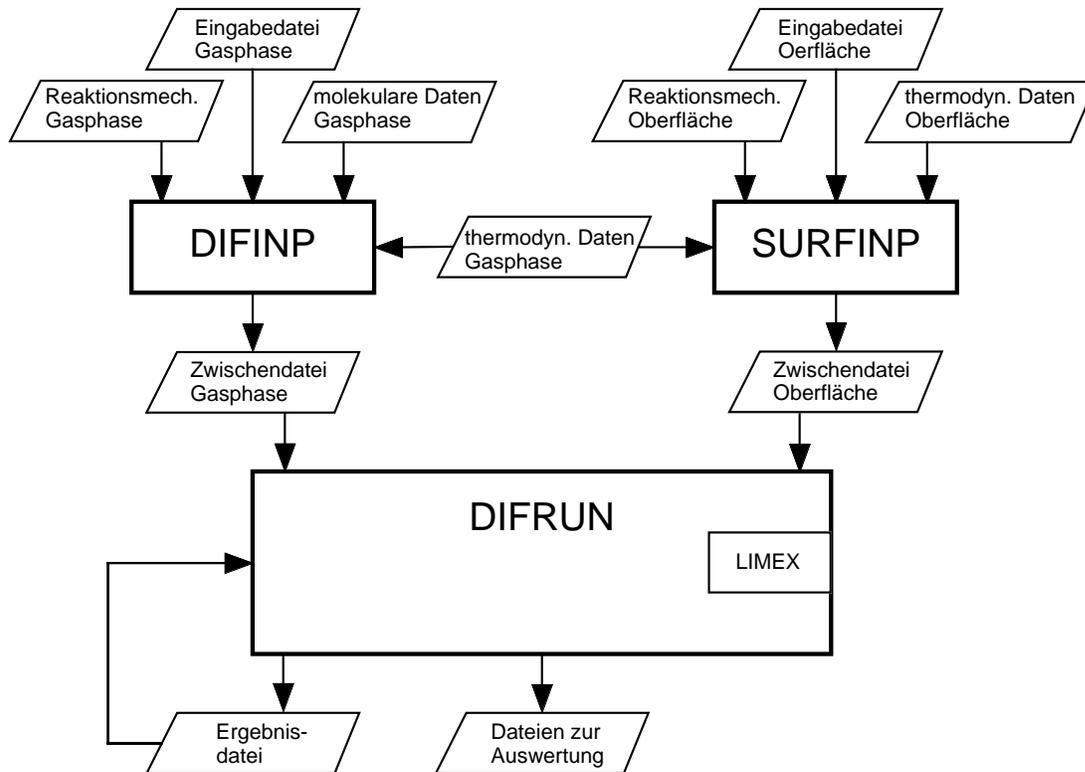


Abbildung 2.3: Struktur des Programmpakets.

Schließlich wird eine Zwischendatei ausgegeben, die direkt als Eingabe für das eigentliche Simulationsprogramm DIFRUN dient. Der Programmteil SURFINP ist ähnlich aufgebaut wie DIFINP. Es werden die physikalischen Bedingungen der Oberfläche, der Reaktionsmechanismus auf der Oberfläche und die thermodynamischen Daten für die Oberflächenspezies eingelesen. Zum Schluß wird eine Zwischendatei angelegt, die als Eingabe für DIFRUN verwendet wird.

In DIFRUN werden die Zwischendateien eingelesen, die Anfangs- und Randbedingungen festgelegt und die Erhaltungsgleichungen numerisch gelöst. In diesem Programmteil ist das Programmpaket LIMEX implementiert. Die Ergebnisse werden in Dateien geschrieben, die auch als Anfangsbedingungen für einen erneuten Programmstart dienen können.

## 3 Koksmodell

### 3.1 Graphit als Koksmodell

Koks besteht überwiegend aus Kohlenstoff, der in Form von Graphitkristalliten vorliegt. Diese Kristallite sind zufällig in Form und Größe verteilt\* [52]. Weiterhin enthalten Koksteilchen eine Reihe von geometrischen Defekten (Fehlstellen) und Verunreinigungen (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und verschiedene Metalle). Die Oxidation der Kokskristallite ist also prinzipiell bestimmt durch ihre graphitische Struktur, allerdings modifiziert durch die Effekte der Fehlstellen und Verunreinigungen [52]. Der Einfluß dieser Effekte ist zwar von großer praktischer Bedeutung, trägt aber nicht zum mikrokinetischen Verständnis der Reaktion zwischen der Koksoberfläche und den Gasphasenmolekülen bei [53]. Als erstes einfaches Koksmodell wird deshalb in dieser Arbeit eine ideale Graphitoberfläche verwendet, d. h. der Einfluß der Fehlstellen und Verunreinigungen wird vernachlässigt.

In der Literatur finden sich experimentelle und theoretische Hinweise, daß Aussagen über Graphit auch auf ungeordnetere Formen von festem Kohlenstoff übertragen werden können:

- Messungen von Kelemen und Freund [54] haben ergeben, daß Graphitoberflächen und Oberflächen von weniger geordnetem Kohlenstoff (*glassy carbon*) ein ähnliches Chemisorptionsverhalten zeigen. Die Autoren folgern daraus, daß diese beiden physikalisch unterschiedlichen Oberflächen auf mikroskopischer Ebene chemische Ähnlichkeiten aufweisen.
- Stein et al. [55, 56] haben mit Hilfe von theoretischen Untersuchungen (Hückelsche Molekülorbitaltheorie) entdeckt, daß die Reaktivität eines gegebenen Platzes auf einer Kohlenstoffoberfläche hauptsächlich von den benachbarten chemischen Strukturen abhängt. Sie folgern, daß es eine enge Verbindung zwischen dem chemischen Verhalten von Graphit und weniger geordneten Kohlenstoffen gibt.

Somit stellt das in dieser Arbeit verwendete einfache Koksmodell keine Übervereinfachung dar. Außerdem läßt es sich dahingehend erweitern, daß auch Verunreinigungen eingebaut werden. In Kapitel 5 wird hiervon Gebrauch gemacht.

### 3.2 Eigenschaften von Graphit

Das Grundelement der Graphitstruktur ist der planare Kohlenstoff-Sechsring mit sechs  $sp^2$ -hybridisierten Atomen. Durch allseitige Kondensation entstehen Schichten, die als *Graphene* bezeichnet werden (siehe Abbildung 3.1). Zwischen diesen

---

\*Generell gilt für die meisten Arten von ungeordneten Kohlenstoffen, daß sie sich aus der Graphitstruktur ableiten lassen [51].

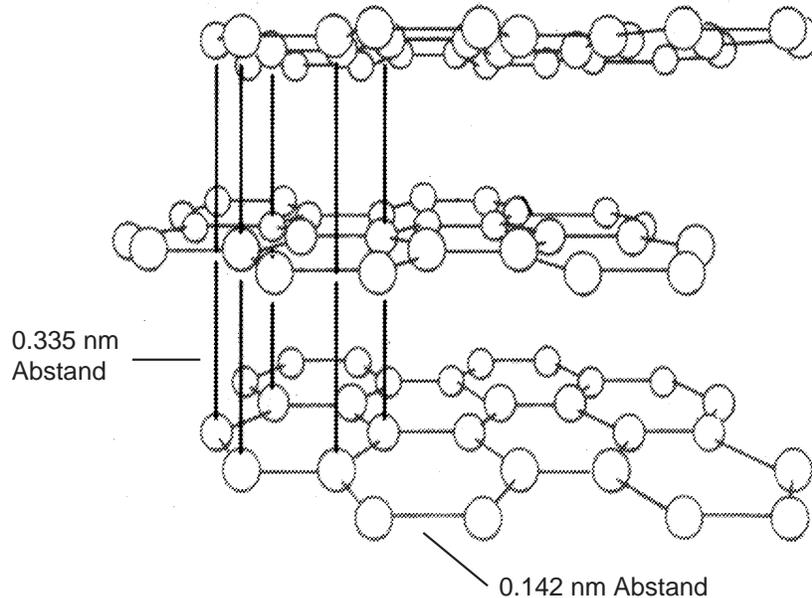


Abbildung 3.1: Struktur von Graphit (nach [58]).

Schichten sind nur schwache van der Waals-Kräfte wirksam. Ein Graphitkristall stellt somit eine schichtförmige Aufeinanderfolge flacher Riesennoleküle dar [5, 57].

Die Begrenzungen der Graphen-Schichten ergeben unterschiedliche Muster in unterschiedlichen Richtungen. Entlang der niedrigst indizierten Flächen (Miller-Index (100)) tritt ein Zickzackmuster auf, entlang der Flächendiagonale (Miller-Index (110)) tritt ein als *Sessel* bezeichnetes Muster auf [57]. Diese Randflächen werden allgemein *Prismenflächen* genannt. Die Fläche mit dem Index (001) wird als *Basisfläche* bezeichnet (siehe Abbildung 3.2).

### 3.3 Oberflächenkomplexe

#### 3.3.1 Übersicht

Die Randatome der Graphen-Schichten, die die Prismenflächen bilden, sind koordinativ ungesättigt. Im Ultrahochvakuum liegen an solchen Stellen ungepaarte Elektronen vor. Diese Oberflächenplätze sind hochreaktiv und reagieren mit fast jedem angebotenen Atom oder Molekül unter Bildung einer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung. Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoffverbindungen sind die wesentlichen Reaktanten für den Kohlenstoff. Da häufig mehrere Heteroatome oder Atome der Kohlenstoffoberfläche an der Bildung der Kohlenstoff-Heteroatom-Verbindungen beteiligt sind, werden diese allgemein unter dem Begriff *Oberflächenkomplexe* zusammengefaßt [57].

Auf der Graphitoberfläche bilden sich während der Verbrennung eine Reihe

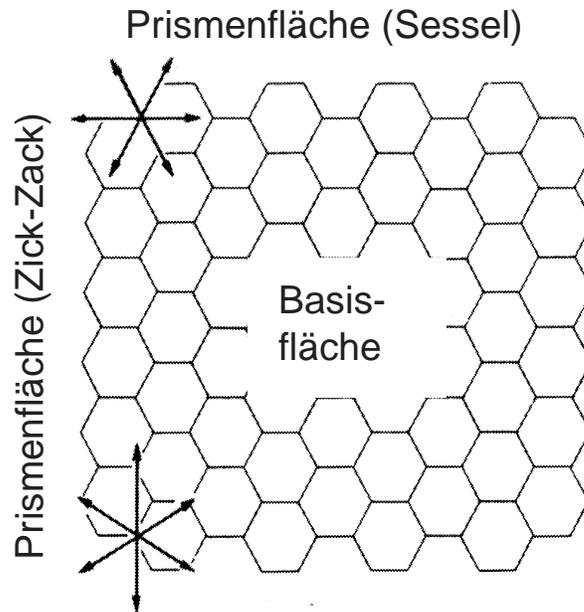


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Basisfläche (nach [59]).

dieser Komplexe, die den Verbrennungsvorgang entscheidend prägen [60–75]. Zur Beschreibung des Grundmechanismus (Reaktion mit Sauerstoff) werden in dieser Arbeit folgende Oberflächenkomplexe eingeführt\*:

- freie Plätze: Prismenfläche\*\* (se), Basisfläche (sb)
- Semichinon O(se)
- Carbonyl CO(se)
- Lacton CO<sub>2</sub>(se)
- Basisflächenkomplex O(sb)
- off-plane-Komplex OT(s)
- Zwischenspezies OIM(s)

Eine grafische Darstellung der Komplexe findet sich in Abbildung (3.3).

Unter 700 K existieren noch wesentlich mehr Komplexe auf der Graphitoberfläche. Diese zerfallen aber bei höheren Temperaturen und sind somit für die Verbrennung nicht von Bedeutung.

---

\*Zusätzliche Oberflächenspezies zur Beschreibung der Stickstoffreaktionen werden in Kapitel Fünf dargestellt.

\*\*Es wird nicht zwischen Zick-Zack- und Sesselplätzen unterschieden.

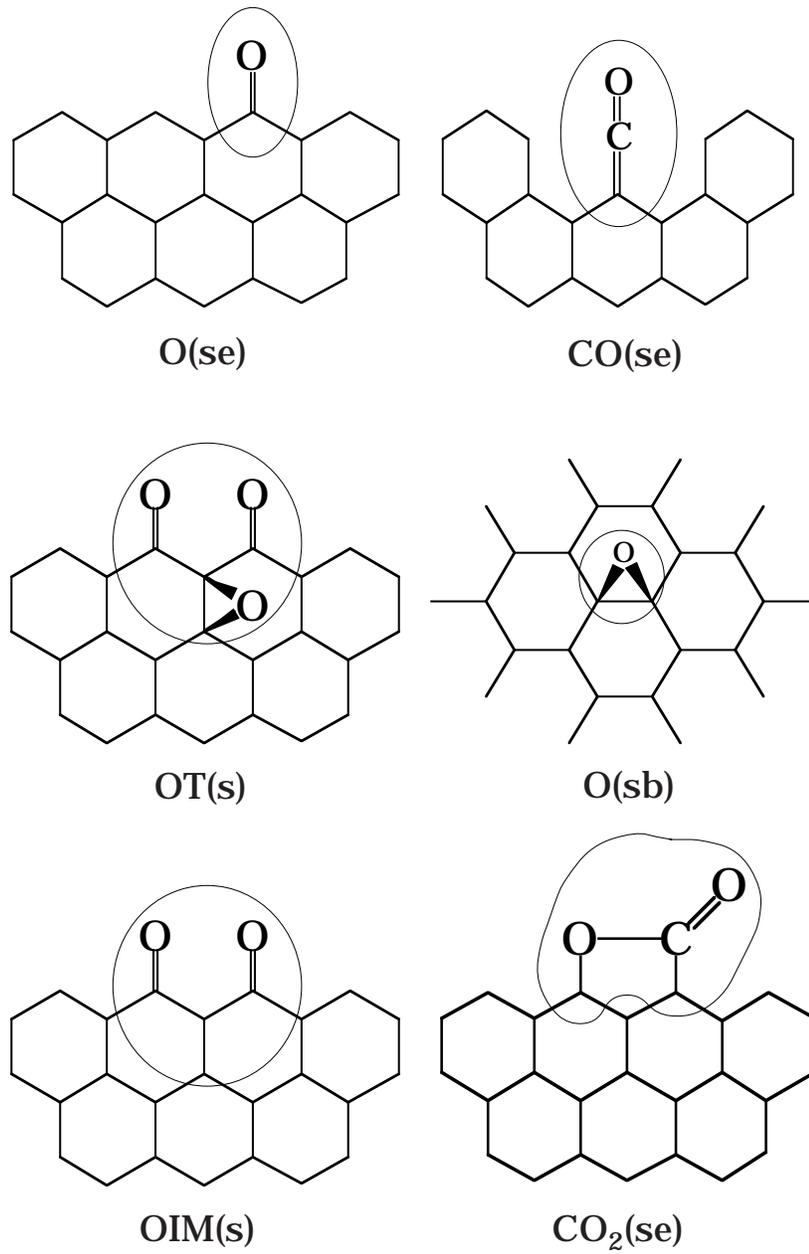


Abbildung 3.3: Darstellung der verwendeten Oberflächenkomplexe.

### 3.3.2 Eigenschaften

**Semichinon O(se)** Ein Semichinon-Komplex O(se) entsteht unter anderem durch direkte Adsorption eines Sauerstoff-Atoms auf einem Prismenplatz (se). Als Bindungsenergie  $D(\text{C-O})$  der dabei entstehenden C-O-Bindung wird in der Literatur zwei Drittel einer C-O-Doppelbindung angegeben [76]. Der Wert für  $D(\text{C-O})$  beträgt damit 499 kJ/mol. Nach Gleichung (2.46) ist dies dem Betrag nach die Adsorptionsenthalpie. Mit der Bildungsenthalpie eines Sauerstoffatoms in der Gasphase ( $\Delta H_f^g = 249.2$  kJ/mol) ergibt sich mit Gleichung (2.40) die Bildungsenthalpie von O(se) zu  $\Delta H_f^s = -250$  kJ/mol.

