

Diplomarbeit

Gasphasen-Reaktionsmechanismen für hochofenähnliche Bedingungen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplomingenieur

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften
von

Christoph Heidegger

Matr. Nr: 1031267

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. DI Dr. Michael Harasek

und Projektassistent DI Markus Bösenhofer

am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Wien, Mai 2020

Affidavit

Ich, Christoph Heidegger habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre des weiteren an Eides statt, dass ich meine Masterarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftlichen Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe. Weiters erkläre ich, dass ich dieses Masterarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Betrachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien am 15.05.2020

Christoph Heidegger

Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde am Institut für Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Wien verfasst.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt dabei Herrn DI Markus Bösenhofer für die großartige Betreuung und Unterstützung. Weiteres möchte ich mich bei Herrn Ao.Univ. Prof. DI Dr. Michael Harasek für die Erstellung der Masterarbeit und gute Zusammenarbeit bedanken.

Am Schluss möchte ich meinen Eltern Danken, die mich während meiner gesamten Studienzzeit tatkräftig unterstützt haben, ohne Sie wäre das alles nicht möglich gewesen.

Abstract

The blast furnace technology has a long history in the pig iron production and is an important and steady companion of human progress. Pig iron is produced from iron ore, through a continuous oxidation-reduction process in the blast furnace. Continuous optimization of the blast furnace process is necessary to comply with emission regulations and to keep up with the international economic competition. Computational modeling is commonly used in the optimization of the blast furnace operation. The quality of the modeling results relies on accurate reaction mechanisms. Reactions can proceed via different reaction paths. The understanding of the involved reactions mechanisms, enables the modification of the reaction condition in a way that one path is favored over another and can thereby maximize the preferred product yield. Accurate reaction mechanisms play an important role in the optimization and understanding of the reaction process in a blast furnace, without the costs and time of real life experiments.

A literature review with aim to find detailed gas phase reaction mechanisms for blast furnace conditions was conducted. Following the literature review, the found mechanisms were evaluated by modeling experiments from literature. The best reaction mechanisms were then used to validate a global reaction mechanism. The global mechanism was created to calculate the gas phase reactions in the raceway of the blast furnace. Approximately 30 suitable mechanisms were found in the literature survey. The mechanism evaluation revealed that only few of them were capable to give reasonable results under typical blast furnace conditions.

The validation of the global mechanism with the best suited detailed mechanism showed a high level of agreement. The results confirmed e.g. the correctness of a assumption in thermodynamics during previous CFD studies. The evaluation confirms, that the deviation of the species concentration in comparison to the detailed mechanism is minimal. The data showed, that the reasonable accuracy of the DualGrid mechanism could be further increased by optimizing of the reaction parameters of a single global reaction.

Kurzfassung

Hochöfen haben eine lange Geschichte in der Eisenerzeugung und sind daher ein wichtiger und ständiger Begleiter des menschlichen Fortschritts. Durch einen kontinuierlichen Reduktionsprozess wird im Hochofen aus Eisenerz Roheisen erzeugt. Reaktionsmechanismen dienen dabei unter anderem der Simulation chemischer Vorgänge in der Wirbelzone, welche sich durch das Einströmen von Heißwind, im unteren Bereich des Hochofens bildet. Reaktionen können dabei auf unterschiedlichen Reaktionspfaden ablaufen. Das Verständnis der auftretenden Reaktionsmechanismen, kann dabei behilflich sein, Reaktionsbedingungen so zu verändern, um einen gewünschten Reaktionspfad zu favorisieren und damit die Entstehung eines gewünschten Produktes zu gewährleisten. Genaue Reaktionsmechanismen spielen eine wichtige Rolle, in der Optimierung der Reaktionsbedingungen im Hochofen und helfen, zudem bei der Einsparung von Kosten und Zeit von Experimenten.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt, bei welcher wissenschaftliche Publikationen gesucht wurden, welche detaillierte Reaktionsmechanismen für Gasphasen-Reaktionen und durchgeführte Experimente unter hochofenähnlichen Bedingungen behandeln. Im Anschluss an die Literaturrecherche wurde eine Bewertung der geeignetsten Mechanismen unter hochofenähnlichen Bedingungen anhand eines Vergleichs mit gesammelten Experimenten durchgeführt. Ziel war es die akkuratesten Reaktionsmechanismen zur Berechnung der auftretenden Reaktionen in der Wirbelzone des Hochofens zu finden. Von den über 30 gefundenen Reaktionsmechanismen lieferten nur einige, vernünftige Ergebnisse unter hochofenähnlichen Bedingungen. Diese Reaktionsmechanismen wurden zur Validierung eines globalen Mechanismus, welcher zur Berechnung des Reaktionsablaufes in der Wirbelzone des Hochofens entwickelt wurde, herangezogen. Die Validierung des globalen Mechanismus zeigte eine hohe Übereinstimmung mit den Ergebnissen der detaillierten Mechanismen. Es wurde z.B. die Richtigkeit einer thermodynamischen Annahme in der Strömungssimulation des globalen Mechanismus bestätigt. Des Weiteren ist die Abweichung der Speziesanteile im Gasgemisch des DualGrid Mechanismus, im Vergleich zu den detaillierten Mechanismen, minimal. Die bereits erreichte, hohe Übereinstimmung der Ergebnisse kann durch eine Optimierung der Reaktionsparameter einer einzelnen Globalreaktion, noch weiter gesteigert werden kann.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Ziel dieser Arbeit	2
2 Theorie	3
2.1 Der Hochofenprozess	3
2.1.1 Einführung in den Hochofenprozess	3
2.1.2 Reaktionsablauf im Hochofenprozess	4
2.2 Theoretische Grundlagen zur Thermodynamik idealer Gase	8
2.2.1 Allgemeine Zustandsgleichung von idealen Gasen und Gasgemischen	8
2.2.2 Thermodynamische Eigenschaften von Gasen und Gasgemischen	9
2.2.3 Chemisches Gleichgewicht	11
2.2.4 Massenwirkungsgesetz	11
2.2.5 Freie Enthalpie	12
2.2.6 Freie Standardenthalpie	13
2.2.7 Übergangszustände und Zwischenstufen	14
2.2.8 Reaktivität	16
2.2.9 Selektivität	16
2.3 Reaktionsmechanismen	18
2.3.1 Grundlagen der Reaktionskinetik.	18
2.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit und Ordnung.	18
2.3.3 Arrhenius-Gleichung	21
2.3.4 Falloff-Reaktion	22
2.3.5 Theoretische Grundlagen von Reaktionsmechanismen.	23
2.3.6 Typen von Reaktionsmechanismen.	24

3. Literaturrecherche	27
3.1 Einführung in die Literaturrecherche	27
3.1.1 Untersuchte Reaktionen	27
3.2 Untersuchte Globalreaktionen	28
3.2.1 Methan-Oxidation	28
3.2.2 Kohlenstoffmonoxid-Verbrennung	29
3.2.3 Wasserstoff-Oxidation	29
3.2.4 Thermische Spaltung von Methan	29
3.3 Ergebnisse der Literaturrecherche	30
4. Reaktormodellierung	34
4.1 Verwendete Reaktoren in Simulation und Experimenten	34
4.1.1 Stoßwellenrohr	34
4.1.1.1) Grundlagen des Stoßwellenrohres	34
4.1.1.2) Modellierung des Stoßwellenrohres in Cantera	36
4.1.2 Pfropfenströmungsreaktor (PFR)	36
4.1.2.1) Grundlagen des Pfropfenströmungsreaktors	36
4.1.2.2) Modellierung des Pfropfenströmungsreaktors in Cantera.	38
4.1.3 Zeit-Integration der Reaktorsimulation	39
4.2 Verwendete Validierungsexperimente	40
4.2.1 Experiment zur Globalreaktion-R1	40
4.2.2 Experiment zur Globalreaktion-R2	40
4.2.3 Experiment zur Globalreaktion-R3	41
4.2.4 Experiment zur Globalreaktion-R4	42
4.3 Validierung der Reaktormodelle	42
5. Evaluierung der Reaktionsmechanismen	46
5.1. Auswertung des Mechanismenvergleichs	46
5.1.1 Auswertung der Mechanismen für die Globalreaktionen	49
5.2 Vergleich ausgewählter Reaktionsmechanismen	49
5.2.1 Validierung der Mechanismen zu Reaktion-R1	49
5.2.2 Validierung der Mechanismen zu Reaktion-R2	50
5.2.3 Validierung der Mechanismen zu Reaktion-R3	53

5.2.4 Validierung der Mechanismen zu Reaktion-R4	54
5.3 Mechanismenauswertung für alle vier Globalreaktionen	56
6. Validierung des globalen DualGrid-Mechanismus	58
6.1 Einführung in die Validierung des globalen Mechanismus	58
6.2 Untersuchte Bereiche im Hochofen	58
6.3 Spezieskonzentration im Gleichgewicht	59
6.4 Auswertung der spezifischen Wärmekapazität	61
6.4.1 Radikal-Einfluss auf die spezifische Wärmekapazität	63
6.4.2 Temperaturverlauf im chemischen Gleichgewicht	66
6.4.3 Wärmekapazitätsuntersuchung neuer Mechanismen	67
6.5 Spezieskonzentration des globalen Mechanismus	67
7 Ausblick und Fazit	72
Liste der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen	74
Operatoren und Abkürzungen	75
Quellenverzeichnis	76
Tabellenverzeichnis	85
Abbildungsverzeichnis	85

1 Einführung

1.1 Motivation

Die ersten Hochöfen wurden im 14. Jahrhundert aus den Rennöfen und den später folgenden Blauöfen entwickelt. Damit hat die Hochofentechnik eine mehr als 600 Jahre alte Geschichte und Entwicklung hinter sich, deren Ziel es stets war, sich weiter zu verbessern. [1]

Auch wenn der moderne Hochofenprozess bereits durch seine Automatisierung und hohen Wirkungsgrad besticht, hilft ein besseres Verständnis der inneren chemischen Vorgänge auf dem Weg, der ständigen Effizienzsteigerung und CO₂-Emissionsreduktion weiter. Die Stahlindustrie stößt jährlich (Stand 2010) in der EU-27, etwa 223 Mt CO₂ aus und ist damit für ca. 5% der Treibhausemissionen in der EU verantwortlich. Der größte Teil, mit über 60%, des Rohstahls wird dabei in Hochöfen hergestellt. [2]

Neue Wege beim Hochofenprozess, wie zum Beispiel der Einsatz von Wasserstoff als Direktreduktionsmittel, welche den CO₂-Ausstoß von ca. 1,8t pro Tonne Roheisen auf 0,18t reduzieren würden, scheitern jedoch noch an der Wirtschaftlichkeit. ([3], [4]) Dieses Beispiel zeigt jedoch, dass im Hochofenprozess, trotz seiner langen Entwicklungsgeschichte, noch große Verbesserungen im Bereich der Effizienzsteigerung und Emissionsreduktion, durch alternative Einsatzmittel oder der Optimierung des Verbrennungsprozesses, möglich sind.

Deshalb ist unter anderem, die Suche nach schnellen und verlässlichen Reaktionsmechanismen zur Simulation der Verbrennungsprozesse im Hochofen von großer Relevanz. Ein besseres Verständnis der komplexen Abläufe während der Roheisenproduktion im Hochofen kann dazu einen Beitrag leisten, den Schadstoffausstoß zu minimieren und die technische Effizienz des Prozesses zu steigern. Damit ist der Fortschritt in der modernen Hochofentechnik nicht nur wichtig im Hinblick auf den Umweltschutz, sondern auch eine Notwendigkeit für den Bestand im wirtschaftlichen Wettbewerb. Zudem kann ein besserer Einblick in die Abläufe im Hochofen,

möglicherweise auch weiterführend zu neuen Erkenntnissen in anderen industriellen Bereichen der Verbrennungstechnologie führen und damit einen wichtigen Beitrag für die Gesellschaft zukünftiger Generationen leisten.

1.2 Ziel dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit, ist es relevante wissenschaftliche Literatur in Form von veröffentlichten Experimenten und Reaktionsmechanismen zu finden, welche sich mit den Reaktionen im Hochofen bei hohen Temperaturen und erhöhten Drücken befassen.

Im Anschluss folgt eine Evaluierung der gefundenen Reaktionsmechanismen anhand der gefundenen Experimente. Reaktionsmechanismen welche bei der erfolgten Evaluierung gute Ergebnisse erzielten, wurden anschließend zur Überprüfung eines globalen Mechanismus - „DualGrid“-Mechanismus [5] genannt, verwendet.