**Carbonyl CO(se)** Beim Carbonyl wird davon ausgegangen, daß während des Adsorptionsprozesses von CO auf Graphit eine dreifache C-O-Bindung im Gasphasen-CO in eine zweifache umgewandelt wird. Dabei wird eine Energie von ungefähr 321 kJ/mol frei. Das Sauerstoffatom geht mit einem Kohlenstoffatom auf der Graphitoberfläche eine Bindung ein, deren Energie wieder als zwei Drittel einer C-O-Doppelbindung abgeschätzt wird. Das Kohlenstoffatom im CO-Molekül geht keine Bindung mit der Oberfläche ein. Nach Gleichung (2.48) ergibt sich dann als Betrag der Adsorptionsenthalpie 86 kJ/mol. Mit der Bildungsenthalpie von CO in der Gasphase ( $-110.5$  kJ/mol) folgt mit Gleichung (2.40) die Bildungsenthalpie von CO(se):  $\Delta H_f^s = -197$  kJ/mol.

**Lacton CO<sub>2</sub>(se)** Beim Lactonkomplex verbindet sich jeweils ein Kohlenstoffatom auf der Oberfläche mit einem Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom des CO<sub>2</sub>-Moleküls. Das zweite Kohlenstoffatom im CO<sub>2</sub> geht keine Bindung mit der Oberfläche ein. Weiterhin wird eine C-O-Doppelbindung im CO<sub>2</sub> in eine C-O-Einfachbindung umgewandelt, wobei eine Energie von ca. 387 kJ/mol frei wird. Nach Gleichung (2.48) folgt daraus mit den entsprechenden Bindungsenergien für C-O und C-C:  $|\Delta H_{\text{ads}}| = 319$  kJ/mol. Mit der Bildungsenthalpie von CO<sub>2</sub> in der Gasphase ( $-393.5$  kJ/mol) folgt mit Gleichung (2.40) die Bildungsenthalpie von CO<sub>2</sub>(se):  $\Delta H_f^s = -713$  kJ/mol.

**Basisflächenkomplex O(sb)** Ein Basisflächenkomplex O(sb) entsteht unter anderem durch direkte Adsorption eines Sauerstoff-Atoms auf einem Basisplatz (sb). Die Möglichkeit dieser Adsorption wird beschrieben in [62, 77–79]. Die Bindungsenergie  $D(\text{C-O})$  der dabei entstehenden C-O-Bindung wird mit Hilfe von quantenchemischen Methoden zu 352 kJ/mol abgeschätzt [80]. Analog zum Semichinon ergibt sich mit Gleichung (2.40) die Bildungsenthalpie von O(sb) zu  $\Delta H_f^s = -103$  kJ/mol.

**Off-Plane-Komplex OT(s)** Die Existenz des off-plane Komplexes wird von Chen et al. [81–83] vorgeschlagen, findet sich aber auch bei anderen Autoren

[84–86]. Chen et al. haben mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie die Möglichkeit eines solchen Komplexes nachgewiesen. Indirekte experimentelle Hinweise finden sich ebenfalls in der Literatur [71]. Im off-plane-Komplex schwächt das Sauerstoffatom auf der Basisfläche die benachbarten C-C-Bindungen im Graphit, so daß diese leichter brechen können als zum Beispiel die Bindungen im Semichinon. Aufgrund der noch sehr ungenauen Kenntnisse über die Eigenschaften des off-plane-Komplexes kann die Bildungsenthalpie nur sehr grob über die entsprechenden Werte des Semichinons und des Basiflächenkomplexes abgeschätzt werden:  $\Delta H_f^s = -584$  kJ/mol.

**Zwischenspezies OIM(s)** Die Zwischenspezies ist ein Hilfskonstrukt und dient ausschließlich der Beschreibung der direkten Reaktion zwischen einem Semichinonkomplex und einem O<sub>2</sub>-Molekül. Als Wert für die Bildungsenthalpie wird in Anlehnung an die Bildungsenthalpie von zwei Semichinon-Komplexen der Wert  $\Delta H_f^s = -600$  kJ/mol verwendet.

## 4 Heterogene Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

### 4.1 Bildung von Kohlenmonoxid

#### 4.1.1 Reaktionsmechanismus

Bei der Reaktion von Kohlenstoffoberflächen mit Sauerstoffmolekülen entsteht bei Temperaturen über 1200 K hauptsächlich Kohlenmonoxid [25]. Der gasförmige Sauerstoff bildet mit dem festen Kohlenstoff Oberflächenkomplexe; die Komplexe gehen in Form von CO-Molekülen in die Gasphase über. Auf diese Weise wird der Festkörper verbraucht. Zur Beschreibung dieser Vorgänge wird ein Oberflächenreaktionsmechanismus aufgestellt (siehe Tabelle 4.1).

Reaktion	$A$	$\beta$	$E_a$
(1) $O_2 + 2 \text{(se)} \rightarrow 2 \text{O(se)}$	$3.1 \cdot 10^{16}$	1	$E_a^1$
(2) $2 \text{O(se)} \rightarrow O_2 + 2 \text{(se)}$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0	602
(3) $O(\text{se}) \rightarrow \text{CO} + \text{(se)}$	$2.5 \cdot 10^{15}$	0	$E_a^3$
(4) $\text{CO} + \text{(se)} \rightarrow \text{O(se)}$	$8.3 \cdot 10^{07}$	0	162
(5) $O_2 + 4 \text{(sb)} \rightarrow 2 \text{O(sb)}$	$4.3 \cdot 10^{35}$	1	116
(6) $2 \text{O(sb)} \rightarrow O_2 + 4 \text{(sb)}$	$6.0 \cdot 10^{19}$	0	322
(7) $2 \text{O(se)} + 2 \text{(sb)} \rightarrow \text{OIM(s)}$	$5.0 \cdot 10^{38}$	0	0
(8) $\text{OIM(s)} \rightarrow 2 \text{O(se)} + 2 \text{(sb)}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	100
(9) $O_2 + \text{OIM(s)} + 2 \text{(sb)} \rightarrow$ $\text{OT(s)} + \text{O(sb)}$	$4.4 \cdot 10^{25}$	1	20
(10) $\text{OT(s)} + \text{O(sb)} \rightarrow$ $O_2 + \text{OIM(s)} + 2 \text{(sb)}$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0	107
(11) $\text{OT(s)} \rightarrow$ $2 \text{CO} + 2 \text{(sb)} + \text{(se)} + \text{CO(se)}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	0	266
(12) $2 \text{CO} + \text{CO(se)} + \text{(se)} + 2 \text{(sb)}$ $\rightarrow \text{OT(s)}$	$1.0 \cdot 10^{20}$	0	100
(13) $\text{O(sb)} + \text{(se)} \rightarrow \text{O(se)} + 2 \text{(sb)}$	$6.0 \cdot 10^{19}$	2	46
(14) $\text{O(se)} + 2 \text{(sb)} \rightarrow \text{O(sb)} + \text{(se)}$	$1.4 \cdot 10^{30}$	0	373
(15) $\text{CO} + \text{(se)} \rightarrow \text{CO(se)}$	$6.0 \cdot 10^{07}$	0	59
(16) $\text{CO(se)} \rightarrow \text{CO} + \text{(se)}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	0	145
(17) $\text{O} + \text{(se)} \rightarrow \text{O(se)}$	$S_0: 1.0$		
(18) $\text{O(se)} \rightarrow \text{O} + \text{(se)}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	500
(19) $\text{O} + 2 \text{(sb)} \rightarrow \text{O(sb)}$	$S_0: 1.0$		
(20) $\text{O(sb)} \rightarrow \text{O} + 2 \text{(sb)}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	103

Tabelle 4.1: Reaktionsmechanismus der CO-Bildung ( $E_a^1 = (28 + 146 \cdot \Theta_{O(\text{se})})$  kJ/mol,  $E_a^3 = (358 - 114 \cdot \Theta_{O(\text{se})})$  kJ/mol). Einheiten:  $A$  [cm, mol, s],  $\beta$  [-],  $E_a$  [kJ/mol].

Im folgenden werden die einzelnen Reaktionen genauer beschrieben\*:

**Reaktionen (1,2)** Reaktion (1) stellt die dissoziative Adsorption eines Sauerstoffmoleküls auf den Prismenplätzen der Graphitoberfläche dar. Die Aktivierungsenergie und deren Bedeckungsabhängigkeit stammt aus Messungen von Kelemen und Freund [54, 87]. Die Reaktionsenthalpie wird mit Gleichung (2.49) aus den Bildungsenthalpien bestimmt. Damit bekommt man mit Gleichung (2.50) die Aktivierungsenergie der Rückreaktion (2).

**Reaktionen (3,4)** Reaktion (3) ist die direkte Desorption eines Semichinonkomplexes. Dabei entsteht ein CO-Molekül. Die Aktivierungsenergie stammt wieder von Kelemen und Freund [54, 87]. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion (4) wird analog zu Reaktion (2) bestimmt.

**Reaktionen (5,6)** Diese Reaktionen beschreiben die Adsorption eines Sauerstoffmoleküls auf der Basisfläche der Graphitoberfläche (und die entsprechende Rückreaktion). Da keine Werte in der Literatur vorliegen, können die Aktivierungsenergien nur geschätzt werden. Dabei wird auf thermodynamische Konsistenz geachtet, d. h., daß die sich aus Gleichung (2.50) ergebende Reaktionsenthalpie gleich der Summe der Bildungsenthalpien ist. Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, wird weiterhin darauf geachtet, daß die Aktivierungsenergie der Hinreaktion deutlich kleiner ist als die der Rückreaktion (siehe Kapitel 2.2.3).

**Reaktionen (7-12)** Diese Reaktionen beschreiben die Bildung der Zwischenspezies (Reaktionen (7,8)), die direkte Reaktion der Zwischenspezies (also letztlich zwei Semichinonen) mit einem Sauerstoffmolekül aus der Gasphase zur Bildung eines off-plane-Komplexes (Reaktionen (9,10)) und den Zerfall des off-plane-Komplexes in zwei CO-Gasphasenmoleküle (Reaktionen (11,12)). Die direkte Reaktion zwischen dem Oberflächenkomplex und dem Gasphasenmolekül wird von vielen Autoren als zentraler Punkt der Sauerstoff-Graphitreaktion angesehen [23, 24, 26, 27, 81, 84]. Grund hierfür ist, daß durch die Anwesenheit des dabei gebildeten Basisflächenkomplexes im off-plane-Komplex die dem Semichinon benachbarten C-C-Bindungen wesentlich leichter gebrochen werden können als ohne den Basisflächenkomplex. Somit kann die CO-Bildung durch Reaktion (11) bei niedrigeren Temperaturen stattfinden als die CO-Bildung durch Reaktion (3). Zur Veranschaulichung werden diese Reaktionen in Abbildung (4.1) dargestellt. Da keine Werte in der Literatur vorliegen, können die Aktivierungsenergien nur geschätzt werden.

---

\*Die präexponentiellen Faktoren werden an das Experiment (siehe Kapitel 4.2.1) angepaßt, wobei die Größenordnungsbereiche aus Tabelle (2.1) berücksichtigt werden, um physikalisch sinnvolle Werte zu gewährleisten. Die präexponentiellen Faktoren werden dabei mit dem Faktor  $\Gamma^{(n-1)}$  skaliert, um die richtige Dimension des Reaktionskoeffizienten sicherzustellen. Hier stellt  $n$  die Anzahl der Oberflächenspezies auf der Eduktseite jeder Reaktionsgleichung dar.

**Reaktionen (13,14)** Diese Reaktionen beschreiben die Oberflächendiffusion von Sauerstoffatomen auf Basisflächenplätzen zu Prismenplätzen und umgekehrt. Die Möglichkeit dieser Oberflächendiffusion wurde unter anderem von Strange und Walker [76] diskutiert. Sauerstoffatome und -moleküle können zwar sowohl auf der Basisfläche als auch auf der Prismenfläche adsorbieren, aber die CO-Bildung findet nur durch Vergasung an den Prismenplätzen statt. Die Aktivierungsenergie wurde von Hayns [80,88] mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen bestimmt.

**Reaktionen (15,16)** Reaktion (15) stellt die direkte Adsorption eines CO-Moleküls dar. Reaktion (16) ist die Desorption eines Carbonyl-Komplexes. Da keine Werte in der Literatur vorliegen, können die Aktivierungsenergien nur geschätzt werden.

**Reaktionen (17-20)** Diese Reaktionen beschreiben die Adsorption von Sauerstoffradikalen auf Prismenplätzen (Reaktion (17)) und auf Basisflächenplätzen (Reaktion (19)) und die jeweiligen Rückreaktionen (18,20). Für die Adsorptionsreaktionen wird nach Laurendeau [1] ein Haftkoeffizient von Eins verwendet.

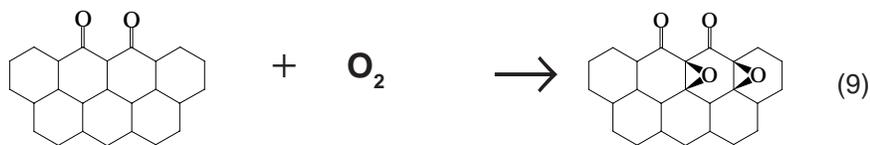


Abbildung 4.1: Illustration der Reaktionen (9) und (11).

Die wichtigsten Merkmale des Mechanismus sind also:

- Dissoziative Chemisorption von Sauerstoffmolekülen findet sowohl auf der Prismenfläche als auch auf der Basisfläche statt.
- Vergasung (also letztlich Bildung von Kohlenmonoxid) findet nur an Prismenplätzen statt.
- Es findet Oberflächendiffusion der adsorbierten Sauerstoffatome von Basisflächenplätzen zu Prismenplätzen statt.

- Die Chemisorption von Sauerstoff auf Basisplätzen führt zur Bildung von off-plane-Komplexen.
- Die off-plane Sauerstoffatome schwächen die benachbarten C-C-Bindungen.

Die auf der Oberfläche gebildeten CO-Moleküle können in der Gasphase weiterreagieren. Die hierbei wichtigen Reaktionen zeigt Tabelle (4.2).

Reaktion	$A$	$\beta$	$E_a$
CO + O + M' $\rightleftharpoons$ CO <sub>2</sub> + M'	$7.1 \cdot 10^{13}$	0	19
CO + O <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ CO <sub>2</sub> + O	$2.5 \cdot 10^{12}$	0	200
C + O <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ CO + O	$5.0 \cdot 10^{13}$	0	0

Tabelle 4.2: Gasphasenreaktionen mit CO (nach [40]). Einheiten:  $A$  [cm, mol, s],  $\beta$  [-],  $E_a$  [kJ/mol].

#### 4.1.2 Simulationsergebnisse

Basierend auf der Staupunktanordnung (siehe Kapitel 2.3.1) wird die Oxidation einer Graphitoberfläche simuliert. Die Integration wird bis zum Erreichen des stationären Gleichgewichts durchgeführt. Die Simulationsergebnisse werden mit Meßwerten von Nagle und Strickland-Constable [89] verglichen. Die Bedingungen für das Experiment finden sich in Tabelle (4.3), die Daten der Oberfläche finden sich in Tabelle (4.4). Nagle und Strickland-Constable haben eine Graphitoberfläche mit elektrischem Strom erhitzt und mit Sauerstoff angeströmt. Der Sauerstoffstrom besaß dabei eine sehr hohe Geschwindigkeit. Die Autoren wollten damit sicherstellen, daß der Oxidationsvorgang überwiegend kinetisch kontrolliert ist und Diffusionseffekte höchstens eine untergeordnete Rolle spielen.

Gaszusammensetzung Einlaß	100% O <sub>2</sub>
Druck	0.13 bar
Abstand Gaseinlaß-Oberfläche	1 mm
Gastemperatur Einlaß	320 K
Oberflächentemperatur	1300–2000 K
Austrittsgeschwindigkeit Gas	7 m/s

Tabelle 4.3: Bedingungen für das Experiment von Nagle und Strickland-Constable [89].

Abbildung (4.2) zeigt die Abbrandgeschwindigkeit des Graphits in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Die Abbrandgeschwindigkeit wurde gemessen, indem die Autoren die jeweilige Position der Oberfläche mit Hilfe eines Mikroskops bestimmten. Die Abbrandgeschwindigkeit als Funktion der Oberflächentemperatur zeigt einen streng monotonen Anstieg bis ca. 1800 K im Experiment

Oberflächenplatzdichte $\Gamma$	$3.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$
anfänglicher Bedeckungsgrad von (se)	0.04
anfänglicher Bedeckungsgrad von (sb)	0.96

Tabelle 4.4: Daten zur Graphitoberfläche. Die Oberflächenplatzdichte stammt von Ranish [90], die anfänglichen Bedeckungsgrade von Kyotani et al. [91, 92].

und bis ca. 1900 K in der Simulation. Bei der Simulation verringert sich bei ca. 1400 K der Anstieg, was im Experiment nicht so ausgeprägt zu beobachten ist. Sowohl Experiment als auch Simulation gehen bei sehr hohen Temperaturen fast in eine Horizontale über; die Simulation erreicht diesen Zustand allerdings erst bei höheren Temperaturen. Die Abweichung der berechneten von den gemessenen Werte variiert stark mit der Temperatur, ist aber immer kleiner als eine Größenordnung.

In Abbildung (4.3) wird der simulierte Molenbruch von CO am ersten Gitterpunkt vor der Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur dargestellt. Der Verlauf ist identisch dem der Abbrandgeschwindigkeit, weil der Abbrand durch die CO-Bildung hervorgerufen wird.

Abbildung (4.4) zeigt den Molenbruch von Sauerstoff am ersten Gitterpunkt vor der Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Es ist zu erkennen, daß dieser auch bei sehr hohen Temperaturen nur um maximal 5% von dem O<sub>2</sub>-Molenbruch am Gaseinlaß abweicht. Die Simulation ist also wie auch das Experiment überwiegend kinetisch kontrolliert [93].

Die Bedeckungsgrade vom Semichinon O(se), vom off-plane-Komplex OT(s) und vom Carbonyl CO(se) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur sind in Abbildung (4.5) aufgezeigt. Hier wird deutlich, daß der Semichinonkomplex mit zunehmender Temperatur einen immer höheren Teil der Oberfläche bedeckt, während der off-plane-Komplex von seinem anfänglichen Wert stark abfällt. Der Carbonylkomplex fällt ebenfalls nach einem kurzen Anstieg zu höheren Temperaturen hin ab.

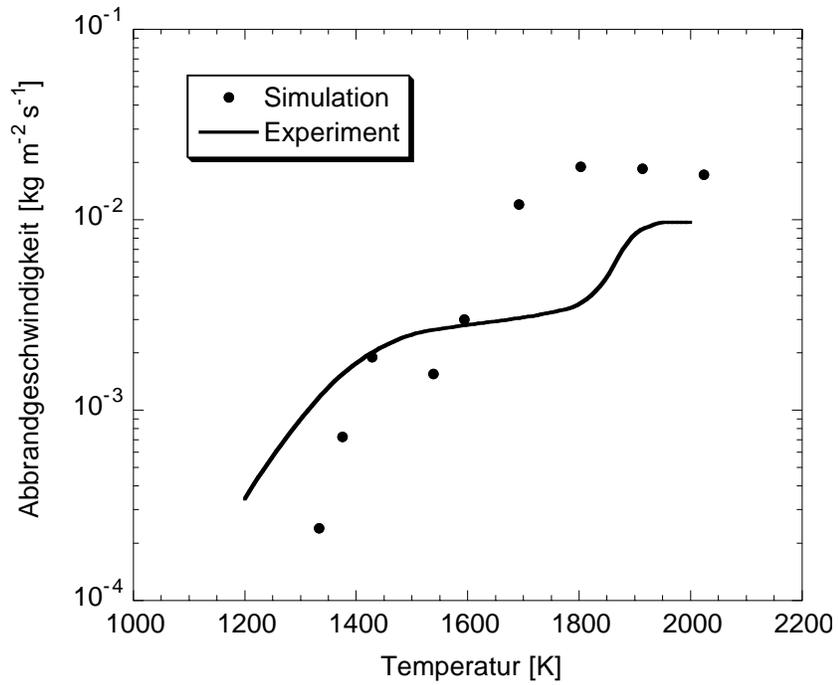


Abbildung 4.2: Abbrandgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur (Meßwerte: Nagle und Strickland-Constable [89]).

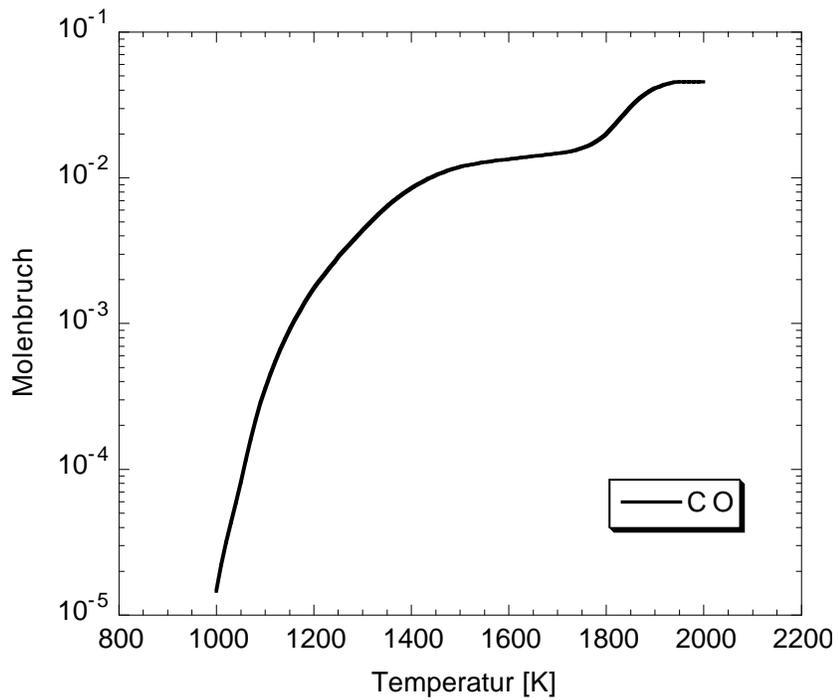


Abbildung 4.3: Molenbruch des auf der Oberfläche gebildeten Kohlenmonoxids in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

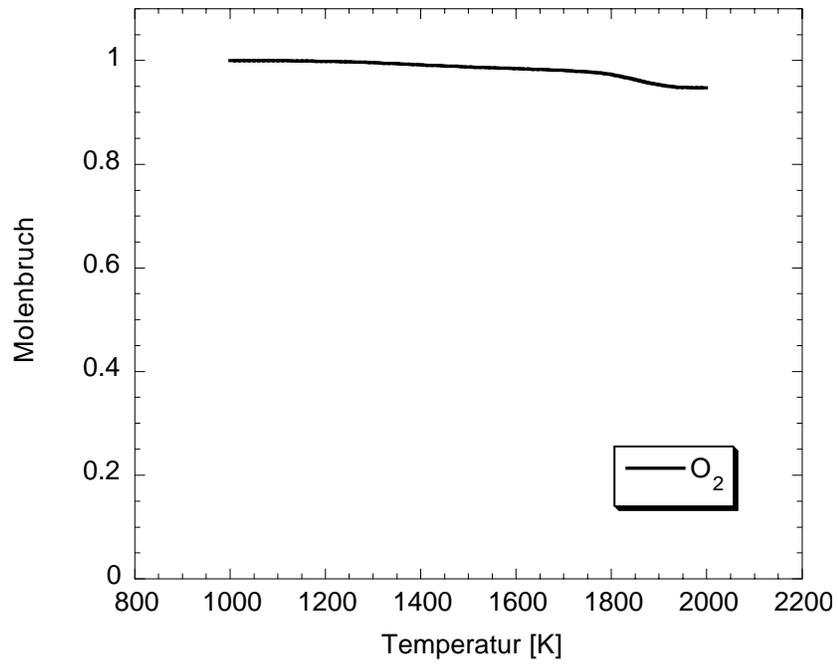


Abbildung 4.4: Molenbruch von Sauerstoff vor der Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

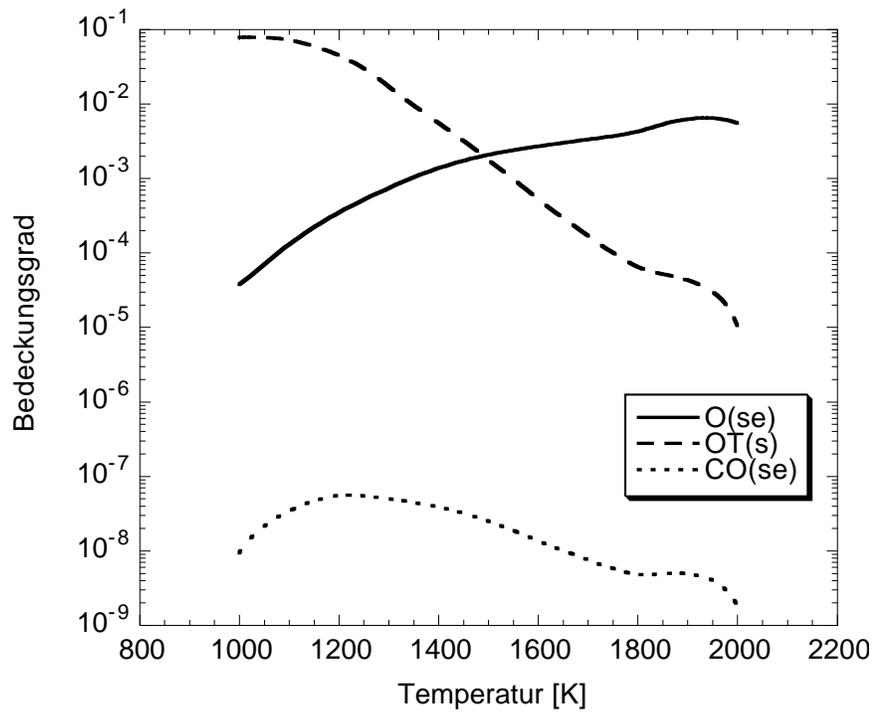


Abbildung 4.5: Bedeckungsgrade einiger Oberflächenspezies in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

### 4.1.3 Reaktionsfluß- und Sensitivitätsanalyse

Die Reaktionsflußanalyse der CO-Bildung in den Abbildungen (4.6) und (4.7) läßt erkennen, daß bei Oberflächentemperaturen bis 1500 K die direkte Desorption des Semichinonkomplexes keine Rolle spielt. Für 1000 K und 1500 K ergibt sich, daß zwei Drittel des auf der Oberfläche gebildeten Kohlenmonoxids durch den Zerfall des off-plane-Komplexes, der Rest durch die Desorption von Carbonyl CO(se) entsteht.

Dies ist dadurch zu erklären, daß der im off-plane Komplex vorhandene Basisflächenkomplex die benachbarten C-C-Bindungen schwächt und somit die Semichinone im off-plane-Komplex leichter in die Gasphase übergehen können als Semichinone ohne anliegenden Basisflächenkomplex. Bei 1800 K werden 10% des Kohlenmonoxids durch den Zerfall des Semichinons gebildet, bei 2000 K fast zwei Drittel. Bei hohen Temperaturen ist also die Bindungsschwächung durch den Basisflächenkomplex nicht mehr notwendig, um die C-C-Bindungen zu brechen.

Der zunehmende Einfluß des Semichinons geht einher mit dem Übergang der Abbrandgeschwindigkeit und dem CO-Molenbruch in die Horizontale (siehe Abbildungen (4.2) und (4.3)), da der Zerfall des Semichinons langsamer abläuft als die Zerfallsreaktion des off-plane-Komplexes.

Zu analogen Ergebnissen kommt die Sensitivitätsanalyse (Abbildungen (4.8) bis (4.11)): Bei 1000 K wird die Geschwindigkeit der CO-Bildung fast ausschließlich durch Reaktion (11), also dem Zerfall des off-plane-Komplexes bestimmt. Bei 1500 K wird diese Geschwindigkeit fast ausschließlich durch die Bildung des off-plane-Komplexes (Reaktion (9)) bestimmt. Erst bei 1800 K gewinnen auch andere Reaktionen an Bedeutung, speziell Reaktion (3), die Desorption des Semichinons.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich bei 2000 K: Der Einfluß von Reaktion (9) ist deutlich gefallen, als beschleunigender Faktor der CO-Bildung treten jetzt überwiegend die Semichinon-Desorption (Reaktion (3)) und der Zerfall der Zwischenspezies OIM(s) (Reaktion (8)) auf. Der verlangsamende Faktor ist Reaktion (7), die Bildung der Zwischenspezies. Grund hierfür ist, daß Reaktion (7) Semichinonkomplexe verbraucht, während Reaktion (8) sie wieder freigibt.

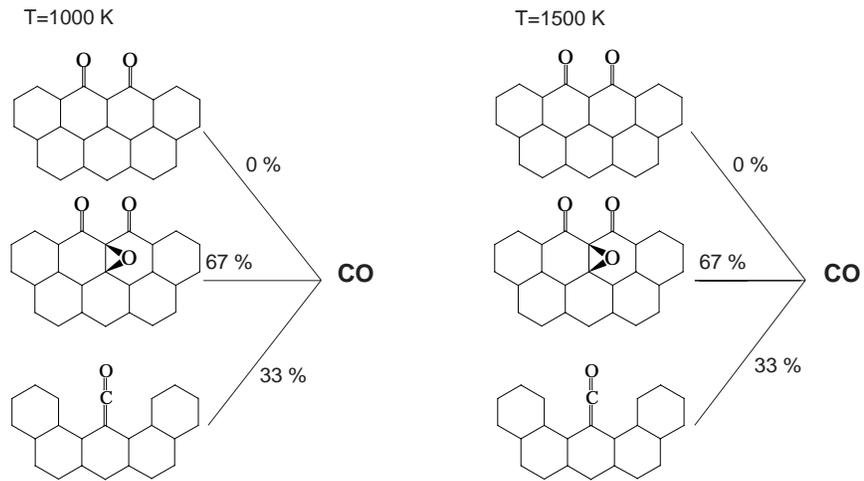


Abbildung 4.6: Reaktionsflußanalyse der CO-Bildung bei 1000 K und 1500 K.