Ziel dieser Bewertung soll es sein, einen Einblick in das Verhalten des globalen Mechanismus zu erlangen, welcher es ermöglichen soll, die vorkommenden Reaktionen im Hochofen mit einer zuverlässigen Genauigkeit zu berechnen, sowie eventuelle Optimierungen am Mechanismus vorzunehmen.

2 Theorie

2.1 Der Hochofenprozess

2.1.1 Einführung in den Hochofenprozess

Im Hochofenprozess wird durch den Reduktions- und Schmelzprozess von Eisenerz, flüssiges Roheisen erzeugt. Beim Eisenerz handelt es sich meistens um Magnetit (bis zu 72%-Massenanteil Fe), Hämatit (bis zu 70% Fe) oder Siderit (48% Fe). Für den Reduktionsprozess wird der Ofen schichtweise mit Möller (Eisenerz und Zuschlagstoffe) und Koks (Kohlenstoff) gefüllt. Während des Prozesses wird vorgewärmte Heißluft über Windformen im unteren Bereich des Ofens durch die Winderhitzer in den Ofen geblasen. Der Koks dient als Energieträger und Reduktionsmittel für die Bereitstellung der Schmelzwärme und der Reduktionsgase. In einer stark exothermen Reaktion reagiert der Koks mit dem eingeblasenen Sauerstoff zu Kohlendioxid. Dabei entstehen Temperaturen von über 2000°C und es wird die notwendige thermische Energie für den Ablauf des Hochofenprozesses geliefert. Ein Teil des Kohlenstoffs löst sich im Roheisen (ca. 4,3% C-Gehalt im Roheisen). Der Rest des Koks bildet im Zentrum des Ofens einen inerten, kegelförmigen Körper, welcher als „toter Mann“ oder „Deadman“ bezeichnet wird. [6]

Im unteren Bereich des Hochofens, der sogenannten „Wirbelzone“ oder „Raceway“, wird mit Sauerstoff angereicherte Luft (Heißwind) mit hoher Temperatur (900 - 1250°C), durch die Windformen in den Ofen gebracht. Durch die hohe Einblasgeschwindigkeit wird ein Hohlraum im Koks Bett, die sogenannte Wirbelzone (Raceway) vor jeder Windform erzeugt. Dabei bildet der untere Bereich (Bottom) des gebildeten Hohlraumes, einen dichten Bereich aus Koks, während der Koks im oberen Randbereich (Top), durchlässig aufgeschichtet ist. Während des Hochofenprozesses fallen Kokspartikel aus dem oberen Bereich kontinuierlich in den gebildeten Hohlraum und werden durch den mit Sauerstoff -angereicherten Heißwind verbrannt.

Die Form der Wirbelzone ist dabei von den Strömungseigenschaften (Geschwindigkeit, Druck, Temperatur) des Heißwindes abhängig. Zudem beeinflusst das Nachrücken des

Ofenbettes aufgrund des Aufschmelzen und Abreagieren von Eisenerz und Koks die Wirbelzone. Im Bereich darüber kommt es durch die endotherme Boudouard-Reaktion und der Aufspaltung des sich im Heißgas befindenden Wasserdampfes und Kohlendioxid zu einer Senkung der Temperatur auf ca. 1500 - 1800°C. Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff dienen als Reduktionsmittel für das Eisenerz. Da die Reaktionsgase entgegen dem Materialstrom aufsteigen, spricht man von einem Gegenstromreaktor. [5]

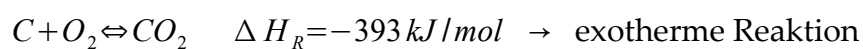
Im oberen Bereich des Reaktors befindet sich ein Temperaturniveau von 400 - 900°C. Dort findet eine dreistufige Reduktion des Eisenerzes zu metallischen Eisen statt. Im unteren Bereich des Ofens nimmt das bereits reduzierte Eisenerz, Kohlenstoff aus dem Koks oder vom Kohlenstoffmonoxid (abhängig von der Höhe der Temperatur) auf und senkt damit seinen Schmelzpunkt von 1538°C auf einen Temperaturbereich von 1300 - 1400°C. Das entstandene Roheisen mit der sich darüber befindenden Schlacke (dient als Schutz vor Re-Oxidation durch Heißwind) wird im unteren Bereich des Hochofens abgestochen. Die Gichtgase verlassen den Prozess am Ofenkopf. [6]

2.1.2 Reaktionsablauf im Hochofenprozess

Der folgende Abschnitt gibt einen Einblick in Prozesse welche bei der Reduktion von Eisenerz ablaufen.

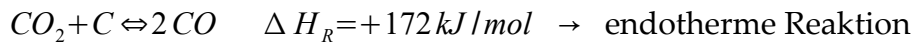
1) Die Temperatur im Hochofen nimmt von oben nach unten zu, weil der unten eingeblasene Heißwind mit Koks in einer exothermen Reaktion zu Kohlendioxid reagiert. Diese Reaktion liefert die notwendige thermische Energie für den weiteren Ablauf des Prozesses. Im untersten Bereich des Hochofens entstehen dabei Temperaturen von ca. 2000°C. [1]

Die dazugehörige Reaktion lautet:



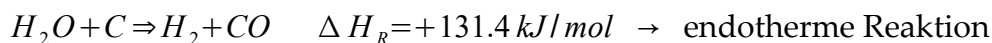
2) Das entstandene Kohlendioxid wird anschließend beim Aufsteigen im Ofen, durch Koks, zu Kohlenstoffmonoxid reduziert. Dabei handelt es sich um eine Komproportionierung, d.h. Kohlenstoffmonoxid ist bei der Reaktion sowohl Produkt einer Oxidation als auch einer Reduktion. [1]

Die Reaktion welche diesen Schritt beschreibt, ist die Boudouard-Reaktion:



Diese Gleichgewichtsreaktion, welche nach ihrem Entdecker als Boudouard-Gleichgewicht benannt wurde, ist stark temperaturabhängig. Bei Temperaturen bis 800°C liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite und bei höheren Temperaturen auf der rechten Seite. Es entsteht CO, welches als wesentliches Reduktionsmittel im Hochofenprozess wirkt. Durch seinen gasförmigen Zustand kann CO im Gegensatz zu elementarem Kohlenstoff (C) die gesamte (innere und äußere) Oberfläche der Eisenoxide erreichen.

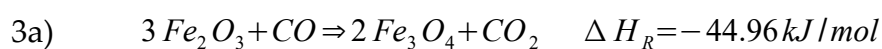
Gleichzeitig wird der in der Heißluft enthaltene Wasserdampf aufgespalten:



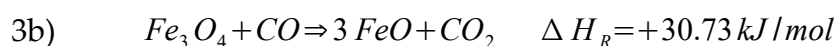
Der entstandene Wasserstoff und das Kohlenstoffmonoxid dienen in der nachfolgenden Reduktionszone als Reduktionsmittel.

3) Indirekte Reduktionszone

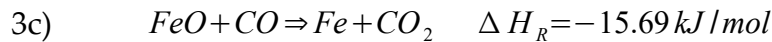
In dieser Zone wird das Eisenerz indirekt mit Kohlenstoffmonoxid bei Temperaturen von 400 - 800 °C reduziert. Durch die Reduktion von Hämatit entsteht schrittweise Magnetit und Wüstit, bis letztendlich durch eine exotherme Reaktion Eisen gewonnen wird. [7]



Hämatit → *Magnetit* → exotherme Reaktion



Magnetit → *Wüstit* → endotherme Reaktion

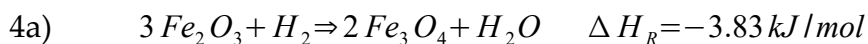


Wüstit → *Eisen* → exotherme Reaktion

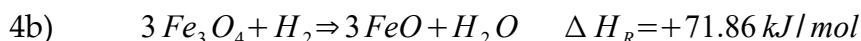
CO oxidiert durch die Aufnahme des bei der Eisenoxidreduktion freigesetzten Sauerstoffs zu CO₂. Die entstehende Wärme der exothermen Reaktion 3a) und 3c) dient der endothermen Reaktion 3b). Aufgrund des relativ niedrigen Temperaturniveaus ist das reduzierte Eisen noch im festen Zustand.

Analog zur Reduktion des Erzes mit CO, verläuft die Reduktion mit Wasserstoff. Als Alternatives Reduktionsmittel kann Wasserstoff, hauptsächlich aus Gründen der Emissionsreduktion, im begrenzten Maßen den Kohlenstoff ersetzen. Dabei werden direkt Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Mittel wie Erdgas in den Hochofen eingeblasen. [6]

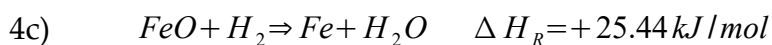
Die folgenden Reaktionen beschreiben die Reduktion von Hämatit mit Wasserstoff:



Hämatit → *Magnetit* → exotherme Reaktion



Magnetit → *Wüstit* → endotherme Reaktion

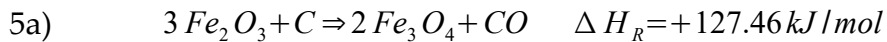


Wüstit → *Eisen* → endotherme Reaktion

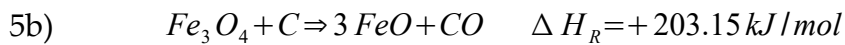
5) Direkte Reduktionszone

Die direkte Reduktion des Eisenerzes durch Kohlenstoff findet bei Temperaturen von 800 bis 1600°C statt. Noch nicht reduzierte Eisenerze sinken weiter nach unten, der enthaltene Sauerstoff wird bei hohen Temperaturen vom Kohlenstoff direkt reduziert. Aufgrund des endothermen Charakters aller drei Teilreaktionen, muss die benötigte Reaktionswärme durch die exotherme Verbrennungsreaktion des Kokes bereitgestellt werden. [1]

Folgende Reaktionen beschreiben diesen Prozess:



Hämatit → *Magnetit* → endotherme Reaktion



Magnetit → *Wüstit* → endotherme Reaktion

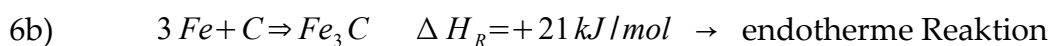
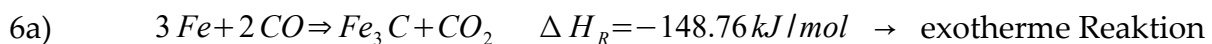


Wüstit → *Eisen* → endotherme Reaktion

6). Aufkohlungszone

Die Anreicherung des festen Eisens mit Kohlenstoff findet in einem Temperaturbereich von 900 - 1200°C statt. Eisen reichert sich entweder durch CO oder bei höheren Temperaturen direkt mit Kohlenstoff an. Das durch die Aufkohlung entstehende Eisencarbid (Zementit), senkt den Schmelzpunkt des ursprünglichen Eisens von 1536°C auf ungefähr 1200°C. [1]

Die Reaktionen in der Aufkohlungszone laufen wie folgt ab:



7) Schmelzzone

Im heißen Bereich des Hochofens beginnt das entstandene Eisencarbid zu Schmelzen. Daraufhin kommen die weiter innen liegenden Eisenerzschichten mit C und CO in Kontakt und können somit zu Roheisen reduziert und darauffolgend aufgekohlt werden.

8) Abdichtzone

Das geschmolzene Roheisen sammelt sich mit der flüssigen Schlacke im Gestell des Ofens. Dabei sinkt das Eisen aufgrund seiner höheren Dichte zum tiefsten Punkt und kann dort abgestochen werden. Im Allgemeinen enthält das gewonnene Eisen rund 4.5% Kohlenstoff und die nachfolgend aufgelisteten Begleitelemente [8]:

- 2,5% Silizium

- 1,5% Mangan
- 0,5% Phosphor

Der Siliziumgehalt ist dabei ausschlaggebend ob sich der gelöste Kohlenstoff beim Erstarren in Reinform als Graphit oder als Zementit ausscheidet. Bei hohem Siliziumgehalt wird die Graphitausscheidung und bei niedrigem Si-Gehalt, wird die Zementitausscheidung bevorzugt. Die Erstarrungsform des Zementits wird als metastabile Erstarrung bezeichnet, da der gebildete Zementit bei hohen Temperaturen und langen Glühzeiten wieder in Fe und C zerfallen würde. Die Graphitbildung wird hingegen als stabile Erstarrung bezeichnet, da sie auch bei langen Glühzeiten nicht zerfällt. [7]

Das Roheisen mit Graphit im Gefüge wird als graues Roheisen bezeichnet und dient als Rohstoff für Gießereien bzw. wird es für verschiedene Gusseisensorten verwendet. Der Großteil (mehr als 90%) des Roheisens wird jedoch als weißes Roheisen, also mit einem metastabil erstarrten Gefüge, abgestochen und anschließend für die Stahlproduktion weiterverarbeitet. [7]

2.2 Theoretische Grundlagen zur Thermodynamik idealer Gase

2.2.1 Allgemeine Zustandsgleichungen von idealen Gasen und Gasgemischen

Zum Beschreiben des Verhaltens von Gasen dienen grundlegende Gleichungen, welche mit vorher getroffenen Idealisierungen vereinbart werden. Diese Gleichungen wurden zur Berechnung der verschiedenen thermodynamischen Zustandsgrößen der Gasgemische in den durchgeführten Berechnungen mit Cantera [9] benötigt, aus diesen Grund werden sie im folgenden Kapitel kurz beschrieben.