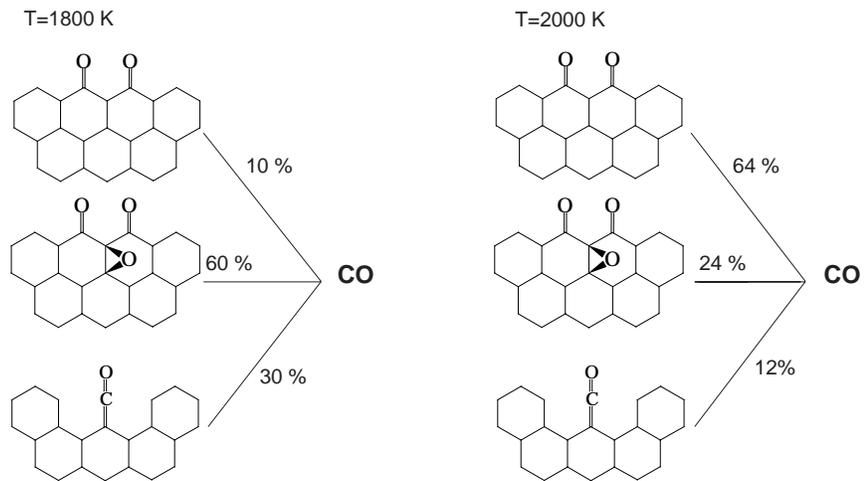


Abbildung 4.7: Reaktionsflußanalyse der CO-Bildung bei 1800 K und 2000 K.

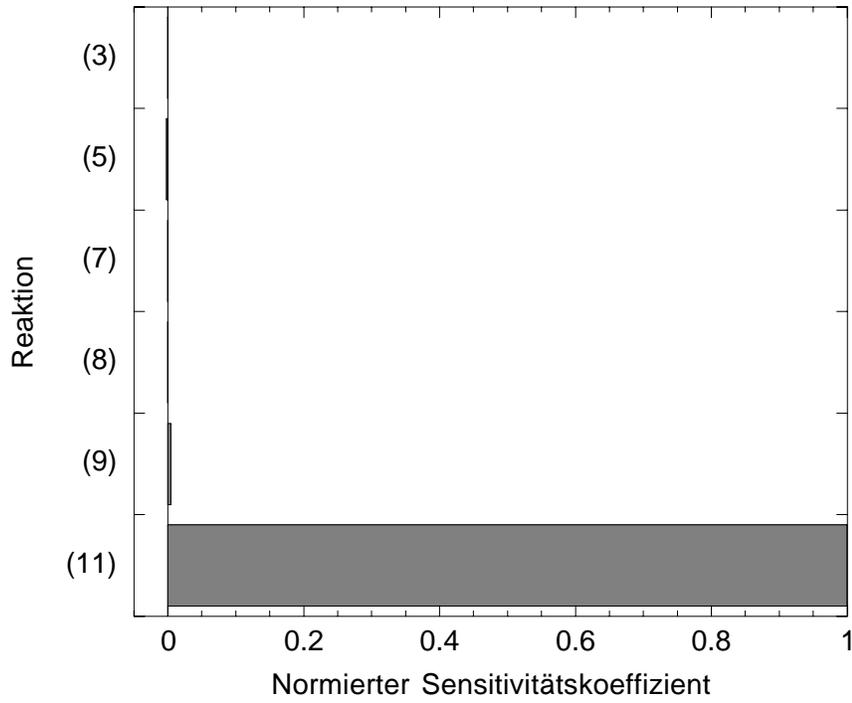


Abbildung 4.8: Sensitivitätsanalyse der CO-Bildung bei 1000 K.

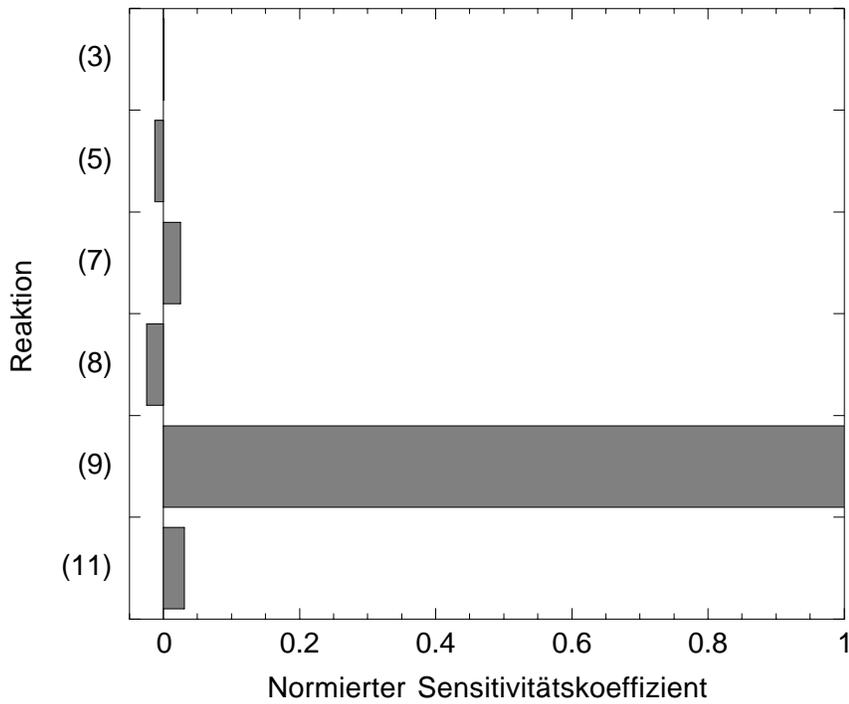


Abbildung 4.9: Sensitivitätsanalyse der CO-Bildung bei 1500 K.

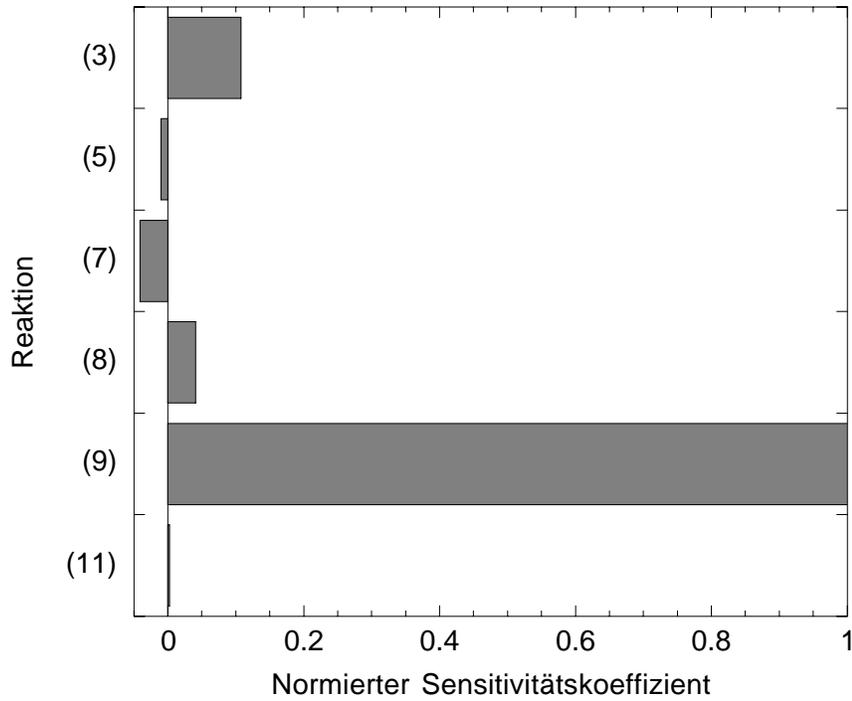


Abbildung 4.10: Sensitivitätsanalyse der CO-Bildung bei 1800 K.

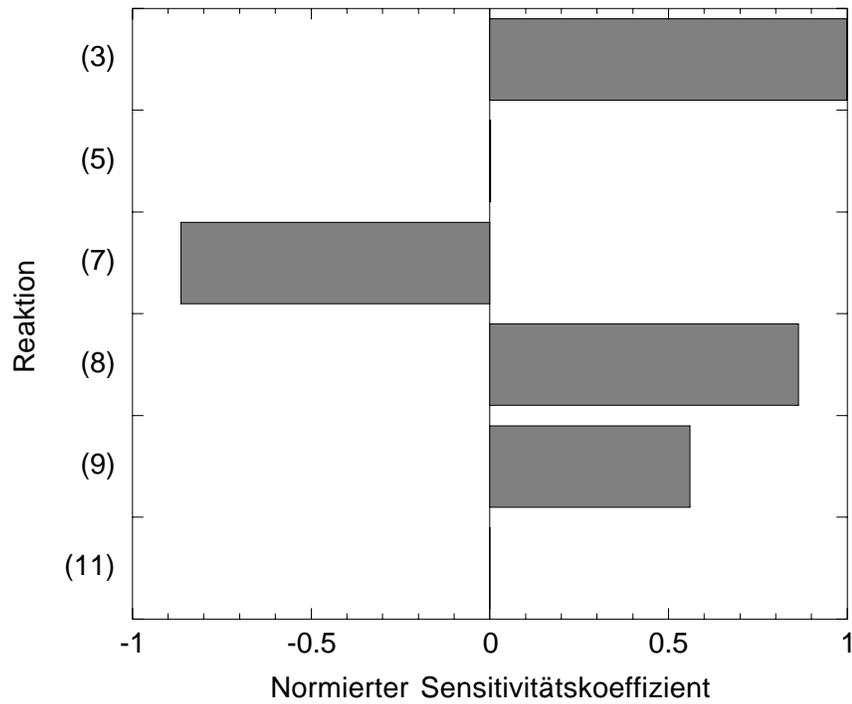


Abbildung 4.11: Sensitivitätsanalyse der CO-Bildung bei 2000 K.

## 4.2 Bildung von Kohlendioxid

### 4.2.1 Reaktionsmechanismus

Bei Temperaturen unter ca. 1200 K wird neben Kohlenmonoxid auch eine nennenswerte Menge Kohlendioxid auf der Oberfläche gebildet und in die Gasphase überführt [1]. Neben der Oxidation von Gasphasen-CO (siehe Tabelle (4.2)) wird  $\text{CO}_2$  also auch durch Oberflächenreaktionen gebildet. Deshalb wird der Oberflächenmechanismus aus Tabelle (4.1) um einige Reaktionen erweitert, die in Tabelle (4.5) dargestellt sind.

Reaktion	$A$	$\beta$	$E_a$
(21) $\text{CO}_2(\text{se}) \rightarrow \text{CO}(\text{se}) + \text{O}(\text{se})$	$1.0 \cdot 10^{16}$	0	267
(22) $\text{CO}(\text{se}) + \text{O}(\text{se}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{se})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0	1
(23) $\text{CO}_2 + 2(\text{se}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{se})$	$3.1 \cdot 10^{16}$	0	$E_a^{23}$
(24) $\text{CO}_2(\text{se}) \rightarrow \text{CO}_2 + 2(\text{se})$	$1.0 \cdot 10^{16}$	0	468
(25) $\text{O}(\text{se}) + \text{O}(\text{sb}) \rightarrow$ $\text{CO}_2 + (\text{se}) + 2(\text{sb})$	$4.8 \cdot 10^{20}$	0	122
(26) $\text{CO}_2 + (\text{se}) + 2(\text{sb}) \rightarrow$ $\text{O}(\text{se}) + \text{O}(\text{sb})$	$1.1 \cdot 10^{25}$	1	163

Tabelle 4.5: Reaktionen zur Bildung von  $\text{CO}_2$  ( $E_a^{23} = (9 + 280 \cdot \Theta_{\text{CO}_2(\text{se})})$  kJ/mol). Einheiten:  $A$  [cm, mol, s],  $\beta$  [-],  $E_a$  [kJ/mol].

Im folgenden werden die Reaktionen genauer beschrieben (die präexponentiellen Faktoren werden wie in Kapitel 4.1.1 abgeschätzt):

**Reaktionen (21,22)** Reaktion (22) stellt die Bildung eines Lactonkomplexes aus einem Semichinonkomplex und einem Carbonylkomplex dar. Reaktion (21) ist der entsprechende Zerfallsprozeß. Die Aktivierungsenergien sind über die aus den Bildungsenthalpien bestimmte Reaktionsenthalpie und das Postulat von Hammond abgeschätzt.

**Reaktionen (23,24)** Reaktion (23) ist die direkte Adsorption eines Kohlendioxidmoleküls, wobei ein Lactonkomplex auf der Oberfläche gebildet wird. Der Wert der Aktivierungsenergie und deren Bedeckungsabhängigkeit wurde von Kelemen und Freund bestimmt [87]. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion (24) wurde aus der Reaktionsenthalpie bestimmt.

**Reaktionen (25,26)** Diese Reaktionen beschreiben die Reaktion zwischen einem Semichinonkomplex und einem Basisflächenkomplex (und die entsprechende Rückreaktion). Die Reaktionen wurden von Skokova und Radovic vorgeschlagen [85, 86]. Die Aktivierungsenergien wurden wie bei den Reaktionen (21) und (22) abgeschätzt.

### 4.2.2 Simulationsergebnisse

Das Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid (beide an der Oberfläche gebildet) wurde experimentell von Arthur bestimmt [94]. Die Bedingungen für das Experiment finden sich in Tabelle (4.6), die Daten der Oberfläche in Tabelle (4.7). Im Experiment und in der Simulation werden die Gasphasenreaktionen nach Tabelle (4.2) unterdrückt.

Gaszusammensetzung Einlaß	21% O <sub>2</sub> , 79% N <sub>2</sub>
Druck	1.0 bar
Abstand Gaseinlaß-Oberfläche	1 mm
Gastemperatur Einlaß	320 K
Oberflächentemperatur	800–1200 K
Austrittsgeschwindigkeit Gas	15 cm/s

Tabelle 4.6: Bedingungen für das Experiment von Arthur [94].

Oberflächenplatzdichte $\Gamma$	$3.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$
anfänglicher Bedeckungsgrad von (se)	0.04
anfänglicher Bedeckungsgrad von (sb)	0.96

Tabelle 4.7: Daten zur Graphitoberfläche. Die Oberflächenplatzdichte stammt von Ranish [90], die anfänglichen Bedeckungsgrade von Kyotani et al. [91, 92].

Abbildung (4.12) stellt das Verhältnis von CO zu CO<sub>2</sub> (gebildet an der Oberfläche) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur dar. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten. Beide steigen mit zunehmender Oberflächentemperatur stark an. Dies bedeutet, daß bei höheren Temperaturen überwiegend CO auf der Oberfläche entsteht.

Abbildung (4.13) zeigt die berechneten Molenbrüche von CO und CO<sub>2</sub> am ersten Gitterpunkt vor der Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Nur bei Temperaturen bis ungefähr 850 K wird mehr CO<sub>2</sub> als CO gebildet. Bei höheren Temperaturen wird zunehmend mehr CO gebildet.

In Abbildung (4.14) wird der Bedeckungsgrad von Semichinon O(se) und dem Basisflächenkomplex O(sb) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur dargestellt. Der Lactonkomplex spielt unter den betrachteten Bedingungen keine Rolle bei der CO<sub>2</sub>-Bildung, wie die Reaktionsflußanalyse im folgenden Unterkapitel zeigt.

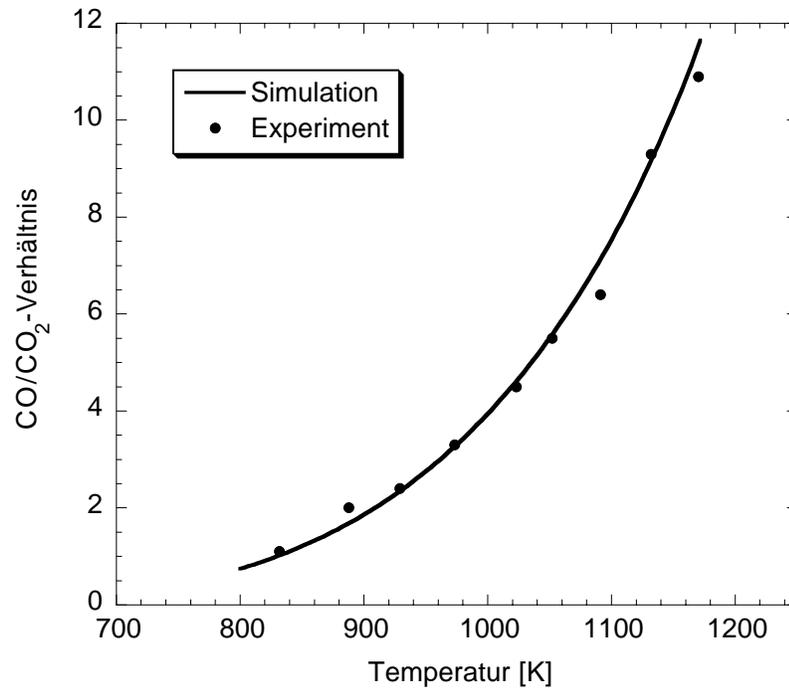


Abbildung 4.12: Verhältnis von CO zu CO<sub>2</sub> (gebildet auf der Oberfläche) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur (Meßwerte: Arthur [94]).