Die thermische Zustandsgleichung für ein ideales Gas kann wie folgt formuliert werden:

$$pV = nRT \quad (2.1)$$

Für den Partialdruck einer Gas-Komponenten in einer Mischung gilt:

$$p_i V_i = n_i RT \quad (2.2)$$

Der Gesamtdruck berechnet sich zu:

$$p = \sum_i p_i = \sum_i n_i \left(\frac{RT}{V} \right) \quad (2.3)$$

Der Stoffmengenanteil einer Komponente i berechnet sich zu:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{V_i}{V} = \frac{p_i}{p} \quad (2.4)$$

wobei für die Summe aller Stoffmengenanteile folgende Beziehung gilt:

$$\sum_i x_i = 1 \quad (2.5)$$

Der Massenanteil einer Komponente wird wie folgt berechnet:

$$Y_i = x_i \frac{M_i}{M_m} \quad (2.6)$$

wobei sich die Summe aller Massenanteile wie folgt berechneten lässt:

$$\sum_i Y_i = 1 \quad (2.7)$$

2.2.2 Thermodynamische Eigenschaften von Gasen und Gasmischen

Die Enthalpie ist eine Zustandsgröße welche aus der Summe der Inneren Energie U und dem Produkt aus Druck p und Volumen V eines Systems berechnet wird:

$$H = U + pV \quad (2.8)$$

Die Reaktionsenergie gibt die Änderung der Enthalpie im Verlauf einer Reaktion an. Bei einer negativen Reaktionsenthalpie $\Delta H_R < 0$ handelt es sich um eine exotherme Reaktion, es wird Wärme freigesetzt. Bei einer positiven Reaktionsenthalpie $\Delta H_R > 0$ handelt es sich um eine endotherme Reaktion, es muss Energie in Form von Wärme zugeführt werden. [10]

Die Reaktionsenthalpie ΔH_R berechnet sich dabei aus der Differenz der absoluten Enthalpie der Produkte und Edukte einer Reaktion:

$$\Delta H_R = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}} \quad (2.9)$$

Für die Beschreibung der kalorischen Zustandsgleichung idealer Gase, werden die vollständigen Differentiale der spezifischen Enthalpie betrachtet.

Für die spezifische Enthalpie im isobaren System gilt [10]:

$$dh_i = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p dT + \frac{\partial h_i}{\partial p_i} dp_i \quad (2.10)$$

Mit der partiellen Ableitung der spezifischen Wärmekapazität nach der Temperatur:

$$c_{pi} = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p \quad (2.11)$$

folgt für die spezifische Enthalpie:

$$dh_i = c_{pi} dT + \left(\frac{\partial h_i}{\partial p_i} \right)_T dp_i \quad (2.12)$$

Eine weitere Beziehung für die spezifische Enthalpie lautet:

$$dh_i = T ds + v dp_i \quad (2.13)$$

Die partielle Ableitung von (2.13) nach dem Druck führt zu:

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T + v_i \quad (2.14)$$

Durch Einsetzen der Beziehung (2.14) in (2.12) folgt [10]:

$$dh_i = c_{pi} dT + \left[v_i + T \left(\frac{\partial s_i}{\partial p_i} \right)_T \right] dp_i \quad (2.15)$$

Mit Hilfe der Maxwell-Beziehung:

$$\left(\frac{\partial s_i}{\partial p_i} \right)_T = - \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p \quad (2.16)$$

ergibt sich aus (2.16):

$$dh_i = c_{pi} dT + \left[v_i - T \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p \right] dp_i = c_{pi} dT + \left[v_i - T \left(\frac{v_i}{T} \right)_p \right] dp_i \quad (2.17)$$

womit sich die Beziehung für die spezifische Enthalpie ergibt zu:

$$dh_i = c_{pi} dT \quad (2.18)$$

Durch Integration erhält man:

$$\int_{T_0}^{T_1} dh_i = \int_{T_0}^{T_1} c_{pi} dT \quad (2.19)$$

damit ergibt sich nach der Integration der spezifischen Wärmekapazität nach der Temperatur, für die Enthalpiedifferenz zwischen zwei unterschiedlichen Temperaturniveaus zu:

$$h(T_1) - h(T_0) = c_p (T_1 - T_0) \quad (2.20)$$

Damit lässt sich zeigen, dass die Enthalpieänderung zwischen zwei Zuständen eines idealen Gases ausschließlich eine Funktion der Temperatur ist, daher haben isotherme Reaktionen eine Enthalpiedifferenz von Null. [10]

Für die Reaktionsenthalpie ΔH_R ergibt sich dabei unter der Annahme der

temperaturunabhängigen spezifischen Wärmekapazität und der Bedingung, dass es zu keinen Phasenübergang kommt, das Kirchhoffsche Gesetz:

$$\Delta H_R(T_1) - \Delta H_R(T_0) = \Delta c_p (T_1 - T_0) \quad (2.21)$$

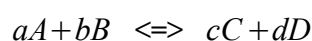
2.2.3 Chemisches Gleichgewicht

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist unter anderem von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Edukte abhängig. Beim Start einer reversiblen Reaktion sind nur Ausgangsstoffe vorhanden. Daher läuft zunächst nur die Hinreaktion, mit hoher Geschwindigkeit ab. Sobald sich die ersten Produkte gebildet haben und deren Konzentration steigt, beginnt die Rückreaktion. Mit fortschreitender Hinreaktion und steigender Produktkonzentration, nimmt die Geschwindigkeit der Rückreaktion laufend zu, während sich die Geschwindigkeit der Hinreaktion stetig verringert. Das chemische Gleichgewicht ist erreicht, wenn Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen. In diesem dynamischen Gleichgewicht ist die äußerlich beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend gering. Der Makrozustand des Systems bleibt im Gegensatz zum Mikrozustand unverändert. Dabei wird die Zusammensetzung der vorliegenden Reaktionsteilnehmer als die *Lage des Gleichgewichts* bezeichnet. Die Lage des Gleichgewichts hängt dabei von Temperatur, Druck und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ab. [10]

Es ist zu beachten, dass bei jeder Gleichgewichtsreaktion, jeweils eine der Teilreaktionen exotherm und die andere Teilreaktion endotherm verläuft. Damit werden bei einer Temperaturerhöhung die Produkte der endothermen und umgekehrt bei einer Temperaturerniedrigung die Produkte der exothermen Teilreaktion begünstigt. [10]

2.2.4 Massenwirkungsgesetz

Für eine reversible Reaktion gibt das Massenwirkungsgesetz mit seiner Gleichgewichtskonstante das Verhältnis der Konzentrationen der Reaktionsprodukte zur Konzentration der Ausgangsstoffe an. Am Beispiel der Reaktion:



Ergibt sich die Gleichgewichtskonstante zu:

$$K = \frac{k_{hin}}{k_{rück}} = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} \quad (2.22)$$

Die Gleichgewichtskonstante an sich und damit die Lage des Gleichgewicht ist von Temperatur, Druck und Stoffmengenkonzentration abhängig. Bei einer sehr großen Gleichgewichtskonstante $K \gg 1$, liegt im Gleichgewicht eine hohe Konzentration von Produkten vor und vice versa. [11]

2.2.5 Freie Enthalpie

Die Energieänderung, aufgrund eines Prozesses, in einem thermodynamischen System wird freie Enthalpie oder Gibbs-Energie G bezeichnet. Aus der Änderung der freien Enthalpie, lässt sich schließen ob eine Reaktion exergon, also freiwillig oder endergon (gezwungen) abläuft.

Die Freie Enthalpie wird aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, aus der Enthalpie und dem Produkt der Entropie mit der Temperatur berechnet [12]:

$$G = U + pV - TS \quad (2.23)$$

Aus $H = U + pV$ folgt damit:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.24)$$

Die Energiedifferenz eines Systems ist vor allem von der Enthalpieänderung ΔH und der daraus folgenden Entropieänderung ΔS abhängig. Aus der Gleichung ist zu entnehmen, dass eine Abgabe der Wärme eines Systems an seine Umgebung zu einer Erhöhung der Unordnung der Umgebung führt. Die Änderung der freien Enthalpie, ist ein Maß dafür, wie weit ein System von seinem Gleichgewicht entfernt ist. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich zur Änderung der Gibbs-Energie folgendes zu einer Reaktion Aussagen [12]:

- $\Delta G < 0$ Die Reaktion läuft freiwillig ab, ist also exergon.
- $\Delta G > 0$ Die Reaktion läuft unfreiwillig ab, und ist damit endergon.
- $\Delta G = 0$ Das System befindet sich im Gleichgewicht.

2.2.6 Die freie Standardenthalpie

Die Standardenthalpie ΔG^0 ist die Änderung der freien Gibbs-Energie beim Übergang von reinen Edukten in reine Produkte bei Standardbedingungen. Sie bezeichnet also die freie Reaktionsenthalpie ΔG unter Standardbedingungen ($p=1\text{ bar}$, $T=25^\circ\text{C}$). [12]

Da im Gleichgewichtszustand gilt $\Delta G=0$, folgt damit aus der freien Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(K) \quad (2.25)$$

die freie Standardenthalpie:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (2.26)$$

Damit gilt unter Standardbedingungen und bei Ausgangskonzentration der Reaktionsteilnehmer von 1 mol/Liter [12]:

- $K > 1 \Rightarrow \Delta G^0 < 0$, die Hinreaktion läuft ab.
- $K = 1 \Rightarrow \Delta G^0 = 0$, das System ist im Gleichgewicht.
- $K < 1 \Rightarrow \Delta G^0 > 0$, die Rückreaktion läuft ab.

Abb.1 zeigt den Verlauf der Gibbs-Energie einer reversiblen Reaktion. Der vollständige Umsatz der Edukte wird aufgrund der Rückreaktion der Produkte nicht erreicht.

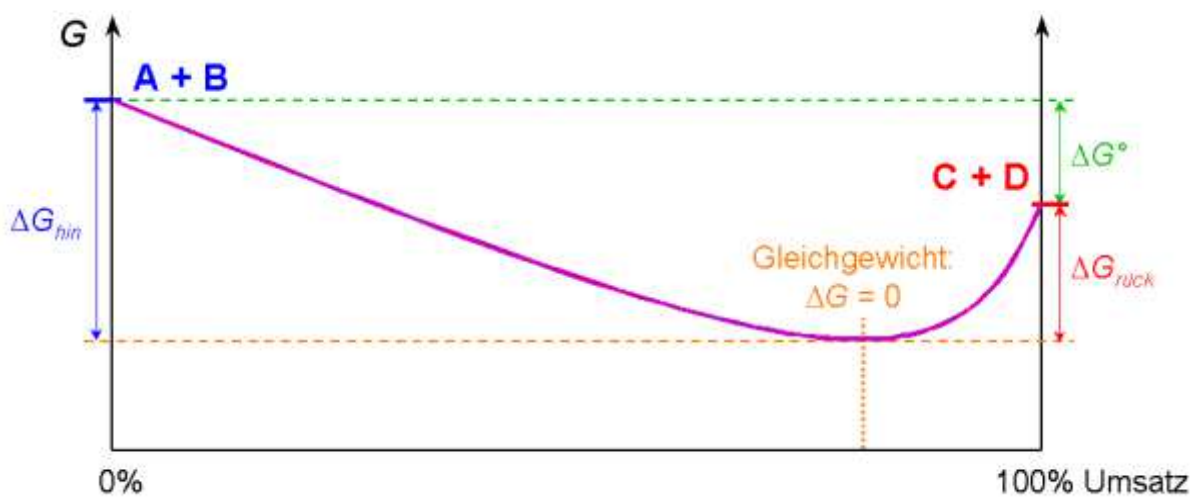


Abb.1 Gibbs-Energie während einer chemischen Gleichgewichtsreaktion. [13]

2.2.7 Übergangszustände und Zwischenstufen

Bei einem Übergangszustand handelt es sich um das energetische Maximum welches während einer Elementarreaktion durchlaufen wird. Da im Reaktionsprofil einer Elementarreaktion kein energetisches Minimum auftritt, kann die Reaktionskoordinate an keinem Punkt stehen bleiben. Damit ist der Übergangszustand nur eine kurzlebige Momentaufnahme im Reaktionsweg. In der Kinetik ist der Übergangszustand von großer Bedeutung, da seine Energiedifferenz zu den Edukten, gleich der Aktivierungsenergie ist. Die Übergangszustände in exergonen Reaktionen sind energetisch und damit geometrisch näher den Edukten (siehe Abb.2 a). Endergone Reaktionen hingegen, weisen die selben Eigenschaften gegenüber den Produkten auf (siehe Abb.2 b). Bei exergonen Reaktionen spricht man deshalb von eduktähnlichen und bei endergonen Reaktionen von produktähnlichen Übergangszuständen. [14]

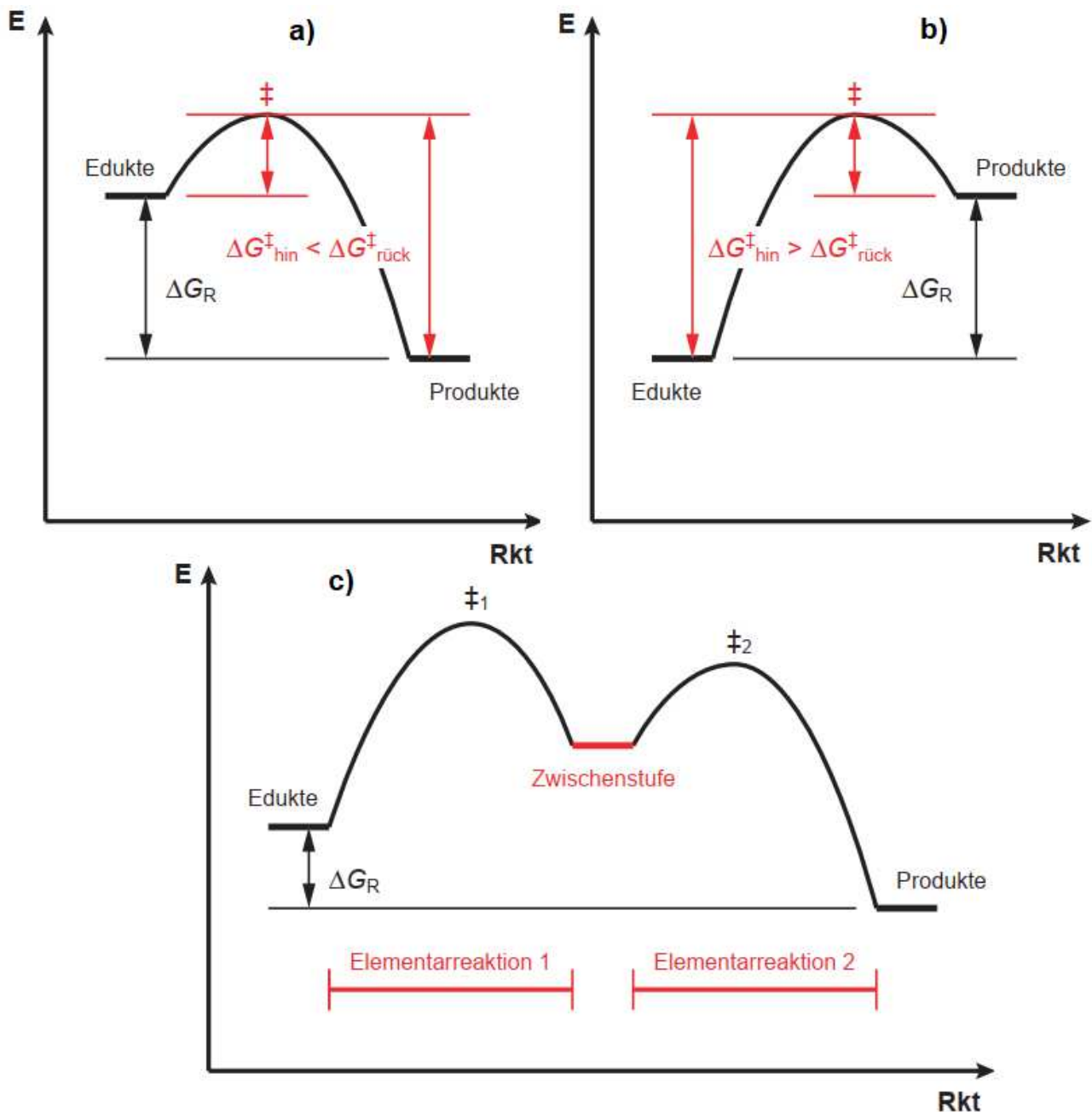


Abb.2 Links: Übergangszustand exergoner Reaktionen, Mitte: Übergangszustand einer endergonen Reaktion, Rechts: Zwischenstufe einer mehrschrittigen Reaktion. [14]

Zwischenstufen hingegen bezeichnen lokale Minima im Reaktionsprofil mehrschrittiger Reaktionen und kennzeichnen damit Stellen im Reaktionsweg, an welchem die Reaktion zum Stillstand kommen kann. Dabei bilden die Zwischenstufen ein sogenanntes kinetisch stabiles Produkt. Dabei handelt es sich um das als erstes gebildete Produkt einer Reaktion. Dieser Zustand ist aber meistens nur metastabil, sobald dem System die nötige Aktivierungsenergie hinzugefügt wird, kann das System einen energetisch stabileren

(niedrigeren) Zustand erreichen (Abb.2 c). [14]

2.2.8 Reaktivität

Um einen besseren Einblick in den Ablauf von Elementarreaktionen in Mechanismen zu erlangen ist das Verständnis von reaktiven und selektiven Abläufen von ähnlichen Reaktionen wichtig. Bei der Gegenüberstellung von zwei ähnlichen, möglichen Reaktionsabläufen (Abb.3) durch zwei unterschiedliche Edukte E_1 und E_2 ist diejenige Reaktion mit dem energetisch höher liegenden Edukt reaktiver, da ihre Aktivierungsenergie geringer und somit ihre Reaktionsgeschwindigkeit k_1 höher ist. Eine hohe Reaktivität ist somit gleichbedeutend mit geringer thermodynamischer Stabilität. [14]

Daraus folgt die Beziehung:

$$E_1 > E_2 \Rightarrow \Delta G_1 > \Delta G_2 \Rightarrow \Delta k_1 > \Delta k_2 \Rightarrow E_1 \Rightarrow P$$

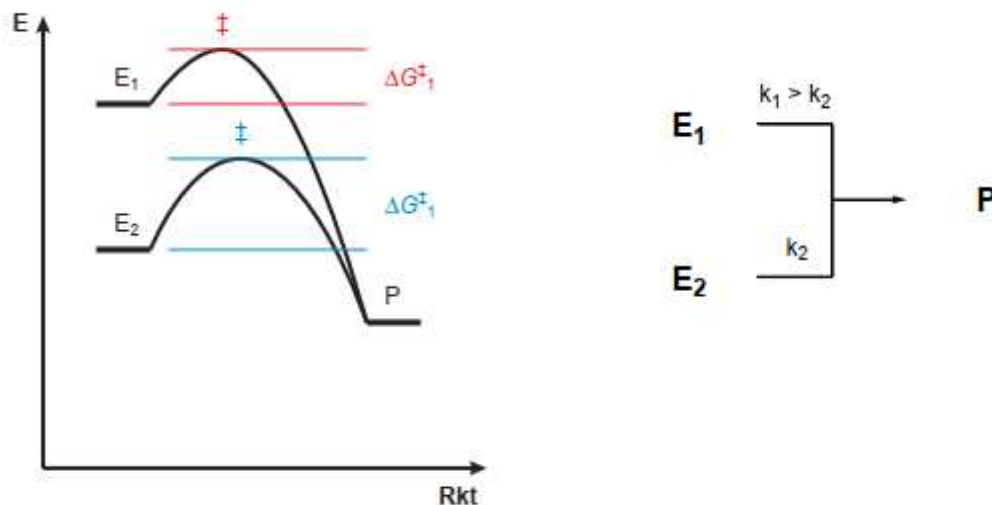


Abb.3 Darstellung der Reaktivität durch zwei energetisch unterschiedlichen Edukten. [14]

2.2.9 Selektivität

Während die Reaktivität beschreibt welches Edukt wahrscheinlicher eine Reaktion eingeht, behandelt die Selektivität die Entstehung möglicher Produkte. Man spricht davon, dass eine Reaktion selektiv verläuft, wenn aus einem Edukt von zwei möglichen Produkten, eines bevorzugt entsteht. Dabei unterscheidet man zwischen der

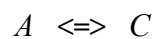
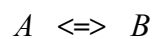
thermodynamischen und kinetischen Kontrolle der Selektivität.

Bei der thermodynamischen Kontrolle wird bei zwei möglichen Produkten selektiv dasjenige gebildet, welches thermodynamisch stabiler ist, bzw. welches durch die stärker exergone Reaktion entsteht und somit stabiler ist. Damit ergibt sich die Selektivität einer Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle ausschließlich aus den Unterschieden der freien Enthalpie der Produkte und ist vollkommen unabhängig von den Aktivierungsenergien. Folglich lässt sich die Selektivität durch die Temperatur steuern und gegebenenfalls sogar umkehren. [14]

Bei der kinetischen Kontrolle hingegen hängen die selektiv gebildeten Produkte von der Aktivierungsenergie ab. Dabei wird jenes Produkt mit der niedrigeren Aktivierungsenergie und der damit verbundenen höheren Reaktionsgeschwindigkeit gebildet. [14]

Vereinfacht lässt sich damit sagen, dass es bei niedrigen Temperaturen und kurzer Reaktionsdauer zur kinetischen Kontrolle kommt. Solche Reaktionen sind meist irreversibel und thermodynamisch weniger stabil. Zur thermodynamischen Kontrolle kommt es bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten. Die dabei stattfindende Reaktion ist reversibel und thermodynamisch stabiler. [14]

Am Beispiel der Reaktionen erster Ordnung:



lässt sich zeigen, dass bei jeder Reaktion, das als Erste gebildete Produkt jenes ist, welches am leichtesten zu bilden ist, dh. jede Reaktion beginnt unter kinetischer Kontrolle. Dabei ist die Vorwärtsreaktion schneller, als die Rückreaktion und das Produktverhältnis nach der Zeit t ist nach Gl. (2.28) vom Verhältnis den Geschwindigkeitskonstanten k_B , k_C und somit wie bereits erwähnt von der Differenz der Aktivierungsenergie ΔE_a abhängig. [14]

$$\ln\left(\frac{[B]_t}{[C]_t}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{k_C}\right) = \frac{-\Delta E_a}{RT} \quad (2.27)$$

Beim Erreichen des Gleichgewichtes, ergibt sich das Produktverhältnis von B und C aus der thermodynamischen Stabilität ΔG^0 oder der Gleichgewichtskonstante K_{eq} :

$$\ln\left(\frac{[B]_{\infty}}{[C]_{\infty}}\right) = \ln(K_{eq}) = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (2.28)$$

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten folgt, dass ein Gleichgewicht, umso schneller erreicht wird, umso höher die Temperatur der Reaktion ist.

Die ideale Temperatur für eine Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle ist die niedrigste Temperatur, bei welcher ein Gleichgewicht in einer angemessenen Zeit erreicht wird. [14]

2.3 Reaktionsmechanismen

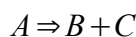
2.3.1 Grundlagen der Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt wie und mit welcher Geschwindigkeit eine Reaktion abläuft. Die grundlegende Größe der Kinetik ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie gibt die Menge gleicher Reaktionen in mol pro Zeit und Volumeneinheit an. Also welche Stoffmenge bei einer chemischen Reaktion in einer bestimmten Zeit umgesetzt wird. Nachfolgend werden die Grundlagen der Reaktionskinetik erläutert. Bei reaktionskinetischen Untersuchungen werden meistens zwei Ziele verfolgt: Zum Einen versucht man die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, damit sich feststellen lässt, wie schnell eine Reaktion in den Gleichgewichtszustand kommt. Zum Anderen versucht man Erkenntnisse darüber zu gewinnen, in welcher Folge Elementarreaktionen ablaufen. [12]

2.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit und Ordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei von der Anzahl der Reaktionspartner und Konzentration ab, denn je mehr Reaktionsteilnehmer sich in einem bestimmten Volumen befinden, umso wahrscheinlicher ist ein Zusammenstoß bzw. eine Reaktion.