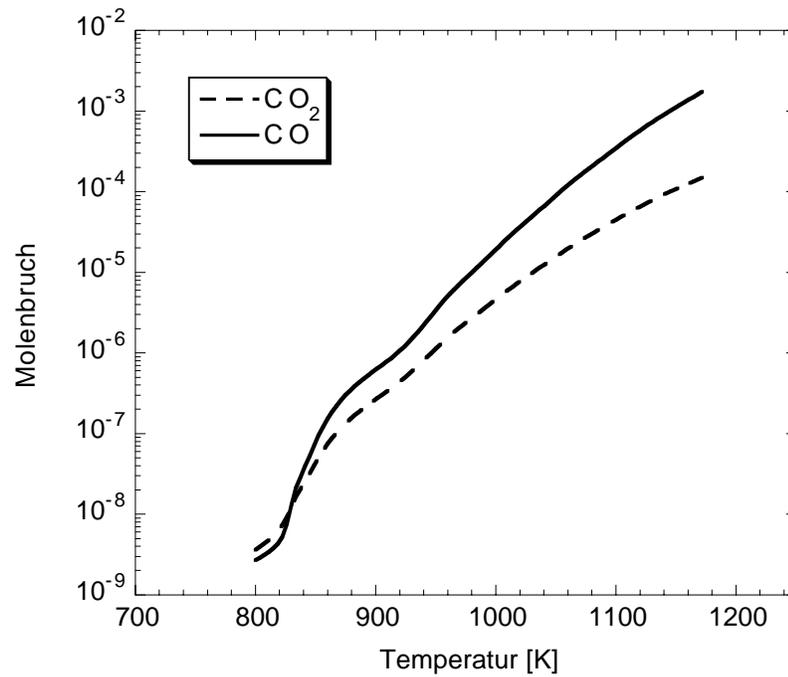


Abbildung 4.13: Molenbruch von CO und CO<sub>2</sub> (gebildet auf der Oberfläche) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

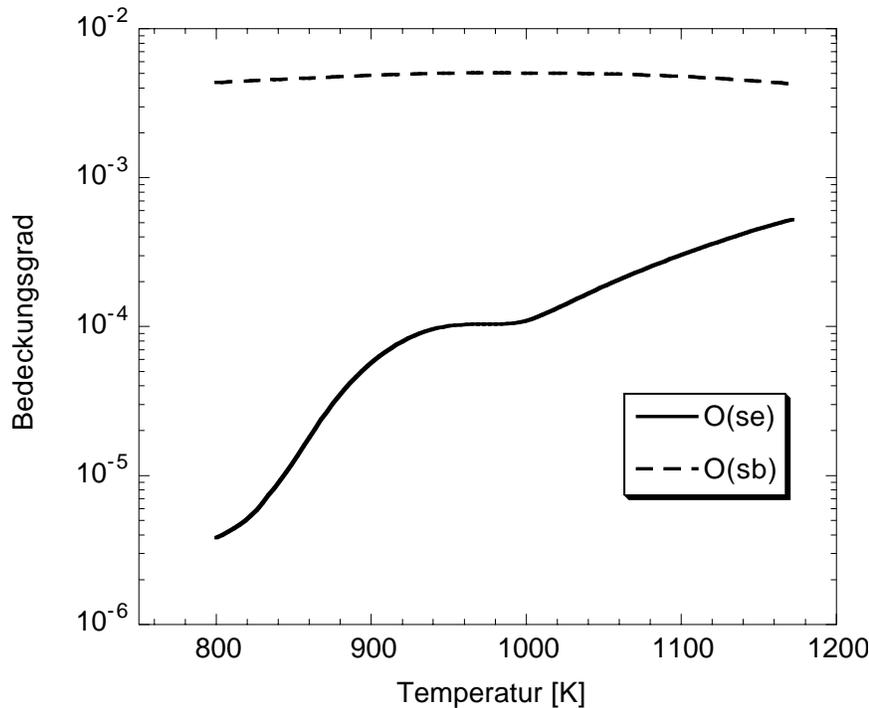


Abbildung 4.14: Bedeckungsgrade einiger Oberflächenspezies in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

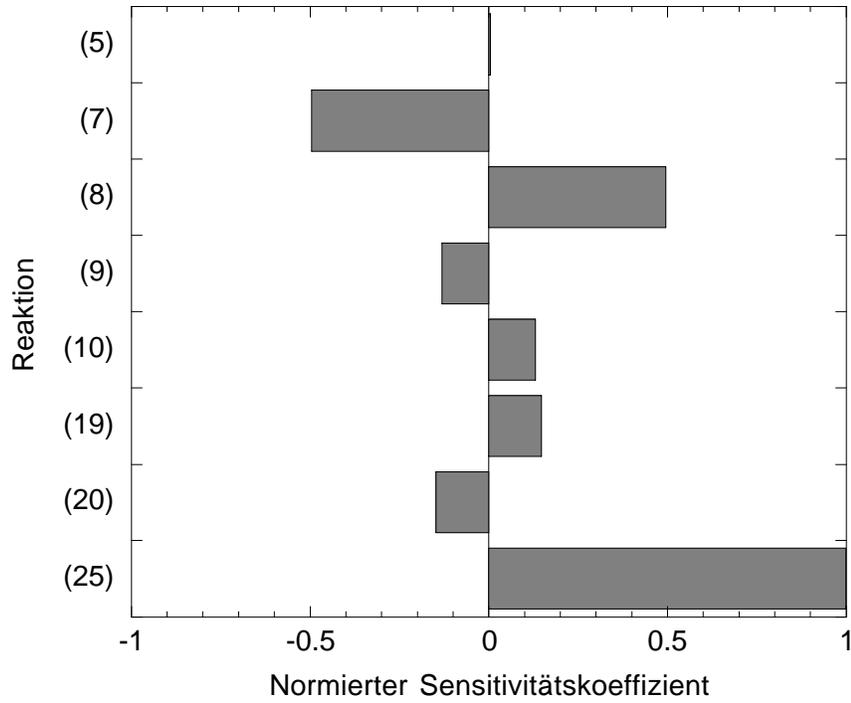
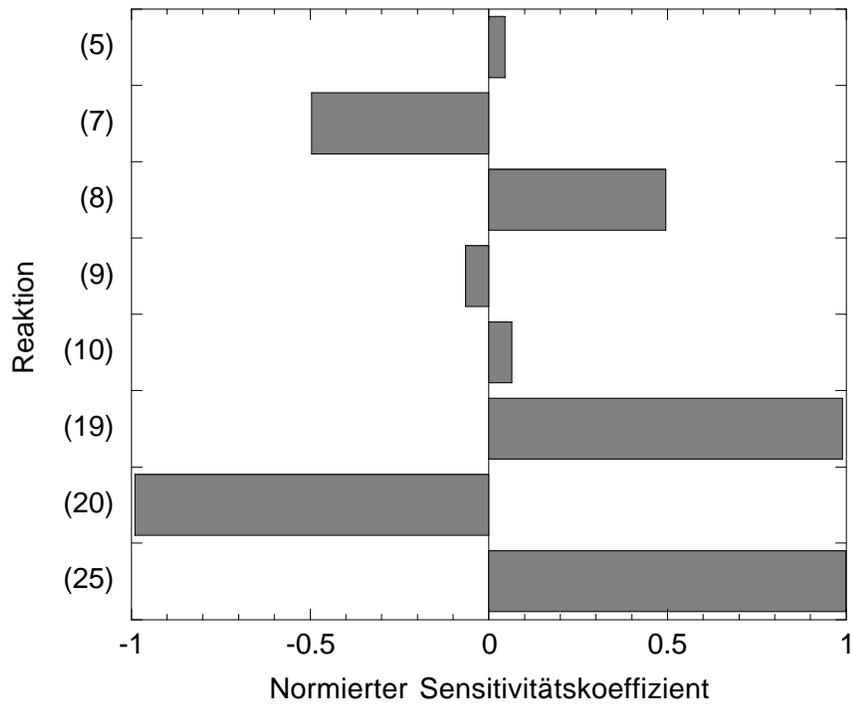
#### 4.2.3 Reaktionsfluß- und Sensitivitätsanalyse

Die Reaktionsflußanalyse in Tabelle (4.8) zeigt, daß Kohlendioxid nur aus Reaktion (25), also der direkten Reaktion zwischen einem Semichinonkomplex und einem Basisflächenkomplex gebildet wird. Kohlenmonoxid wird überwiegend aus dem Zerfall des off-plane-Komplexes gebildet, was bei den niedrigen Temperaturen nicht anders zu erwarten war.

Temperatur	CO	CO <sub>2</sub>
800 K	95% aus Reaktion (11) 5% aus Reaktion (16)	100% aus Reaktion (25)
1100 K	67% aus Reaktion (11) 33% aus Reaktion (16)	100% aus Reaktion (25)

Tabelle 4.8: Reaktionsflußanalyse der CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung.

Die Sensitivitätsanalyse der CO<sub>2</sub>-Bildung bei 800 K (Abbildung (4.15)) läßt erkennen, daß die Bildungsgeschwindigkeit ebenfalls stark durch Reaktion (25) beeinflusst wird. Eine wichtige Rolle spielen allerdings auch die Bildung der Zwischenspezies OIM(s) (Reaktion (7)) und deren Zerfall (Reaktion (8)). Die Bildung von OIM(s) wirkt sich hemmend auf die CO<sub>2</sub>-Produktion aus, der Zerfall von OIM(s) fördert sie. Dies läßt sich damit begründen, daß bei der OIM(s)-Bildung

Abbildung 4.15: Sensitivitätsanalyse der CO<sub>2</sub>-Bildung bei 800 K.Abbildung 4.16: Sensitivitätsanalyse der CO<sub>2</sub>-Bildung bei 1100 K.

Semichinonkomplexe verbraucht werden, die für die Produktion von Kohlendioxid benötigt werden.

Bei einer Temperatur von 1100 K (Abbildung (4.16) gewinnt die Adsorption und Desorption von Sauerstoffradikalen auf bzw. von der Basisfläche eine große Bedeutung (Reaktion (19) und Reaktion (20)), weil dadurch Basisflächenkomplexe  $O(s_b)$  gebildet bzw. verbraucht werden.

## 5 Heterogene Bildung von Stickstoffoxiden

### 5.1 Oberflächenkomplexe

Um die heterogene Bildung von Stickstoffoxiden zu simulieren, muß das Modell aus Kapitel 3 dahingehend erweitert werden, daß zusätzliche Oberflächenkomplexe eingeführt werden. Der im Koks vorhandene Stickstoff wird dabei durch einen Pyridinkomplex beschrieben (siehe Abbildung (5.1); hier mit (sn) bezeichnet). Im realen Koks findet sich der Stickstoff zwar auch in anderen chemischen Formen, während des Abbrandes überwiegt allerdings die Pyridinstruktur [95,96]. Formal wird der Pyridinkomplex (sn) wie ein dritter freier Platz (neben (se) und (sb)) auf der Graphitoberfläche behandelt.

Neben dem Pyridinkomplex werden noch drei weitere stickstoffhaltige Oberflächenkomplexe (O(sn), NNO(s), ONNO(s)) eingeführt, die in Abbildung (5.1) dargestellt sind.

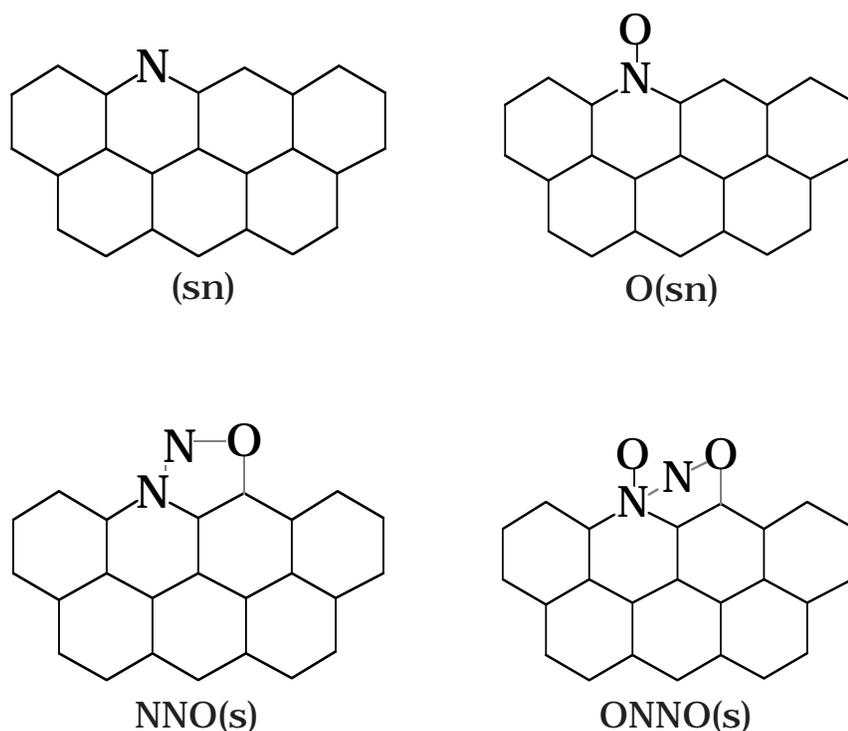


Abbildung 5.1: Darstellung der zur heterogenen Bildung der Stickstoffspezies eingeführten Oberflächenkomplexe.

Die Bildungsenthalpien werden analog zu Kapitel 3.3.2 abgeschätzt. Als C-N-Bindungsenergie im Pyridin wird 460 kJ/mol verwendet [43]. Da zwei C-N-Bindungen im Pyridinkomplex gebildet werden, ist die Adsorptionenthalpie nach Gleichung (2.45) der doppelte Wert dieser Bindungsenergie, also 920 kJ/mol. Mit

der Bildungsenthalpie eines Stickstoffatoms in der Gasphase (473 kJ/mol) ergibt sich mit Gleichung (2.40) die Bildungsenthalpie vom Pyridinkomplex (sn):  $\Delta H_f^s = -447$  kJ/mol.

Der Komplex O(sn) beschreibt ein auf einem Pyridinplatz adsorbiertes Sauerstoffatom. Analog zum (sn) bekommt man mit einer einfachen N-O-Bindungsenergie von 222 kJ/mol die Bildungsenthalpie von O(sn):  $\Delta H_f^s = -420$  kJ/mol.

Die Komplexe ONNO(s) und NNO(s) stellen Zwischenspezies zur Beschreibung der heterogenen Bildung von  $N_2O$  bzw.  $N_2$  dar. Die Bildungsenthalpien von ONNO(s) und NNO(s) lassen sich nur sehr grob anhand der gebildeten bzw. gebrochenen N-N-, N-O- und C-O-Bindungen abschätzen. Als Wert für den Komplex ONNO(s) wird in dieser Arbeit  $\Delta H_f^s = -480$  kJ/mol und für NNO(s) ein Wert von  $\Delta H_f^s = -507$  kJ/mol verwendet.

## 5.2 Reaktionsmechanismus

Zur Beschreibung der heterogenen Bildung von stickstoffhaltigen Spezies ( $N_2$ , NO und  $N_2O$ ) wird der Oberflächenreaktionsmechanismus aus Kapitel 4 erweitert (siehe Tabelle (5.1)).

Die Reaktionsgleichungen basieren auf Globalreaktionen, wie sie in der Literatur vorgeschlagen werden. [97–102] In Tabelle (5.1) werden Vorschläge gemacht, wie diese Globalreaktionen in Reaktionsfolgen aufgespalten werden können. Da keine Meßwerte für die Arrheniusparameter in der Literatur vorliegen, müssen diese analog zu Kapitel 4.1.1 abgeschätzt werden.

Reaktion (27)\* in Tabelle (5.1) ist die Chemisorption von Sauerstoff auf einem Pyridinplatz (sn) und einem Prismenplatz (se), wobei ein O(sn)-Komplex und ein O(se)-Komplex entsteht. Der O(sn)-Komplex zerfällt in Reaktion (29) zu gasförmigen NO. In Reaktion (31) wird NO durch eine Reaktion eines O(sn)-Komplexes mit einem Basisflächenkomplex O(sb) gebildet.

Reaktion (33) ist die Oberflächendiffusion von einem Pyridinplatz (sn) zu einem Prismenplatz (se).

Die Reaktionen (35)–(40) beschreiben die Bildung von  $N_2O$ . Dabei wird erst der Zwischenkomplex ONNO(s) aus NO und O(sn) gebildet (Reaktion (35)), dieser kann entweder direkt (Reaktion (37)) oder durch Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül (Reaktion (39)) zu  $N_2O$  zerfallen. Analog zu den Vorgängen beim off-plane-Komplex fördert die Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase die Bildung von  $N_2O$ . Dies wird auch in Experimenten bestätigt [100]. Die Reaktionen (35) und (37) sind in Abbildung (5.2) illustriert.

Die Reaktionen (41)–(44) beschreiben die Produktion von  $N_2$ . Hierbei wird der Zwischenkomplex NNO(s) aus NO und (sn) gebildet (Reaktion (41)), der anschließend zu  $N_2$  zerfällt (Reaktion (43)). Die Reaktionen (41) und (43) sind ebenfalls in Abbildung (5.2) dargestellt.

---

\*Im folgenden werden die Rückreaktionen nicht extra beschrieben.

Die direkte Umwandlung des Zwischenkomplexes ONNO(s) in den Zwischenkomplex NNO(s) beschreibt Reaktion (45).

Die Adsorption von  $N_2O$  und anschließende Bildung von  $N_2$  wird nur als Globalreaktion angegeben (Reaktion (47)). Sie spielt unter den simulierten Bedingungen keine Rolle (siehe Kapitel 5.3).

Reaktion	$A$	$\beta$	$E_a$
(27) $O_2 + (sn) + (se) \rightarrow O(sn) + O(se)$	$2.2 \cdot 10^{16}$	0	20
(28) $O(sn) + O(se) \rightarrow O_2 + (sn) + (se)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0	243
(29) $O(sn) \rightarrow NO + (sn)$	$1.0 \cdot 10^{19}$	0	510
(30) $NO + (sn) \rightarrow O(sn)$	$8.3 \cdot 10^{07}$	1	0
(31) $O(sn) + O(sb) + (se) \rightarrow NO + (sn) + 2 (sb) + O(se)$	$1.4 \cdot 10^{35}$	1	363
(32) $NO + (sn) + 2 (sb) + O(se) \rightarrow O(sn) + O(sb) + (se)$	$4.3 \cdot 10^{33}$	1	0
(33) $O(sn) + (se) \rightarrow (sn) + O(se)$	$3.7 \cdot 10^{19}$	0	100
(34) $(sn) + O(se) \rightarrow O(sn) + (se)$	$3.7 \cdot 10^{13}$	0	377
(35) $NO + O(sn) + (se) \rightarrow ONNO(s)$	$2.2 \cdot 10^{18}$	2	0
(36) $ONNO(s) \rightarrow NO + O(sn) + (se)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	-2	150
(37) $ONNO(s) \rightarrow N_2O + (sn) + O(se)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	-1	312
(38) $N_2O + (sn) + O(se) \rightarrow ONNO(s)$	$3.1 \cdot 10^{18}$	1	0
(39) $O_2 + ONNO(s) + (se) \rightarrow N_2O + (sn) + 2 O(se)$	$2.2 \cdot 10^{21}$	1	62
(40) $N_2O + (sn) + 2 O(se) \rightarrow O_2 + ONNO(s) + (se)$	$1.1 \cdot 10^{25}$	1	0
(41) $NO + (sn) + (se) \rightarrow NNO(s)$	$3.1 \cdot 10^{18}$	1	0
(42) $NNO(s) \rightarrow NO + (sn) + (se)$	$1.1 \cdot 10^{13}$	-2	150
(43) $NNO(s) \rightarrow N_2 + O(se) + (sn)$	$1.1 \cdot 10^{15}$	0	257
(44) $N_2 + (sn) + O(se) \rightarrow NNO(s)$	$3.1 \cdot 10^{16}$	1	0
(45) $ONNO(s) + (se) \rightarrow NNO(s) + O(se)$	$3.7 \cdot 10^{16}$	0	0
(46) $NNO(s) + O(se) \rightarrow ONNO(s) + (se)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	0	277
(47) $N_2O + (se) \rightarrow N_2 + O(se)$	$8.3 \cdot 10^{07}$	1	0
(48) $N_2 + O(se) \rightarrow N_2O + (se)$	$8.3 \cdot 10^{07}$	1	332

Tabelle 5.1: Reaktionsmechanismus der Stickstoff- und Stickstoffoxidbildung. Einheiten:  $A$  [cm, mol, s],  $\beta$  [-],  $E_a$  [kJ/mol].

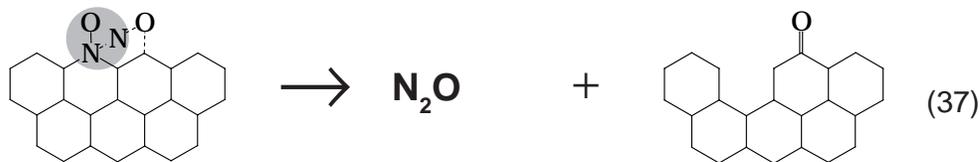
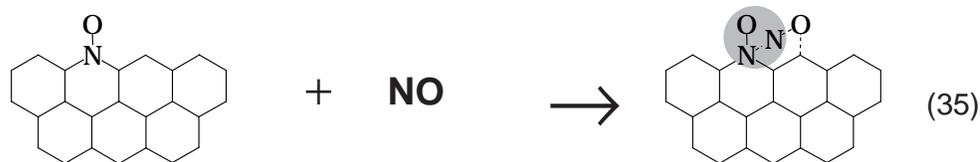


Abbildung 5.2: Illustration der Reaktionen (35), (37), (41) und (43).

### 5.3 Simulationsergebnisse

Die Bildung der stickstoffhaltigen Spezies  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  aus dem kokseigenen Stickstoff wird mit Hilfe des aufgestellten Reaktionsmechanismus unter den Bedingungen von Tabelle (5.2) simuliert. Dabei wird der Anteil des kokseigenen Stickstoffes bestimmt, der jeweils als  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  oder  $\text{N}_2\text{O}$  in die Gasphase übergeht. Dies wird mit Messungen verglichen, die von de Soete et al. [102] durchgeführt wurden. Der Gasphasenmechanismus zur  $\text{NO}$ -Bildung wird aus [40] entnommen.

Abbildung (5.3) zeigt den Anteil des im Koks gebundenen Stickstoffs, der als  $\text{N}_2\text{O}$  in die Gasphase übergeht als Funktion der Oberflächentemperatur. Simulation und Experiment liegen im gleichen Größenordnungsbereich und bis ungefähr 1050 K zeigen beide eine ansteigende Tendenz. Bei höheren Temperaturen sinken die simulierten Werte wieder, was sich im Experiment nicht zeigt.

Abbildung (5.4) zeigt den Anteil des im Koks gebundenen Stickstoffs, der als  $\text{N}_2$  in die Gasphase übergeht als Funktion der Oberflächentemperatur. Wieder liegen die berechneten und gemessene Werte im gleichen Größenordnungsintervall, allerdings ist die Tendenz für Temperaturen unter ca. 950 K gegenläufig.

Abbildung (5.5) zeigt den Anteil des im Koks gebundenen Stickstoffs, der als  $\text{NO}$  in die Gasphase übergeht als Funktion der Oberflächentemperatur. Dieser

Gaszusammensetzung Einlaß	34% O <sub>2</sub> , 65.5% Ar, 0.5% NO
Druck	1 bar
Abstand Gaseinlaß-Oberfläche	1 mm
Gastemperatur Einlaß	320 K
Oberflächentemperatur	800–1100 K
Austrittsgeschwindigkeit Gas	68 cm/s
Oberflächenplatzdichte	$3.2 \cdot 10^{-9}$ mol cm <sup>-2</sup>
Anfängliche Bedeckung der Oberfläche	96% (sb), 2% (se), 2% (sn)

Tabelle 5.2: Bedingungen für die Simulation des Experiments von de Soete et al. [102].

Anteil wird bei Temperaturen unter 1000 K weder tendenziell noch größenordnungsmäßig korrekt durch die Simulation wiedergegeben. Erst bei höheren Temperaturen ergibt sich in der Simulation die richtige Größenordnung und Tendenz.

In den Reaktionen (29), (31), (37), (39) und (43) gehen Stickstoffatome direkt von der Oberfläche als N<sub>2</sub>O, NO oder N<sub>2</sub> in die Gasphase über. Unter den gegebenen Bedingungen sind hierfür allerdings nur die Reaktionen (29), (39) und (43) von Bedeutung. Reaktion (39) ist die direkte Reaktion zwischen einem ONNO(s)-Komplex und einem Sauerstoffmolekül aus der Gasphase, was zu einem N<sub>2</sub>O-Molekül führt. Wie im Experiment [100] wird N<sub>2</sub>O also auch in der Simulation überwiegend durch diesen Pfad gebildet.

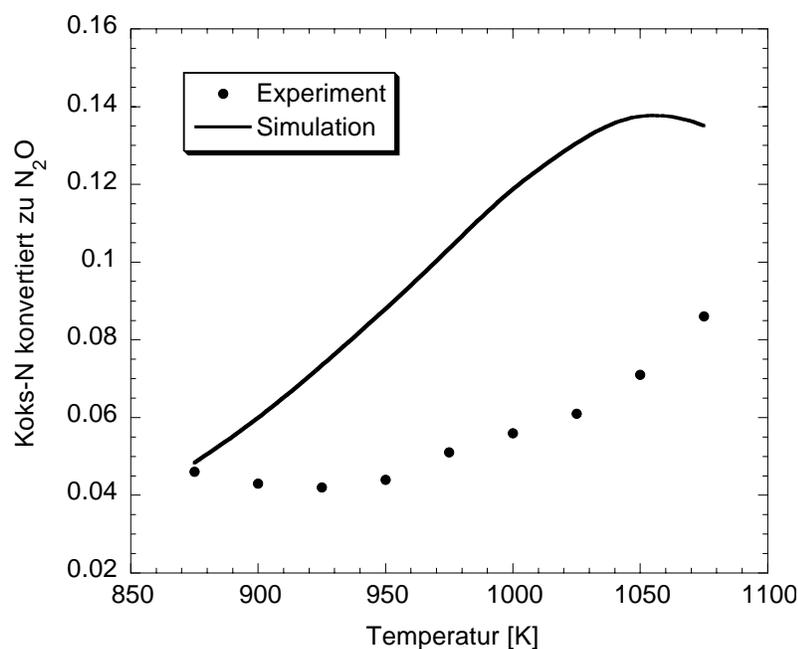


Abbildung 5.3: Anteil des kokseigenen Stickstoffs, der als N<sub>2</sub>O in die Gasphase übergeht, in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

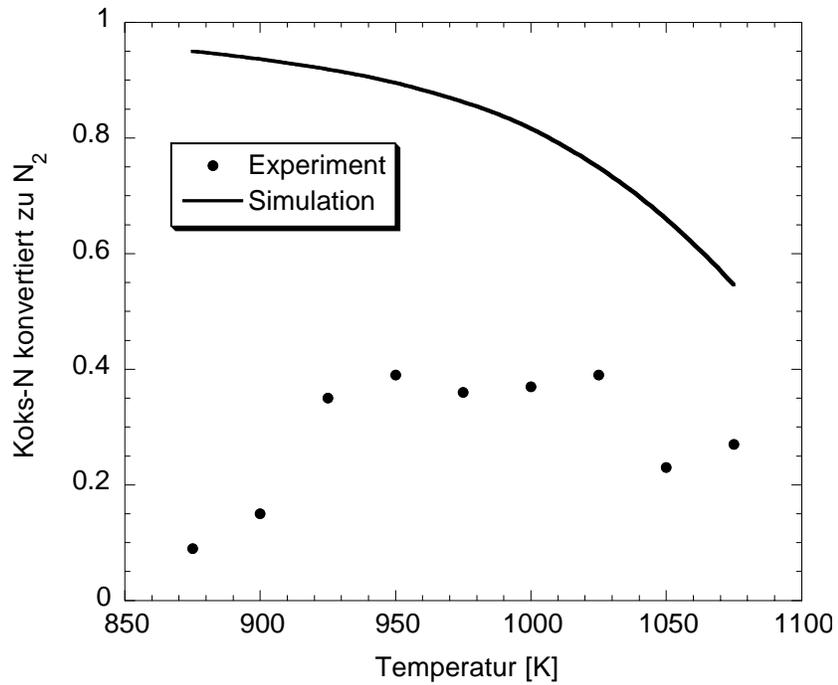


Abbildung 5.4: Anteil des kokseigenen Stickstoffs, der als N<sub>2</sub> in die Gasphase übergeht, in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

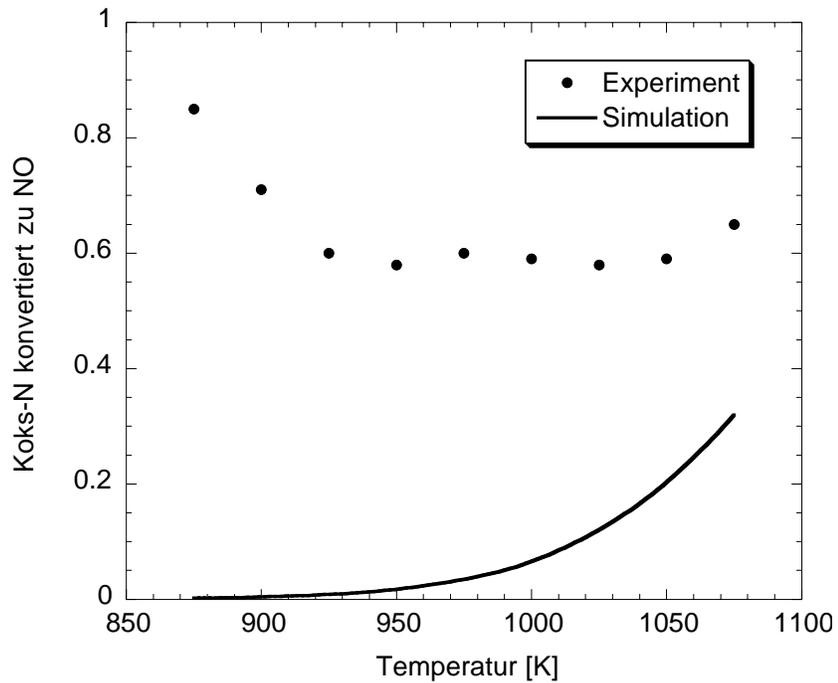


Abbildung 5.5: Anteil des kokseigenen Stickstoffs, der als NO in die Gasphase übergeht, in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