Für eine Reaktion des Typs:



gilt die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit:

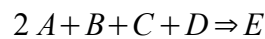
$$v_R = \frac{-\Delta c_A}{\Delta t} \quad (2.29)$$

Eine Abnahme der Edukte führt zu einer Zunahme der Produkte:

$$v_R = \frac{-\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \frac{\Delta c_C}{\Delta t} \quad (2.30)$$

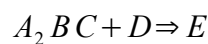
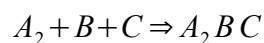
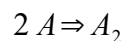
Die Reaktionsgleichung beschreibt die Art und Anzahl an Edukten welche miteinander reagieren, um eine bestimmte Anzahl an Produkten zu bilden. Reaktionen mit mehreren Reaktionspartnern müssen in Elementarreaktionen umgewandelt werden, um den wahren Reaktionsablauf darzustellen. [12]

Dies ist an folgendem Beispiel ersichtlich:



In dieser Globalreaktion müssen die zwei Teilnehmer von A , ein Reaktand B , ein Reaktand C und ein Reaktand D zusammenstoßen um das Produkt E zu bilden. Das diese Teilchen zeitgleich mit der ausreichenden Energie zusammenstoßen, ist sehr unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist es, dass zwei Reaktionspartner kollidieren, ein Zwischenprodukt bilden und mit weiteren Teilchen und weiteren Zwischenprodukten das Produkt E bilden.

Die Elementarreaktionen der Globalreaktion könnten wie folgt ablaufen: [12]



Die Reaktionsordnung beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Edukt- und der Produktkonzentration. Der Exponent folgt häufig aus dem stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Konzentration. Die Gesamtordnung einer Reaktion ist die Summe der Reaktionsordnungen aller beteiligten Reaktanden der jeweiligen Reaktion.

Anhand des obigen Beispiels würde sich bei der ersten Elementarreaktion unter der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Komponente A , eine Reaktion zweiter Ordnung in Bezug auf die Komponente A ergeben und aufgrund fehlender weiterer Reaktionspartner ergibt sich

damit eine Gesamtordnung von zwei für die erste Elementarreaktion. [12]

Für die zweite Elementarreaktion ergibt sich bei linearer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von A_2 , B und C eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf, A_2 erster Ordnung in Bezug auf B und eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf C . Die Gesamtordnung der zweiten Elementarreaktion ist hier drei. Gleiches Vorgehen für die dritte Elementarreaktion, ergibt eine Reaktion zweiter Ordnung.

Als Proportionalitätsfaktor zwischen der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration wird die Geschwindigkeitskonstante k mit der Reaktionsordnung n eingeführt.

Wobei die Einheit der Geschwindigkeitskonstante ebenfalls von der Reaktionsordnung n abhängig ist:

$$k = \left[\left(\frac{L}{mol} \right)^{(n-1)} \frac{1}{s} \right]$$

Die Halbwertszeit T_h beschreibt dabei den Zeitpunkt, an dem sich die Anfangskonzentration eines Reaktanden halbiert hat. In Tab. 2.1 ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und Halbwertszeit in Abhängigkeit der Reaktionsordnung dargestellt.

Tab. 2.1 Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Reaktionsordnung. [12]

Reaktionsordnung	Reaktionsgeschwindigkeit	Halbwertszeit
0. Ordnung	$v = \frac{-dc}{dt} = k$	$T_h = \frac{c_0}{2k}$
1. Ordnung	$v = \frac{-dc}{dt} = k c$	$T_h = \ln \frac{2}{k}$
2. Ordnung	$v = \frac{-dc}{dt} = k c^2$	$T_h = \frac{1}{k c_0}$
3-Körper-Reaktion	$v = -d \frac{[AB]}{dt} = k_{R3} [AB^x] [M]$	

2.3.3. Arrhenius-Gleichung

Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ ist wiederum stark von der Temperatur abhängig. Aus der Arrhenius-Gleichung lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit über die Temperatur darstellen:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.31)$$

Wobei die Dimension des präexponentialen Faktors von der Reaktionsordnung n abhängt. In Gleichung (2.31) stellt T die Temperatur, A den präexponentialen Faktor, E_a die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante dar. Die Aktivierungsenergie E_a ist die nötige Energie, welche aufgebracht werden muss, damit die Reaktion ablaufen kann. [16]

Das Logarithmieren von Gl. (2.31) führt zu einer Geradengleichung mit der negativen Steigung $\frac{-E_a}{R}$ über der Abszisse $\frac{1}{T}$ und dem Startwert $\ln(A)$ auf der Ordinate $\ln(k)$.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.32)$$

In Abb.4 ist eine anschauliche Erklärung der Aktivierungsenergie im Fall einer exothermen bzw. endothermen Reaktion dargestellt. In beiden Fällen ist die Aktivierungsenergie als jene Energie definiert, welche für den Start einer Reaktion benötigt wird. Aus Gl. (2.32) lässt sich erkennen, dass mit einer hohen Aktivierungsenergie und damit einer starken Steigung der Geraden, eine große Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit folgt. Die Reaktion ist temperaturunabhängig falls die Aktivierungsenergie gegen Null strebt. [16]

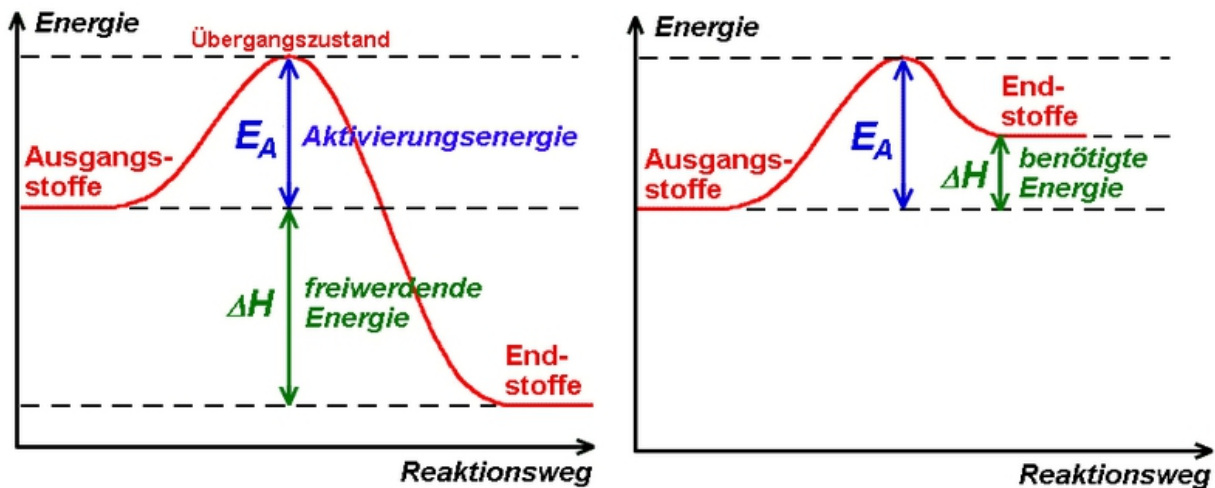


Abb.4 Aktivierungsenergie einer exothermen (links) und endothermen (rechts) Reaktion. [16]

Des Weiteren nimmt das Vorzeichen der Aktivierungsenergie einen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Tab. 2.2 fasst diesen Einfluss der Aktivierungsenergie auf die Reaktionsgeschwindigkeit zusammen.

Tab. 2.2 Auswirkung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie. [16]

Aktivierungsenergie	Auswirkung
$E_a > 0$	v und k steigen mit zunehmender Temperatur an
$E_a < 0$	v und k sinken mit zunehmender Temperatur
$E_a = 0$	v und k sind temperaturunabhängig

2.3.4 Falloff-Reaktion

Bei Reaktionen mit Gasen ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Allgemeinen stark von Druck und Temperatur abhängig. Es lässt sich beobachten, dass eine Änderung der Reaktionsrate von vielen Reaktionen im hohen Temperatur- und Druckbereich erfolgt. Dieser Effekt wird als „Falloff“ bezeichnet. Dabei reagieren die Reaktionspartner so schnell miteinander, dass es zu keinem Wärmeaustausch zwischen ihnen kommen kann, man spricht von einer Non-Boltzmann-Verteilung. Durch eine Erhöhung des Druckes und Folge dessen, einer Erhöhung der Wärmeübertragung zwischen den Reaktionspartnern, kann diesem Effekt entgegengewirkt werden. [9]

In Cantera [9], einer Software zur Lösen von Problemen der Reaktionskinetik, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten zur Beschreibung der Reaktionsrate von Falloff-Reaktionen. Nachfolgend wird dafür beispielhaft, die einfachste Beschreibung von Falloff-Reaktionen, nach Lindemann erklärt.

1) Falloff Reaktionsrate nach Lindemann [9]:

$$k_f(T, [M]) = \frac{k_0[M]}{1 + k_0 \frac{[M]}{k_\infty}} \quad (2.33)$$

Dabei nimmt die Lindemann-Reaktionsrate k_f im niedrigen Druckbereich den Wert von $k_0[M]$ und im hohen Druckbereich den Wert von k_∞ an.

Durch Einführung eines dimensionslosen Druckparameters P_r :

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \quad (2.34)$$

Kann die Reaktionsrate wie folgt umgeschrieben werden:

$$k_f(T, [M]) = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) \quad (2.35)$$

2.3.6 Theoretische Grundlagen von Reaktionsmechanismen

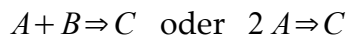
Ein Reaktionsmechanismus beschreibt den detaillierten Verlauf chemischer Reaktionen in allen Teilschritten. Die Teilschritte bzw. Einzelreaktionen werden als Elementarreaktion bezeichnet und beschreiben in ihrer Gesamtheit den Verlauf des chemischen Prozesses. Während Globalreaktionen nur eine Aussage über die Produkte und Edukte chemischer Reaktionen geben. Elementarreaktionen geben Auskünfte über die gebildeten Zwischenprodukte und die für sie benötigte Aktivierungsenergie. Der Inhalt eines Reaktionsmechanismus umfasst die Analyse aller Elementarreaktionen, der Übergangszustände und der gebildeten Zwischenprodukte.

Ein Reaktionsmechanismus beinhaltet somit die Summe jener Elementarreaktionen, welche den chemischen Prozess beschreiben. [17]

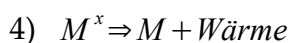
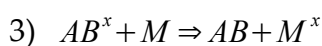
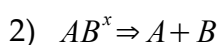
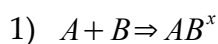
Im Kontext dieser Arbeit liegt der Fokus überwiegend auf der Suche zuverlässigen Mechanismen zur Simulation der Verbrennungsreaktionen, welche im Hochofen stattfinden. [17]

Die grundlegenden Elementarreaktionen, aus denen sich alle Reaktionsmechanismen zusammensetzen sind [17]:

- unimolekulare Reaktionen eines Eduktes: $A \Rightarrow B$
- bimolekulare Reaktionen von A und einem Stoßpartner B :

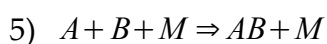


- Reaktionen mit drei Stoßpartnern sind so selten, das solche Elementarreaktionen grundsätzlich nicht vorkommen, jedoch Arbeiten manche Modelle mit diesen 3-Körper-Reaktionen, welche wie folgt ablaufen:



Bei Reaktionen dieser Art bilden A und B ein einziges Produkt AB^x . Der zusätzliche dritte Stoßpartner M wird für den Zusammenstoß mit dem Produkte AB^x zu dessen Stabilisierung benötigt. Dabei kann es sich bei M um ein beliebiges inertes Molekül wie z.B. N_2 oder Ar handeln. Das inerte Molekül M nimmt die überschüssige Energie von AB^x auf und dissipiert sie zu Wärme. [17]

Häufig wird diese Reaktion wie folgt dargestellt:



2.3.7 Typen von Reaktionsmechanismen

Reaktionsmechanismen werden anhand der Art und Anzahl an Reaktionen und Spezies unterschieden. Der im allgemeinen genaueste Mechanismus und damit der Model-Typ mit den meisten Reaktionen wird als *detaillierter Mechanismus* bezeichnet, er besteht generell aus tausenden Elementarreaktionen und hunderten Spezies. Auf ihn folgt der *reduzierte Mechanismus*, er entsteht wenn Reaktionen mit geringfügiger Bedeutung aus dem detaillierten Mechanismus entfernt werden. Beim reduzierten Mechanismus handelt es sich um ein System von hunderten Reaktionen und einer Speziesanzahl von weniger als hundert. Die dritte Mechanismen Klasse heißt *skelettartiger Mechanismus*, dabei spricht

man von einer Spezies und Reaktionsanzahl von weniger als hundert. Das Selbe gilt für den letzten Typ, dem *globalen Mechanismus*, welcher jedoch im Unterschied zum skelettartigen Mechanismus, ausschließlich Globalreaktionen verwendet. Bei den in dieser Arbeit verwendeten zahlreichen Mechanismen handelt es sich größtenteils um skelettartige und seltener reduzierte Mechanismen. Eine Übersicht zur Klassifizierung der unterschiedlichen Reaktionsmechanismen ist in Tab. 2.3 aufgelistet. [17]

Tab. 2.3 Klassifizierung von Reaktionsmechanismen. [17]

Mechanismen-Klassifizierung	Beschreibung	Reaktionen	Spezies
Detailliert	Ein ausführliches Reaktionsmodell	Einige 1000	Hunderte
Reduziert	Ein gekürzte Version des detaillierten Mechanismus	Bis ca. 500	Bis ca. 100
Skelettartig	Einfachste Form eines Modells mit Elementarreaktionen	Bis ca. 150	Bis ca. 100
Global	Verwendet ausschließlich globale Reaktionen	Bis ca. 50	Bis ca. 50

Der Grund, für die Verwendung unterschiedlicher Mechanismen-Typen, liegt in der unterschiedlichen Rechenzeit. Detaillierte Mechanismen sind im Allgemeinen zwar genauer, jedoch braucht es für die Berechnung auch eine bedeutend höhere Rechenzeit. Das ist der Grund für die Reduzierung der detaillierten Mechanismen. Zudem bedeutet ein detaillierter Mechanismus, nicht immer, dass dieser auch bessere Ergebnisse liefert. Detaillierte Modelle enthalten oft eine bedeutende Anzahl an Reaktionen und Spezies welche sich bei vielen Anwendungsbedingungen als irrelevant erweisen. Die Elimination solcher überflüssiger Elementarreaktionen, kann zu einer bedeutenden Einsparung an

Rechenzeit führen. Zudem werden bei manchen Simulationen, häufig ein Verlust von z.B. 10% Genauigkeit für die Einsparung von Rechenzeit in Kauf genommen. [18]

In Tab. 2.4 sind die häufig angewandten Methoden zur Reduzierung detaillierter Mechanismen aufgeführt.

Tab. 2.4 Methoden zur Reaktions- und Spezies-Reduzierung von Reaktionsmechanismen. [18]

Reaktions-Reduzierende-Methoden	
ROPA (1970 iger)	Rate Of Production Analysis
PCAS (1989)	Principal Component Analysis of the Sensitivity matrix
PCAF (1989)	PCA of the rate sensitivtiy matrix
SEM PCAF (2009)	PCAF with Simulation Error Minimization
Spezies-Reduzierende-Methoden	
CM (1990)	Connectivity-Method
DRG (2005)	Directed Relationgraph Method
DRGASA (2006)	DRG-Aided Sensitivity Analysis
DRGEP (2007)	DRG with Error Propagation
PFA (2010)	Path Flux Analysis method
SEM-CM(2009)	Simulation Error Minimization Connectivity Method

3 Literaturrecherche

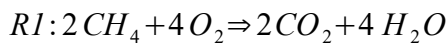
3.1 Einführung in die Literaturrecherche

Zu Beginn dieser Masterarbeit wurde eine Literaturrecherche zu wissenschaftlichen Arbeiten durchgeführt. Von Interesse waren dabei Arbeiten, welche Experimente bei hochofenähnlichen Bedingungen für die im Hochofen zu erwartenden Reaktionen behandeln, sowie Studien in welchen neue Reaktionsmechanismen veröffentlicht und validiert wurden. Als „Hochofen-Bedingungen“ wurden für die Recherche als Temperatur über 1000 K und Drücke von 1 bis 10 bar definiert. Es wurden mehr als 320 relevante wissenschaftliche Arbeiten gefunden, welche im Anschluss ausgewertet und katalogisiert wurden.

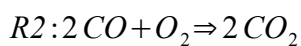
3.1.1 Untersuchte Reaktionen

Für die Literaturrecherche wurden Arbeiten zu den folgenden sieben Reaktionen gesucht:

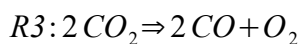
Oxidation von Methan



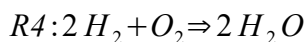
Oxidation von Kohlenstoffmonoxid



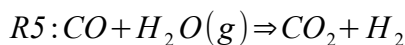
Reduktion von Kohlendioxid



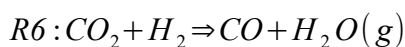
Oxidation von Wasserstoff



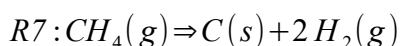
Wassergas-Shift-Reaktion



Reverse Wassergas-Shift-Reaktion



Thermische Spaltung von Methan



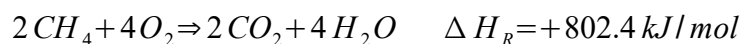
Nach der Literaturrecherche wurden die drei Reaktionen (R3, R5, R6) außer acht gelassen. Der Grund dafür ist, dass für die genannten drei Reaktionen ausschließlich Studien gefunden wurden, im gewünschten Temperaturbereich Katalysatoren verwendeten. Folgedessen, wurden in den folgenden Untersuchungen nur die restlichen vier Globalreaktionen (R1, R2, R4, R7) betrachtet. In den folgenden Abschnitten werden die Reaktionen jetzt wie folgt deklariert: R1: Oxidation von Methan, R2: Oxidation von CO, R3: Oxidation von Wasserstoff und R4: Thermische Spaltung von Methan.

3.2 Untersuchte Globalreaktionen

Die vier untersuchten Globalreaktionen, zu welchen im Laufe der Literaturrecherche passende Experimente gefunden wurden, sind nicht nur ein Kernbestandteil im Hochofenprozess, sondern zudem auch ein wichtiger Bestandteil in fast jedem industriellen Verbrennungsprozess. Nachfolgend werden die vier Reaktionen kurz näher erläutert.

3.2.1 R1: Methan-Oxidation

Die Verbrennung von Methan ist eine stark exotherme Reaktion, die nach folgender Reaktionsgleichung abläuft:



Das Methanmolekül ist eine symmetrische gesättigte Verbindung mit einer hohen Bindungsenergie, was zu einem stabilen, reaktionsträgen Charakter führt. Abhängig vom Sauerstoffgehalt geht Methan unterschiedliche Reaktionen ein, zur Vollständigen Verbrennung des Methan mit optimaler Energieausbeute kommt es nur bei einem genügend großen Sauerstoffangebot. Bei unzureichender Sauerstoffzufuhr hingegen entstehen Nebenprodukte wie Kohlenstoffmonoxid und Ruß. In diesem Fall ist die Nutzenergie geringer. [19]

3.2.2 R2: Kohlenstoffmonoxid-Verbrennung

Die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff wird von folgender Reaktionsgleichung beschrieben:



Die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid ist von erheblicher praktischer Bedeutung, da sie im allgemeinen Prozess der Kohlenwasserstoffverbrennung eng eingebunden ist. Ausschlaggebende Reaktionspartner des CO sind dabei OH- und O-Radikale.

Im Hochofen wird Kohlenstoffmonoxid nicht als Gas zugesetzt, sondern entsteht aus der Umsetzung von Koks sowie durch die nachfolgende Boudouard-Reaktion und über die Reaktion von heißem Koks mit Wasserdampf unter der Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. [20]

3.2.3 R3: Wasserstoff-Oxidation

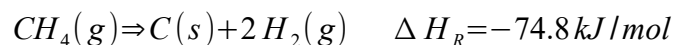
In dieser Reaktion reagiert Wasserstoff mit Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung zu Wasserdampf:



Die Knallgasreaktion ist eine exotherme und detonationsartige Reaktion. Es handelt sich um eine stark verzweigte Kettenreaktion, bei welcher unter der Beteiligung von Hydroxyl-Radikalen als Kettenträger Wasserdampf entsteht. Bei der stark druck- und temperaturabhängigen Reaktion entsteht durch eine Nebenreaktion auch Wasserstoffperoxid H_2O_2 . [21]

3.2.4 R4: Thermische Spaltung von Methan

Die Reaktionsgleichung für die thermische Spaltung von Methan:



Die thermische Spaltung von Methan, ist vor allem für die Wasserstoffherstellung und deswegen für die Verwendung von Wasserstoff als Treibstoff von Bedeutung. Der ausschlaggebendste Grund warum Methan als Ausgangsstoff für die Wasserstoffproduktion in Erwägung gezogen wird, ist seine Verfügbarkeit. Methan wird

derzeit hauptsächlich aus Erdgas gewonnen. Für die Wasserstoffproduktion an sich, wird meistens die Methode der Dampfreformierung genutzt. [19]

3.3 Ergebnisse der Literaturrecherche

Aufgrund der bereits genannten Einschränkungen bezüglich des Druck- und Temperaturbereichs, sowie dem Verzicht auf Katalysatoren blieb die Suche nach durchgeführten Experimenten zum Boudouard-Gleichgewicht und den beiden Wassergas-Shift-Reaktionen (R5, R6) erfolglos.

Tab. 3.1 bis Tab. 3.7 fassen die Ergebnisse der Literaturrecherche in den für den Hochofen relevantesten Temperaturbereichen und Randbedingungen zusammen. Einige der angeführten Mechanismen wurden im späteren Verlauf dieser Arbeit aufgrund der ungeeigneten Kompatibilität mit den Simulationsmöglichkeiten, nicht verwendet.

Tab. 3.1 Mechanismen und Experimente zu $R1: 2CH_4 + 4O_2 \Rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$.

Experimente	Temperaturbereich T [K]	Druckbereich p [atm]	Mechanismen
Zhu [22]	<1073	1	Westbrook-Dryer [23]
Dagaut [24]	1450	1 - 10	Dagaut [24]
Zsely [25]	877 - 1465	7 - 40	Dooley [26]
Rehm [27]	>2000	30 - 60	Konnov [28]
Wang [29]	1400 - 1800	k.A.	Noto [30]
Ennetta [31]	500 - 3000	1 - 110	GRI3.0 [32]
Mavlyankariiev [33]	643 - 900	1 - 20	Leeds [34]
Roth [35]	1850 - 2500	1,8	KEE58 [36]

Tab. 3.2 Mechanismen und Experimente zu $R2: 2CO + O_2 \Rightarrow 2CO_2$.

Experimente	Temperaturbereich T[K]	Druckbereich p[atm]	Mechanismen
Olm [37]	<2800	0,5 - 50	NUIG-NGM [38] Keromnes [39] Ahmed [40] San Diego [41] Sun [42]
Yetter [43]	1117	1	Yetter [43]
Saxena-Williams [44]	>1000	1 - 100	Davis [45]
Kim [46]	960 - 1200	1 - 9,6	Li [47]
Roth [48]	2335 - 3170	1,66 - 2,93	Roth [48]

Tab. 3.3 Mechanismen und Experimente der Kohlendioxid Reduktion.

Experimente	Temperaturbereich T[K]	Druckbereich p[atm]	Mechanismen
Rathman [49]	1200	k.A.	Ergun [50]
Hirasaki [51]	1000	1	Farooq [52]
Christ [53]	1073 - 1473	k.A.	Di Blasi [54]

Tab. 3.4 Mechanismen und Experimente zu $R3: 2 H_2 + O_2 \Rightarrow 2 H_2O$.

Experimente	Temperaturbereich T[K]	Druckbereich p[atm]	Mechanismen
Toth [55]	k.A.	k.A.	Nagy-Varga [18]
Mueller [56]	850 - 1450	0,3 - 15,7	Mueller [56]
Zsely [25]	<1000	1	Keromnes [39]
Olm [37]	943 - 1138	0,001 - 1,7	Davis [45] San Diego [64] Saxena Williams [44]
OConaire [91]	298 - 2700	0,05 - 87	Hong [86] OConaire [91] Konnov [51]
Keromnes [39]	900 - 2500	1	Li [47]
Hong [86]	1100 - 1398	1,74 - 1,95	Hong [86]
Masten [57]	1700 - 2898	0,675 - 1,98	Masten [57]
Varga [58]	800 - 2500	0,1 - 65	Burke [59]

Tab. 3.5 Experimente der WGS-Reaktion.

Experimente	Temperaturbereich T [K]	Druckbereich p [atm]
Smith [60]	295 - 2898	1 - 64
Vannier [61]	k.A.	k.A.
Manrique [62]	453 - 573	1 - 2
Zhu [22]	k.A.	k.A.