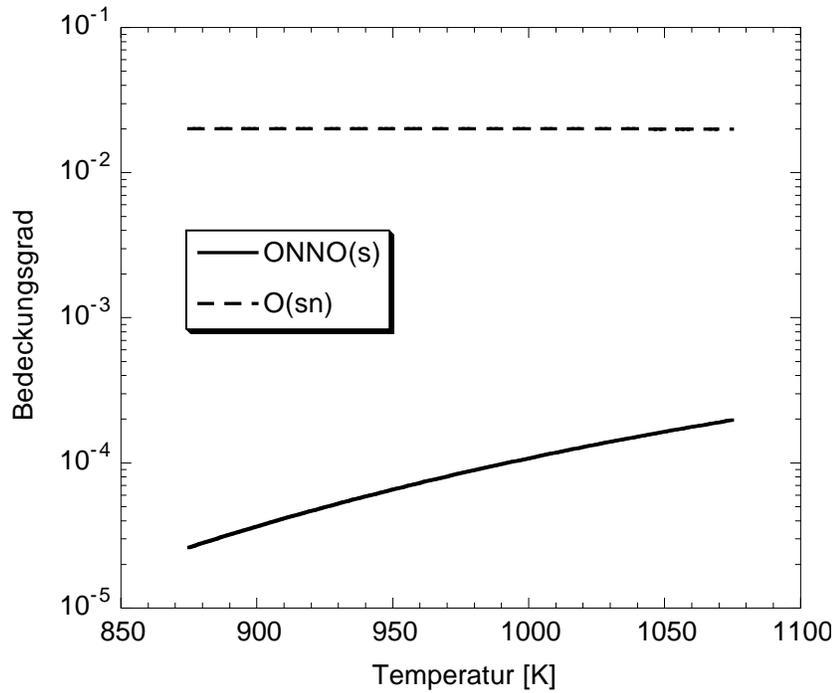


Abbildung 5.6: Bedeckungsgrade von ONNO(s) und O(sn) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

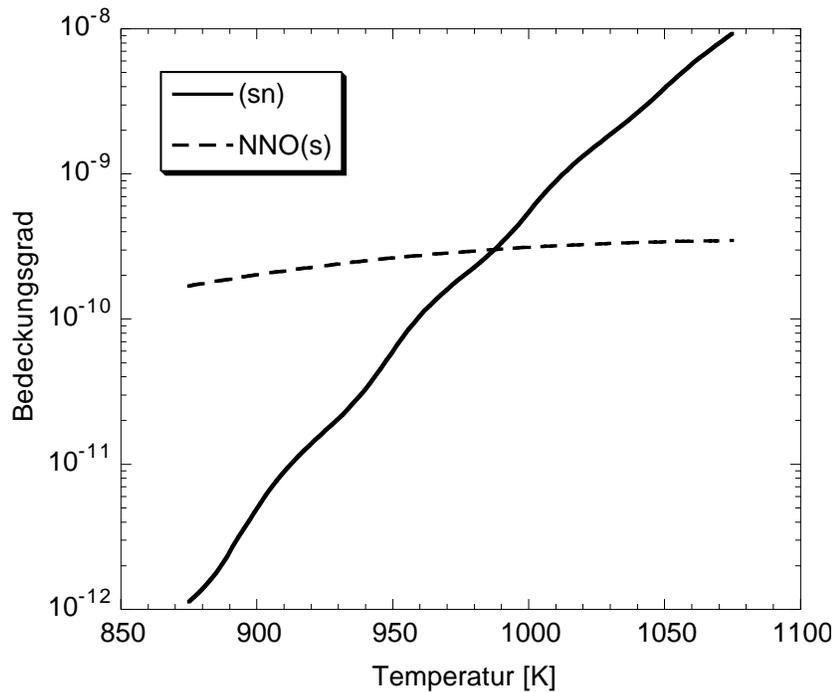


Abbildung 5.7: Bedeckungsgrade von (sn) und NNO(s) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

Es zeigt sich, daß das Modell zur heterogenen Bildung der stickstoffhaltigen Spezies noch deutliche Verbesserungen benötigt. An der Oberfläche spielen wahrscheinlich mehr heterogene Reaktionen eine Rolle als im Modell implementiert sind. Hier müssen sowohl die Reaktionsgleichungen als auch die Reaktionskoeffizienten erweitert beziehungsweise modifiziert werden. Auch die Form der Oberflächenkomplexe bedarf noch weiterer Untersuchungen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Modellierung und Simulation der heterogenen Vorgänge beim Abbrand einer Koksoberfläche. Der Koksabbrand gehört neben der Pyrolyse und dem Abbrand der Flüchtigen zu den globalen Teilprozessen der Kohleverbrennung. Beim Abbrand wird der feste Koks verbraucht und geht in Form von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in die Gasphase über.

Als numerisches Modell für die Simulation des Koksabbrandes dient die Stau-punktströmung auf eine chemisch reaktive Oberfläche. Die Dynamik der reaktiven Strömung wird durch die Bilanzgleichungen für Gesamtmasse, Speziesmassen, Impuls und Energie beschrieben. Die auftretende Strömung ist laminar und kann räumlich eindimensional beschrieben werden. Der Zustand der Oberfläche ist durch die Temperatur und den Bedeckungsgrad mit adsorbierten Spezies charakterisiert. Diese Variablen stellen Mittelwerte über die gesamte Oberfläche dar (*Mean Field Approximation*). Die chemischen Prozesse sowohl in der Gasphase als auch auf der Oberfläche werden durch Elementarreaktionen beschrieben. Der Stofftransport in der Gasphase und zwischen Gas und Oberfläche wird durch ein molekulares Transportmodell erfaßt.

Mathematisch ergibt sich ein partielles Differentialgleichungssystem, mit der Zeit und dem Abstand von der reaktiven Oberfläche als unabhängigen Variablen. Das numerische Modell wird mit Hilfe von entsprechenden Computerprogrammen simuliert.

Koks besteht überwiegend aus Kohlenstoff, der in Form von Graphitkristalliten vorliegt. Die Kristallite sind nicht ideal, sondern besitzen Fehlstellen und Verunreinigungen. Da der Einfluß der Fehlstellen und Verunreinigungen nicht zum mikrokinetischen Verständnis der Reaktion zwischen der Koksoberfläche und den Gasphasenmolekülen beiträgt, wird in dieser Arbeit als einfaches Koksmodell eine ideale Graphitoberfläche verwendet. Experimentelle und theoretische Hinweise aus der Literatur zeigen, daß so gewonnene Erkenntnisse auch für ungeordnetere Formen von festem Kohlenstoff von Bedeutung sind.

Die Oberfläche wird mit zwei unterschiedlichen Arten von Adsorptionsplätzen dargestellt: Basisflächenplätze (verbunden mit drei benachbarten Kohlenstoffatomen) und Prismenflächenplätze (verbunden mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen). Um den Zustand der Oberfläche während des Abbrandes zu beschreiben, werden eine Reihe von Oberflächenspezies (sogenannte Oberflächenkomplexe) eingeführt. Die Bildungsenthalpien dieser Oberflächenkomplexe werden mit Hilfe der jeweiligen Bindungsenergien der beteiligten Atome abgeschätzt. Eine zentrale Rolle spielt der off-plane-Komplex, bei dem ein Sauerstoffatom auf einem Basisplatz adsorbiert, der sich neben einem auf einem Prismenplatz adsorbierten Sauerstoffatom befindet. Durch diesen Basisflächenkomplex wird die benachbarte C-C-Bindung geschwächt, so daß diese leichter brechen und CO in die Gasphase entlassen kann.

Es wird ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der die Vorgänge beim Ab-

brand der Graphitoberfläche beschreibt. Dieser Mechanismus erlaubt die dissoziative Chemisorption von Sauerstoffmolekülen sowohl auf der Basisfläche als auch auf der Prismenfläche, während die Vergasung nur an Prismenplätzen möglich ist. Die Chemisorption von Sauerstoff auf einem Prismenplatz führt zu einem sogenannten Semichinonkomplex. Es findet eine Oberflächendiffusion von Basisplätzen zu Prismenplätzen statt. Die Adsorption auf Basisflächen führt zu off-plane-Komplexen, die die Vergasung erleichtern.

Die Reaktionskoeffizienten der einzelnen Reaktionen sind nur zum Teil experimentell oder mit quantenchemischen Methoden bestimmt. Der größte Teil der Arrheniusparameter wird mit Hilfe von Methoden aus der mikrokinetischen Analyse von heterogenen Katalysereaktionen abgeschätzt. Die präexponentiellen Faktoren werden größenordnungsmäßig mit der Theorie des Übergangszustandes abgeschätzt, die Aktivierungsenergien werden über die Bindungsenergien der miteinander reagierenden Teilchen genähert.

Die Abbrandgeschwindigkeit der Graphitoberfläche wird simuliert und mit experimentellen Werten verglichen. Dabei zeigt sich, daß das Modell die tendenzielle Entwicklung und die Größenordnung der Abbrandgeschwindigkeit richtig wiedergibt, wobei allerdings noch Unsicherheiten im genauen Verlauf bestehen. Sowohl im Experiment als auch in der Simulation ist die CO-Bildung überwiegend kinetisch kontrolliert; Diffusionseffekte haben hierbei nur einen geringen Einfluß. Die Produktion von CO zeigt eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Temperaturen bis ungefähr 1800 K überwiegt die CO-Bildung aus off-plane-Komplexen, bei höheren Temperaturen spielt der off-plane-Komplex eine zunehmend geringere Rolle und die direkte Desorption eines Semichinonkomplexes tritt in den Vordergrund.

Bei Temperaturen unter ungefähr 1200 K wird auch Kohlendioxid in nennenswerter Menge durch heterogene Prozesse gebildet. Das Verhältnis von CO zu CO<sub>2</sub> (beide auf der Oberfläche gebildet) wird simuliert und mit Meßwerten verglichen. Dabei zeigt sich eine sehr gute qualitative und quantitative Übereinstimmung. Unter den verwendeten Bedingungen entsteht Kohlendioxid ausschließlich durch eine Reaktion von einem Basisflächenkomplex mit einem benachbarten Semichinonkomplex.

Neben Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entstehen auch noch andere Schadstoffe bei der Verbrennung von Koks, zum Beispiel Stickstoffoxide. Die Stickstoffoxide werden durch heterogene Vorgänge aus dem im Koks vorhandenen Stickstoff gebildet. Um diese Vorgänge zu simulieren, muß das Modell der idealen Graphitoberfläche aufgegeben werden und ein Teil der Kohlenstoffatome auf der Oberfläche durch Stickstoffatome ersetzt werden. Dabei wird angenommen, daß diese Stickstoffatome in Form von Pyridinkomplexen im Koks vorliegen. Die heterogene Bildung der stickstoffhaltigen Spezies N<sub>2</sub>, NO und N<sub>2</sub>O wird durch einen Oberflächenmechanismus modelliert, der wie schon der CO-/CO<sub>2</sub>-Mechanismus die Geometrie der Oberfläche, die unterschiedlichen Oberflächenkomplexe und die Reaktion der Komplexe mit Gasphasenspezies berücksichtigt. Die Reaktions-

koeffizienten werden analog zum CO-/CO<sub>2</sub>-Mechanismus abgeschätzt.

Es wird der Anteil des im Koks gebundenen Stickstoffs simuliert, der in Form von N<sub>2</sub>O, NO und N<sub>2</sub> in die Gasphase übergeht. Die berechneten Werte werden mit experimentellen Werten verglichen. Analog zu den Vorgängen beim Kohlenmonoxid-/Kohlendioxidmechanismus fördert die Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase die heterogene Bildung von N<sub>2</sub>O.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die heterogenen Prozesse beim Koksabbrand prinzipiell durch chemische Modelle der verwendeten Art beschrieben werden können [103]. Allerdings existieren besonders bei der heterogenen Stickstoffbildung noch eine Reihe von Unsicherheiten, so daß Erweiterungen und Modifizierungen der verwendeten Reaktionsgleichungen und Reaktionskoeffizienten notwendig sind. Eine Verfeinerung des geometrischen Modells der Koksfläche und der Form der darauf gebildeten Oberflächenkomplexe ist ebenfalls sinnvoll. Von großer Bedeutung sind auch die heterogenen Reaktionen im Zusammenhang mit Wasser in der Gasphase, um die der Oberflächenmechanismus noch erweitert werden muß.

## Literatur

- [1] N.M. Laurendeau: *Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion*. Prog. Ener. Combust. Sci **4**:221–270 (1978).
- [2] R.H. Essenhigh: *Fundamentals of coal combustion*. In: Elliott, M.A. (Hrsg.), Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume, 1153–1312, New York, 1981. J. Wiley Sons.
- [3] C.L. Spiro: *Space-filling models for coal: a molecular description of coal plasticity*. Fuel **60**:1121–1126 (1981).
- [4] C.L. Spiro und P.G. Kosky: *Space-filling models for coal.2. Extension to coals of various ranks*. Fuel **61**:1080–1084 (1982).
- [5] H.R. Christen: *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. Salle, Frankfurt am Main, 5, 1985.
- [6] K.L. Smith, L.D. Smoot, T.H. Fletcher und R.J. Pugmire: *The structure and reaction processes of coal*. Plenum Press, New York, 1994.
- [7] L.D. Smoot: *Coal and char combustion*. In: Bartok, W. und Sarofim, A.F. (Hrsg.), Fossil Fuel Combustion, 653–781. Wiley, New York, 1991.
- [8] J.P. Longwell und E.S. Rubin J. Wilson: *Coal: Energy for the future*. Prog. Energy Combust. Sci. **21**:269–360 (1995).
- [9] World Coal Institute: <http://www.wci-coal.com>, 1999.
- [10] B. Harenberg (Hrsg.): *Aktuell 2000*. Harenberg Verlag, 1999.
- [11] K. Görner: *Technische Verbrennungssysteme*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1991.
- [12] G.R. Gavalas: *Coal pyrolysis*. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [13] J.L. Figueiredo und J.A. Moulijn (Ed.): *Carbon and coal gasification*, Band **105** von *NATO ASI, Series E*. Kluwer, Dordrecht, 1986.
- [14] J. Lahaye und G. Prado (Ed.): *Fundamentals of the physico-chemistry of pulverized coal combustion*, Band **137** von *NATO ASI, Series E*. Kluwer, Dordrecht, 1987.
- [15] H. Marsh (Ed.): *Introduction to carbon science*. Butterworths, London, 1989.
- [16] D.W. van Krevelen: *Coal*. Elsevier, Amsterdam, 1993.