Tab. 3.6 Mechanismen und Experimente der rWGS-Reaktion.

Experimente	Temperaturbereich T [K]	Druckbereich p [atm]	Mechanismen
Bustamente [63]	1148 - 1198	<16	Bradford [64] Karim-Mohindra [65]
Tingey [66]	400 - 1050	1	Tingey [66]

Tab. 3.7 Mechanismen und Experimente zu $R4: CH_4(g) \Rightarrow C(s) + 2H_2(g)$.

Experimente	Temperaturbereich T[K]	Druckbereich p[atm]	Mechanismen
Olsvik [67]	<1273	1	Olsvik [67]
Rodat [68]	1823	k.A.	Appel [69]
Keipi [70]	1070 - 1450	1	Keipi [70]
Billaud [71]	1263	1	Billaud [71]
Abandes [72]	875 - 1700	1	Davidson [73]
Muradov [74]	1273	1	Ozalp [75]
Dean [76]	<1100	0,5 - 1	k.A.
Valin [77]	1265 - 1783	1	Konnov [28]
Sinaki [78]	600 - 1600	0,1 - 10	Hidaka [79] Leeds [34] Dagaut [24]
Wullenkord [80]	1200 - 1600	1	k.A.

4 Reaktormodellierung

4.1 Verwendete Reaktoren in Simulationen und Experimenten

In den zur Validierung der Mechanismen verwendeten Experimenten aus der Literatur und anschließenden Simulation mit Cantera [9] wurden zwei unterschiedliche Reaktortypen verwendet. Sowohl das Stoßrohr/Shock tube, als auch der Pfropfen-Strömungs-Reaktor/Plug-Flow-Reactor (PFR) werden häufig bei Experimenten verwendet, bei welchen die Bestimmung der Spezieskonzentrationen, in Abhängigkeit von Zeit oder axialer Position von Interesse sind. Messungen mit beiden Reaktoren gehören neben dem idealen Rührkessel/Perfectly Stirred Reactor (PSR), zu den verbreitetsten Methoden zur Ermittlung kinetischer Daten, bei hohen Temperaturen und Drücken. [81]

4.1.1 Stoßwellenrohr

4.1.1.1 Grundlagen des Stoßwellenrohres

Beim Stoßrohr handelt es sich um ein langes zylindrisches Rohr aus Edelstahl. Das Rohr wird durch eine Membran (Diaphragma) in einen Hoch- und Niederdruckbereich, dem Treibrohr (driver gas) und dem Laufrohr (driven gas), getrennt. Im Treibrohr wird meist ein Edelgas z.B. *He*, *Ar* auf hohen Druck gebracht. Im Laufrohr mit dem Testgas (*CH₄*, *H₂*, *CO*) und Trägergas (*Ar*, *N₂*), herrscht ein niedriger Druck. Durch mechanisches Einwirken oder bei Erreichen der Belastungsgrenze, wird die Membran zerstört und der Stoß ausgelöst. Dabei läuft eine Expansionswelle in das Laufrohr und ein Verdichtungsstoß in das Treibrohr (Stoßrohr). Durch den Verdichtungsstoß kommt es zu einem starken Anstieg von Druck und Temperatur im Laufrohr. [81]

Der Bruch der Membran und die Wellenausbreitung kann in folgende Zonen eingeteilt werden: 1) Testgas, 2) gestoßenes Gas, 3) Ausbreitungswelle, 4) Komprimierte Gas. Ein fünfter Bereich entsteht wenn die Stoßwelle durch das Testgas läuft und an der Wand reflektiert wird.

In Abb.5 ist der Verlauf der Stoßwelle ersichtlich, zuerst läuft sie durch das Testgas dabei steigen Temperatur und Druck im Bereich „2“. Nachdem die Stoßwelle an der Wand reflektiert wird steigen Temperatur und Druck erneut an, es entsteht der Bereich „5“. [81]

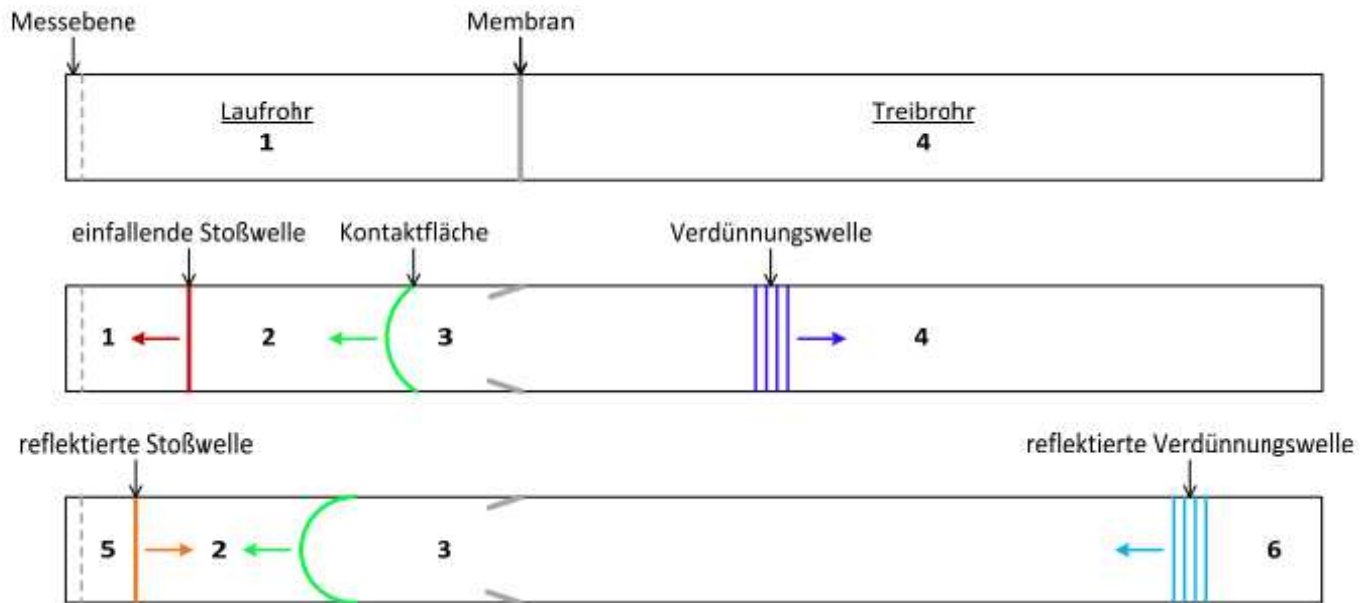


Abb.5 Funktionsweise eines Stoßrohres. Oben: Anfangszustand im Stoßrohr, Mitte: Bruch der Membran-Ausbreitung der einfallenden Welle u. Verdünnungswelle unten: Reflexion der Wellen am Ende von Lauf- und Treibrohr. [81]

Bei der Verwendung des Stoßwellenrohrs für Versuchsmessungen müssen eine Reihe von Idealisierungen vorgenommen werden [81]:

-Für das Gas im Laufrohr gilt die Annahme eines idealen Gases.

$$c_p = \text{konst} \quad (4.1)$$

-Das reaktive Gasgemisch ist so stark verdünnt, dass die entstehende Reaktionswärme vernachlässigt werden kann:

$$\Delta H_R = 0 \quad (4.2)$$

-Wechselwirkungen zwischen Stoßwelle und Stoßrohrwand, können aufgrund des relativ großen Rohrdurchmessers gegenüber der Grenzschichtdicke, vernachlässigt werden.

-Aufgrund der planen homogenen Stoßfront, ist ihre Geschwindigkeit konstant.

4.1.1.2 Modellierung des Stoßwellenrohrs in Cantera

Das Stoßrohr wurde als adiabater „Ideal-Gas-Reaktor“ in Cantera [9] simuliert. Bei der Simulation des idealen Gas Reaktors wird die Reaktortemperatur T anstelle der inneren Energie U , wie es beim Standard Reaktor in Cantera [9] üblich wäre, als Zustandsvariable verwendet.

Dazu wird zunächst die Innere Energie als Funktion des Massenbruchs dargestellt:

$$U = m \sum_k Y_k u_k(T) \quad (4.3)$$

Aus der zeitlichen Ableitung der Inneren Energie folgt:

$$\frac{dU}{dt} = u \frac{dm}{dt} + m c_v \frac{dT}{dt} + m \sum_k u_k \frac{dY_k}{dt} \quad (4.4)$$

Durch Umstellen der Gleichung folgt für den zeitlichen Temperaturverlauf:

$$m c_v \frac{dT}{dt} = -p \frac{dV}{dt} - \dot{Q} + \sum_i \dot{m}_i (h_i - \sum_k u_k Y_{k,i}) - \frac{pV}{m} \sum_o \dot{m}_o - \sum_k \dot{m}_k u_k \quad (4.5)$$

wobei die Indizes i und o für *in* und *out* stehen. [9]

4.1.2 Pfropfenströmungsreaktor

4.1.2.1 Grundlagen des Pfropfenströmungsreaktor (PFR)

Beim PFR handelt es sich um ein einfaches Reaktormodel (Abb.6), welches zur Beschreibung von Reaktionen in kontinuierlichen Strömungen verwendet wird. Dabei wird angenommen, dass sich das Gasgemisch durch den Reaktor als eine Serie von infinit dünnen Pfropfen, mit der selben Zusammensetzung in axialer Richtung ausbreitet. Das Gasgemisch wird dabei homogen in radialer Richtung gemischt, in axialer Richtung haben alle Pfropfen jedoch eine unterschiedliche Zusammensetzung. Die Verweilzeit des Pfropfens ist dabei eine Funktion der Geschwindigkeit im Reaktors. [82]

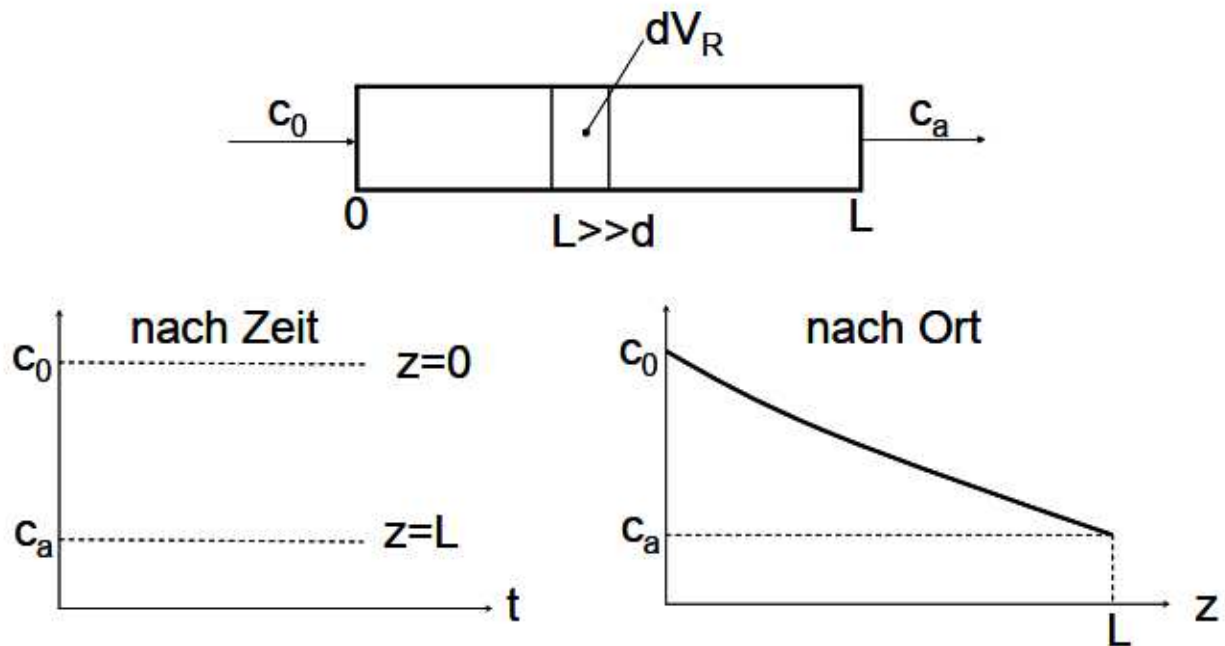


Abb.6 Schematische Darstellung des Pfropfenströmungsreaktors. [82]

Nachfolgend werden die idealisierten Annahmen für die Simulation des Pfropfenströmungsreaktors aufgelistet:

-Die lineare Strömungsgeschwindigkeit u ist in axialer und radialer Richtung konstant:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad (4.7)$$

-axialer Konzentrationsgradient der Produkte:

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} \neq 0 \quad (4.8)$$

-axialer Temperaturgradient:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \neq 0 \quad (4.9)$$

-kein radialer Konzentrationsgradient:

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \quad (4.10)$$

-kein radialer Temperaturgradient:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4.11)$$

Durch die festgelegten Idealisierungen ergibt sich für den Stoff i ein einfließender Massenstrom \dot{m}_i mit folgender Beziehung:

$$\dot{m}_i = (\dot{m}_i + d\dot{m}_i) - r_i dV_R \quad (4.12)$$

wobei der Term $-r_i dV_R$ die Stoffumwandlung durch die chemische Reaktion berücksichtigt.