- 
- [17] P.R. Solomon und T.H. Fletcher: *Impact of coal pyrolysis on combustion*. In: Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, 463–474, Pittsburgh, 1994. The Combustion Institute.
- [18] F. Kapteijn, M. Weeda und J. A. Moulijn: *Coal gasification: kinetics and burn-off behaviour*. In: Ziegler, A. (Hrsg.), Proceedings ICCS '97, Band **2**, 1997.
- [19] J. Lahaye und P. Ehrburger (Ed.): *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, Band **192** von *NATO ASI, Series E*. Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [20] P. Salatino, O. Senneca und S. Masi: *Gasification of a coal char by oxygen and carbon dioxide*. Carbon **36**(4):443–452 (1998).
- [21] S. Cetinkaya et al.: *Oxidation of low-rank coals — Part I*. Fuel **77**:239–245 (1998).
- [22] A. Ziegler und K.H. van Heek: *9th international conference on coal science*. Fuel **77**(3):219–222 (1998).
- [23] S. Ahmed, M.H. Back und J.M. Roscoe: *A Kinetic Model for the Low Temperature Oxidation of Carbon: I*. Combust. Flame **70**:1–16 (1987).
- [24] S. Ahmed, M.H. Back und J.M. Roscoe: *Application of Computer modeling techniques to the kinetics of the reaction of carbon with oxygen*. Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. **34**(1):63–70 (1989).
- [25] J.C. Lee, R.A. Yetter und F.L. Dryer: *Transient numerical modeling of carbon particle ignition and oxidation*. Combust. Flame **101**:387–398 (1995).
- [26] M.H. Back: *The kinetics of the reaction of carbon with oxygen*. Can. J. Chem. **75**:249–257 (1997).
- [27] T.M. Crick, P.L. Silveston, K. Miura und K. Hashimoto: *Analysis of coal char gasification by use of the pulse method and  $^{18}\text{O}$  Isotope*. Energy Fuels **7**:1054–1061 (1993).
- [28] R.E. Mitchell, R.J. Kee, P. Glarborg und M.E. Coltrin: *The effect of CO conversion in the boundary layers surrounding pulverized-coal char particles*. In: Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, 1169–1176, Pittsburgh, 1991. The Combustion Institute.
- [29] K. Miura und H. Nakagawa: *Analysis of carbon-oxygen reaction by use of a square-input response technique and  $^{18}\text{O}$  isotope*. Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. **41**(1):128–132 (1996).

- 
- [30] J.A. Dumesic, D.F. Rudd, L.M. Aparicio, J.E. Rekoske und A.A. Trevino: *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*. American Chemical Society, Washington, DC, 1993.
- [31] J.B. Benziger: *Thermochemical methods for reaction energetics on metal surfaces*. In: Shustorovich, E. (Hrsg.), *Metal-Surface Reaction Energetics*, 53–107. VCH, Weinheim, 1991.
- [32] A.T. Bell: *Relationship of reaction energetics to the mechanism and kinetics of heterogeneously catalyzed reactions*. In: Shustorovich, E. (Hrsg.), *Metal-Surface Reaction Energetics*, 191–227. VCH, Weinheim, 1991.
- [33] O. Deutschmann: *Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1996.
- [34] R.B. Bird, W.E Stewart und E.N. Lightfoot: *Transport Phenomena*. Wiley, New York, 1960.
- [35] J.O. Hirschfelder und C.F. Curtiss: *Theory of Propagation of Flames. Part I: General Equations*. In: Third-Symposium (International) on Combustion, 121ff, Pittsburgh, 1949. The Combustion Institute.
- [36] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss und R.B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.
- [37] L.D. Landau und E.M. Lifschitz: *Hydrodynamik*. Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [38] M.W. Chase, C.A. Davis, J.R. Downey, D.J. Fruip, P.A. McDonald und A.N. Syverud: *JANAF Thermodynamical Tables Third Edition*. J. Phys. Chem. Ref. Data **14** (1985).
- [39] S.W. Benson: *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York, 1976.
- [40] J. Warnatz, U. Maas und R.W. Dibble: *Combustion*. Springer, Heidelberg, 1996.
- [41] M.E. Bartram, B.E. Koel und E.A. Carter: *Electronic effects of surface oxygen on the bonding of CO to Pt(111)*. Surface Science **219**:467–489 (1989).
- [42] V.P. Zhdanov, J. Pavlicek und Z. Knor: *Preexponential factors for elementary surface processes*. Catal. Rev.–Sci. Eng. **30**(4):501–517 (1988).
- [43] H.R. Christen und F. Vögte: *Grundlagen der organischen Chemie*. Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1989.

- 
- [44] A.F. Hollemann und E. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 101, 1995.
- [45] K. Christmann: *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Springer, New York, 1991.
- [46] H. Motz und H. Wise: *Diffusion and heterogeneous reaction III: atom recombination at a catalytic boundary*. J. Chem. Phys. **32**(1893-1894) (1960).
- [47] F. Behrendt: *Simulation laminarer Gegenstromdiffusionsflammen unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1989.
- [48] R.J. Kee, J.A. Miller, G.H. Evans und G. Dixon-Lewis: *A Computational Model of the Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-Air Flames*. In: Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, 1479–1499, Pittsburgh, 1988. The Combustion Institute.
- [49] P. Deuffhard und U. Nowak: *Extrapolation integrators for quasilinear implicit ODEs* In: Deuffhard, P. und Enquist, B. (Hrsg.), Progress in Scientific Computing, Band **7**, 37ff. Birkenhäuser, 1987.
- [50] P. Deuffhard, E. Hairer und J. Zugck: *One-Step and extrapolation methods for differential-algebraic systems*. Num. Math. **51**:501ff (1987).
- [51] H.P. Boehm: *Surface Properties of carbons*. In: Morterra, C., Zecchina, A. und Costa, G. (Hrsg.), Structure and Reactivity of Surfaces, 145–157. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [52] R.I. Ben-Aim: *Influence of structural parameters on the mechanism of combustion of coal*. Int. Chem. Eng. **27**(1):70–75 (1987).
- [53] J.B. Lewis: *Thermal gas reactions of graphite*. In: Blackman, L.C.F. (Hrsg.), Modern aspects of graphite technology, 129–199. Academic Press, London, 1970.
- [54] S.R. Kelemen und H. Freund: *O<sub>2</sub> oxidation studies of the edge surface of graphite*. Carbon **23**(6):619–625 (1985).
- [55] S.E. Stein, R.L. Brown und S.A. Kafafi: *Fundamental chemistry of uncatalyzed carbon gasification*. In: J.A. Moulijn et al. (Hrsg.), 1987 International Conference on Coal Science, 495–50, Amsterdam, 1987. Elsevier.
- [56] S.E. Stein und R.L. Brown: *Chemical theory of graphite-like molecules*. Carbon **23**(1):105–109 (1985).

- 
- [57] R. Schlögl: *Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff*. Chemie in unsere Zeit **4**:166–179 (1994).
- [58] H. Breuer: *dtv-Atlas zur Chemie*, Band **1**. dtv, München, 7, 1994.
- [59] R.T.K. Baker: *Metal catalyzed gasification of graphite*. In: Figueiredo, J.L. und Moulijn, J.A. (Hrsg.), Carbon and Coal Gasification, 231–268. 1986.
- [60] B.R. Puri: *Surface complexes on carbons* In: Walker, Jr., P.L. (Hrsg.), Chemistry and Physics of Carbon, Band **6**. , 191–282. Marcel Dekker, New York, 1970.
- [61] H. Marsh: *How oxygen molecules gasify carbons*. Spec. Publ.–Chem. Soc. **32**(*Oxygen Met. Gaseous Fuel Ind.*):133–174 (1978).
- [62] R.T. Yang und C. Wong: *Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite*. J. Chem. Phys **75**(9):4471–4476 (1981).
- [63] B. Marchon, J. Carazza, H. Heinemann und G.A. Somorjai: *TPD and XPS studies of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption on clean polycrystalline graphite*. Carbon **26**(4):507–514 (1988).
- [64] B. Marchon, W.T. Tysoe, J. Carazza, H. Heinemann und G.A. Somorjai: *Reactive and kinetic properties of carbon monoxide and carbon dioxide on a graphite surface*. J. Phys. Chem. **92**:5744–5749 (1988).
- [65] A.E. Lear, T.C. Brown und B.S. Haynes: *Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures*. In: Twenty–Sixth–Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, 1990. The Combustion Institute.
- [66] T.C. Brown, A.E. Lear und B.S. Haynes: *Oxygen chemisorption on carbon*. In: Twenty–Fourth Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, 1992. The Combustion Institute.
- [67] F. Kapteijn, R. Meijer und J.A. Moulijn: *On why do different carbons show different gasification rates: a transient isotopic CO<sub>2</sub> gasification study*. Carbon **32**(7):1223–1231 (1994).
- [68] C.A. Leon y Leon und L.R. Radovic: *Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces* In: Thrower, P.A. (Hrsg.), Chemistry and Physics of Carbon, Band **24**. , 213–310. Marcel Dekker, New York, 1994.
- [69] Q-L. Zhuang, T. Kyotani und A. Tomita: *DRIFT and TK/TPD analysis of surface oxygen complexes formed during carbon gasification*. Energy Fuels **8**(3):714–718 (1994).

- 
- [70] Q.-L. Zhuang, T. Kyotani und A. Tomita: *Dynamics of surface oxygen complexes during carbon gasification with oxygen*. Energy Fuels **9**(4):630–634 (1995).
- [71] Q.-L. Zhuang, T. Kyotani und A. Tomita: *Desorption behavior of surface oxygen complexes on carbon in an inert gas and in O<sub>2</sub>-gasification atmosphere*. Energy Fuels **10**(1):169–172 (1996).
- [72] T. Kyotani, S. Ogasawara, L.R. Radovic und A. Tomita: *Analysis of carbon gasification mechanism and simulation of the reaction by using molecular orbital theory*. In: Carbon '96, Extended Abstracts, Band **1**, 276–277, Newcastle, UK, 1996.
- [73] M.C. Ma und B.S. Haynes: *Surface Heterogeneity in the Formation and Decomposition of Carbon Surface Oxides*. In: Twenty-Sixth-Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, 1996. The Combustion Institute.
- [74] X. Ma, Wang Q, L.-Q. Chen, W. Cermignani, C.G. Pantano und H.H. Schobert: *Simulation on oxidation process of pure and boron-doped graphite by MOPAC*. In: 23rd Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, 444–445, Penn State University, 1997. American Carbon Society.
- [75] J. Lahaye: *The chemistry of carbon surfaces*. Fuel **77**(6):543–547 (1998).
- [76] J.F. Strange und P.L. Walker, Jr.: *Carbon-carbon dioxide reaction: Langmuir-Hinshelwood kinetics at intermediate pressures*. Carbon **14**:345–350 (1976).
- [77] D.R. Olander, W. Siekhaus, R. Jones und J.A. Schwarz: *Reactions of modulated molecular beams with pyrolytic graphite. I. Oxidation of the basal plane*. J. Chem. Phys. **75**(1):408–420 (1972).
- [78] M. Barber, E.L. Evans und J.M. Thomas: *Oxygen chemisorption on the basal faces of graphite*. Chem. Phys. Letters **18**(3):423–425 (1973).
- [79] S.G. Chen und R.T. Yang: *Titration for basal plane versus edge plane surface on graphitic carbons by adsorption*. Langmuir **9**:3259–3263 (1993).
- [80] M.R. Hayns: *Molecular orbital calculations of chemisorption and diffusion of oxygen and water on a graphite substrate*. Theoret. Chim. Acta (Berl.) **39**:61–74 (1975).
- [81] S.G. Chen, R.T. Yang, F. Kapteijn und J.A. Moulijn: *A new surface oxygen complex on Carbon: Toward a unified mechanism for Carbon gasification reactions*. Ind. Eng. Chem. Res. **32**:2835–2840 (1993).

- 
- [82] S.G. Chen und R.T. Yang: *Unified mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification reactions of carbon by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O*. Energy Fuels **11**:421–427 (1997).
- [83] N. Chen und R.T. Yang: *Ab initio molecular orbital calculation on graphite: Selection of molecular system and model chemistry*. Carbon **36**(7–8):1061–1070 (1998).
- [84] J.A. Moulijn und F. Kapteijn: *Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules*. Carbon **33**(8):1155–1165 (1995).
- [85] K. Skokova und L.R. Radovic: *CO/CO<sub>2</sub> ratio in the products of the carbon-oxygen reaction*. In: Carbon '95: 22nd Biennial Conference on Carbon, 608–609, San Diego, 1995. American Carbon Society.
- [86] K. Skokova und L.R. Radovic: *On the role of carbon-oxygen surface complexes in the carbon/oxygen reaction mechanism*. Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. **41**(1):143–147 (1996).
- [87] S.R. Kelemen und H. Freund: *A comparison of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> oxidation of glassy carbon surfaces*. Carbon **23**(6):723–729 (1985).
- [88] P.L. Walker, Jr., R.L. Taylor und J.M. Ranish: *An update on the carbon-oxygen reaction*. Carbon **29**(3):411–421 (1991).
- [89] J. Nagle und R.F. Strickland-Constable: *Oxidation of Carbon between 1000–2000° C*. In: Proc. 5th Conf. on Carbon, Band **1**, 154–164. Pergamon Press, 1962.
- [90] J.M. Ranish: *Kinetics of the carbon-oxygen reaction*. Dissertation, Pennsylvania State University, 1984.
- [91] T. Kyotani, C.A. Leon y Leon und L.R. Radovic: *Simulation of carbon gasification kinetics using an edge recession model*. AIChE Journal **39**(7):1178–1185 (1993).
- [92] T. Kyotani, K.-I. Ito, A. Tomita und L.R. Radovic: *Monte carlo simulation of carbon gasification using molecular orbital theory*. AIChE Journal **42**(8):2303–2307 (1996).
- [93] G.C. Bond: *Heterogeneous catalysis: Principles and application*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [94] J. Arthur: *Reaction between carbon and oxygen*. Trans. Faraday Soc. **47**:164–178 (1951).

- 
- [95] M.A. Wojtowicz, J.R. Pels und J.A. Moulijn: *The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion*. Fuel **74**(4):507–516 (1995).
- [96] P.J. Ashman, B.S. Hayns, A.N. Buckley und P.F. Nelson: *The fate of char-nitrogen in low-temperature oxidation*. In: Twenty-Seventh-Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, 1998. The Combustion Institute.
- [97] J.C. Kramlich und W.P. Linak: *Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems*. Prog. Energy Combust. Sci. **20**:149–202 (1994).
- [98] S. Goel, B. Zhang und A.F. Sarofim: *NO and N<sub>2</sub>O formation during char combustion*. Comb. Flame **104**:213–217 (1996).
- [99] Ph. Chambrion, T. Kyotani und A. Tomita: *Role of N-containing species on NO reduction by carbon*. Energy Fuels **12**:416–421 (1998).
- [100] P. Chambrion, T. Kyotani und A. Tomita: *C-NO reaction in the presence of O<sub>2</sub>*. In: 26th Symposium (International) on Combustion, 3053–3059, Pittsburgh, 1998. The Combustion Institute.
- [101] E. Croiset, C. Heurtbise, J. Rouan und J. Richard: *Influence of pressure on the heterogeneous formation and destruction of nitrogen oxides during char combustion*. Comb. Flame **112**:33–44 (1998).
- [102] G.G. de Soete, E. Croiset und J. Richard: *Heterogeneous formation of nitrous oxide from char-bound nitrogen*. Comb. Flame **117**:140–154 (1999).
- [103] G. Miessen, F. Behrendt, O. Deutschmann und J. Warnatz: *Numerical studies of the heterogeneous combustion of char using detailed chemistry*. Chemosphere; zur Veröffentlichung eingereicht (2000).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Warnatz für die Überlassung des interessanten Themas,

Herrn Prof. Dr. Bernhard Schramm für die Übernahme der Begutachtung,

Herrn Dr. Olaf Deutschmann für die Betreuung der Arbeit,

Herrn Dr. Bernhard Ruf und Herrn Dipl.-Chem. Markus Wolf für die Diskussionen und Anregungen zur Modellierung von heterogenen Reaktionen,

meinem Zimmerkollegen Herrn Dipl.-Phys. Jürgen Sojka für die vielen interessanten Gespräche nicht nur über Kohle

und allen Mitarbeitern der FG Reaktive Strömung des IWR der Universität Heidelberg für das angenehme Arbeitsklima.

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorgelegte Dissertation selbst verfaßt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe.

Weiterhin erkläre ich hiermit, daß ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.