4.1.2.2 Modellierung des Pfropfenströmungsreaktors in Cantera

Der Pfropfenströmungsreaktor wird in Cantera [9] als „Ideal Gas Constant Pressure Reactor“ modelliert. Ausgehend vom Ideal Gas Reaktor wird zur Berechnung der Temperatur, Gl. (4.13)

$$U = m \sum_k Y_k u_k(T) \quad (4.13)$$

durch die Enthalpie H ersetzt:

$$H = m \sum_k Y_k h_k(T) \quad (4.14)$$

Nach der zeitlichen Ableitung von Gl. (4.14), wird Gl. (4.15) umgestellt um den zeitlichen Temperaturverlauf im Reaktor zu erhalten.

$$\frac{dH}{dt} = h \frac{dm}{dt} + m c_p \frac{dT}{dt} + m \sum_k h_k \frac{dY_k}{dt} \quad (4.15)$$

$$m c_p \frac{dT}{dt} = -\dot{Q} - \sum_k h_k \dot{m}_k + \sum_i \dot{m}_i (h_i - \sum_k h_k Y_k, i) \quad (4.16)$$

Der PFR wird in Cantera als zylindrischer Kanal mit der Querschnittsfläche A simuliert, durch welchen ein konstanter Massenstrom \dot{m} fließt. Während sich das Gas im Reaktor entlang der Strömungsrichtung (z -Achse) verändern kann, bleibt seine Konzentration in radialer Richtung unverändert.

Die Massenerhaltung berechnet sich mit :

$$\frac{d(\rho u A)}{dz} = P \sum_k \dot{s}_k W_k \quad (4.17)$$

wobei P die chemische aktive Reaktorlänge in Meter darstellt.

Die Kontinuitätsgleichung einer Spezies k ergibt sich aus:

$$\rho u \frac{dY_k}{dz} + Y_k P \sum_k \dot{s}_k W_k = \dot{w}_k W_k + P \dot{s}_k W_k \quad (4.18)$$

Wobei W_k die Molekülmasse und \dot{s}_k die molare Entstehungsrate an der Reaktorwand der

Spezies k darstellt.

Damit ergibt sich die Energieerhaltung wie folgt:

$$\rho u A c_p \frac{dT}{dz} = -A \sum_k h_k \dot{w}_k W_k - P \sum_k h_k \dot{s}_k W_k + U P (T_w - T) \quad (4.19)$$

mit A für Reaktorquerschnittsfläche.

Plug-Flow-Reaktoren können mithilfe von zwei Herangehensweisen simuliert werden. Entweder sie werden als Simulation eines Kettenreaktors berechnet, oder es wird die Lagrangesche-Betrachtungsweise verwendet. Die Lagrangesche-Betrachtungsweise hat sich für diese Arbeit als besser geeignet erwiesen. In dieser Betrachtungsweise strömt ein Fluid-Element entlang der axialen Bahnlinie im Reaktor. Die Zustandsänderung des Elements wird mit einer Vorwärtsintegration über die Zeit berechnet. Mithilfe der Kontinuitätsgleichung Gl. (4.18) kann die Partikelgeschwindigkeit berechnet werden, womit anschließend durch die zeitliche Integration die räumliche Auflösung des PFR berechnet wird. Ein Vorteil der Lagrangeschen Darstellung ist, dass kein Massentransport über die Grenzen des Fluidelements stattfindet. Dadurch können die Erhaltungsgleichungen für die Masse, Energie und Spezies vereinfacht werden. [9]

4.1.3 Zeit-Integration der Reaktorsimulation

Zur Lösung nicht linearer Differentialgleichungen beinhaltet das Software-Paket Cantera [9] geeignete Differentialgleichungslöser aus der SUNDIALS-Bibliothek [83]. Beim Differentialgleichungslöser wird ausgehend vom aktuellen Zustand des betrachteten Reaktors, eine Zustandsänderung durch schrittweises lösen der Gleichungen, ein voranschreiten in der Zeit simuliert. Aus den drei Lösungsmethoden $step()$, $advance(t_{new})$ und $advance_to_steady_state()$ wurde hierfür die $advance(t_{new})$ -Methode verwendet. Dabei wird der Zustand des Systems bis zum Erreichen des vorgegebenen Zeitpunkts t_{new} durch eine *for*-Schleife berechnet. [9]

4.2 Verwendete Validierungsexperimente

4.2.1 Experimente zu Globalreaktion-R1

In der Studie von Roth [35] wurden H und O Konzentrationen hinter reflektierten Schock-Wellen bei Temperaturen zwischen 1850 bis 2500 K gemessen. Bei 1,8 bar Druck wurden die Methankonzentration zwischen 5 - 20 ppm und die Sauerstoffkonzentration zwischen 10 - 2000 ppm variiert. Die Messung der H und O Konzentration wurde mithilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (ARAS) durchgeführt. [35]

Das Rohr mit einem Durchmesser von 79 mm, wurde dabei über eine spezielle Endscheibe erhitzt und evakuiert. Durch eine Flüssigstickstoff gekühlte Titanium-Sublimationspumpe konnte der Druck im Inneren des Laufrohrs auf 10^{-8} mbar reduziert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für Temperaturen unter 2200 K wurden hinter Stoßwellen mit Gemischen von 2 ppm N_2O und 200 ppm H_2 bestimmt. Die bestimmten Reaktionsraten wurden anschließend durch die Messung von O - Radikalkonzentrationen durch Variation der Konzentration der N_2O/H_2 -Mischung mit: 20 ppm $N_2O/100$ ppm H_2 , 10 ppm $N_2O/50$ ppm H_2 bestätigt. [35]

Der vorgestellte Mechanismus R1-Roth [35] wird anschließend mit den Messergebnissen der durchgeführten 90 Experimente verglichen wobei 6 Messungen von Spezieskonzentrationen über die Zeit mit der berechneten Konzentration des Mechanismus veröffentlicht wurden.

4.2.2 Experimente zu Globalreaktion R2

Zur Validierung der Mechanismen für Reaktion R2 werden Messdaten aus zwei verschiedenen Studien verwendet: Roth [48] und Yetter [85].

Bei Roth [48] sind Versuche der $CO+O_2$ Reaktion in einem UHV (Ultra-Hohes-Vakuum)-Stoßwellenrohr aus Edelstahl hinter reflektierten Stoßwellen durchgeführt worden. Dabei wurden die Messungen im Temperaturbereich von 1700 bis 3000 K und einem Druck von 1,8 bar durchgeführt. Die Versuche wurden mit Konzentrationen von CO (500 bis 10.000 ppm) und O_2 (100 bis 20.000 ppm) durchgeführt. Insgesamt wurden mehr als 60 Versuche mit gemessenen Speziesprofilen durchgeführt.

Um den Einfluss möglicher Verunreinigungen zu untersuchen wurde beim O- Atomverlauf auch eine Konzentrationsmessung mit einer Startverunreinigung von 0,8 ppm H_2O durchgeführt. [48]

Zusätzlich zu den Experimenten von Roth [48] werden die Versuche von Yetter [85] zur Überprüfung der Mechanismen für Reaktion R2 verwendet.

Die Versuche von Yetter [85] behandeln die CO Oxidation. Es wurde, bei den in den verschiedenen Reaktoren durchgeführten Versuchen, Kohlenstoffmonoxid in Anwesenheit von Wasserstoff oxidiert. Der Temperaturbereich aller durchgeführten Experimente in den verschiedenen Reaktortypen lag zwischen 823 und 2870 K. Der Druck im Reaktor lag zwischen 0,3 und 2,2 bar. Die Daten, die in dieser Arbeit zur Validierung verwendet werden, stammen ausschließlich von Plug-Flow-Reaktor-Versuchen, bei ca. 1 bar Druck und Temperaturen um 1040 K. [85]

4.2.3 Experiment zu Globalreaktion-R3

Zur Validierung der Mechanismen für Reaktion R3 wurden Konzentrationsverläufe von OH und H Radikalen aus den Arbeiten von Masten [57] und Hong [86] verwendet.

Bei Masten [57] wurde der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion $H + O_2 \Rightarrow OH + O$ im Temperaturbereich von 1450 - 3370 K gemessen. Die OH Konzentration wurde mittels Laserabsorption bei 306.7 nm gemessen, während man zur Messung der H-Atomprodukte die Atomabsorptionsspektroskopie (ARAS) im Stoßwellenexperimenten verwendete. Die Versuche wurden in einem Edelstahl-Stoßwellenrohr mit einem Durchmesser von 0,15 Meter und zwei unterschiedlichen Längen von 10,5 und 2,3 Meter durchgeführt. Das Gasmisch bestand aus O_2 , H_2 , Ar und N_2O . [57]

Die Versuche von Hong [86] wurden im Stoßwellenrohr im Temperaturbereich von 1100 bis 1530 K bei einem Druck von näherungsweise 2 bar durchgeführt. Für die Messung der H und O Konzentration wurde ein ARAS System verwendet, während für die OH-Radikal-Messung die CW (Continuous wave)-Laser-Absorptionsspektrometrie benutzt wurde. Das Edelstahl-Stoßwellenrohr besteht aus einem 8,54 Meter langen Stoßrohr mit einem Durchmesser von 0,141 Meter und dem 3,35 Meter langen

Kompressionsrohr. Die Temperatur im Stoßrohr kann mit einer Messunsicherheit von +/- 0,8% angegeben werden. Um der Druck- und Temperaturerhöhung entgegenzuwirken wurde ein kegelförmiges Hindernis im Kompressionsbereich eingefügt, da bei den vorhandenen Konzentrationen und Temperatur eine Testzeit von 5 ms für die H_2 Oxidation erforderlich war. [86]

4.2.4 Experiment zu Globalreaktion-R4

Für den Vergleich der berechneten Werte mit publizierten Messergebnissen wurden Daten aus den Arbeiten von, Billaud [71] und Rodat [68], herangezogen.

Die Experimente von Billaud [71] zur Methan-Pyrolyse wurden in einem 610 mm langen Aluminiumrohr mit einen 12 mm Innen- und 18 mm Außendurchmesser durchgeführt. Die Methan-Ausgangskonzentration betrug $10,308 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ in Argon. Die Reaktionszeit lag dabei zwischen 0,45 und 6 Sekunden, bei 1263 K und 1 bar. Während der Messungen wurden die schweren Kohlenwasserstoffe in Quarzwolle gesammelt und anschließend ausgewogen. Um den während der Pyrolyse entstandenen Koks zu messen, wurde der Reaktor nach den Versuchen mit einem Luft-Stickstoff-Gemisch bei 1000°C entkokst, wobei CO und CO₂ mittels IR-Spektrometer gemessen wurde. [71]

4.3 Validierung der Reaktormodelle

Um sicherzustellen, dass beim Vergleich der unterschiedlichen Mechanismen mit den entsprechenden Versuchen, eine zuverlässige Aussage zur Performance der Mechanismen getroffen werden kann, wurden die verwendeten Reaktormodelle überprüft. Dabei wurden die, in den einzelnen Studien, veröffentlichten und abgebildeten Konzentrationsverläufe digitalisiert und mit den Konzentrationsverläufen der selben Mechanismen, welche mit den Reaktormodellen dieser Arbeit berechnet wurden, verglichen. Falls es bei diesem Vergleich zu größeren Abweichungen kommt, ist dies mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen Fehler in den Annahmen der verwendeten Reaktormodelle zurückzuführen. Des weiteren kann ein solches fehlerbehaftetes Reaktormodel, nicht für nachfolgende Vergleiche zwischen Experimentaldaten und

verschiedenen Mechanismen herangezogen werden. Beispielhaft werden in Abb.7 die Zuverlässigkeit des verwendeten Reaktormodelles anhand der Gegenüberstellung des berechneten Konzentrationsverlaufs von Wasserstoff mit dem Burke-Mechanismus und den publizierten Konzentrationsverlauf des dazugehörigen Experiment aus [59] verglichen.

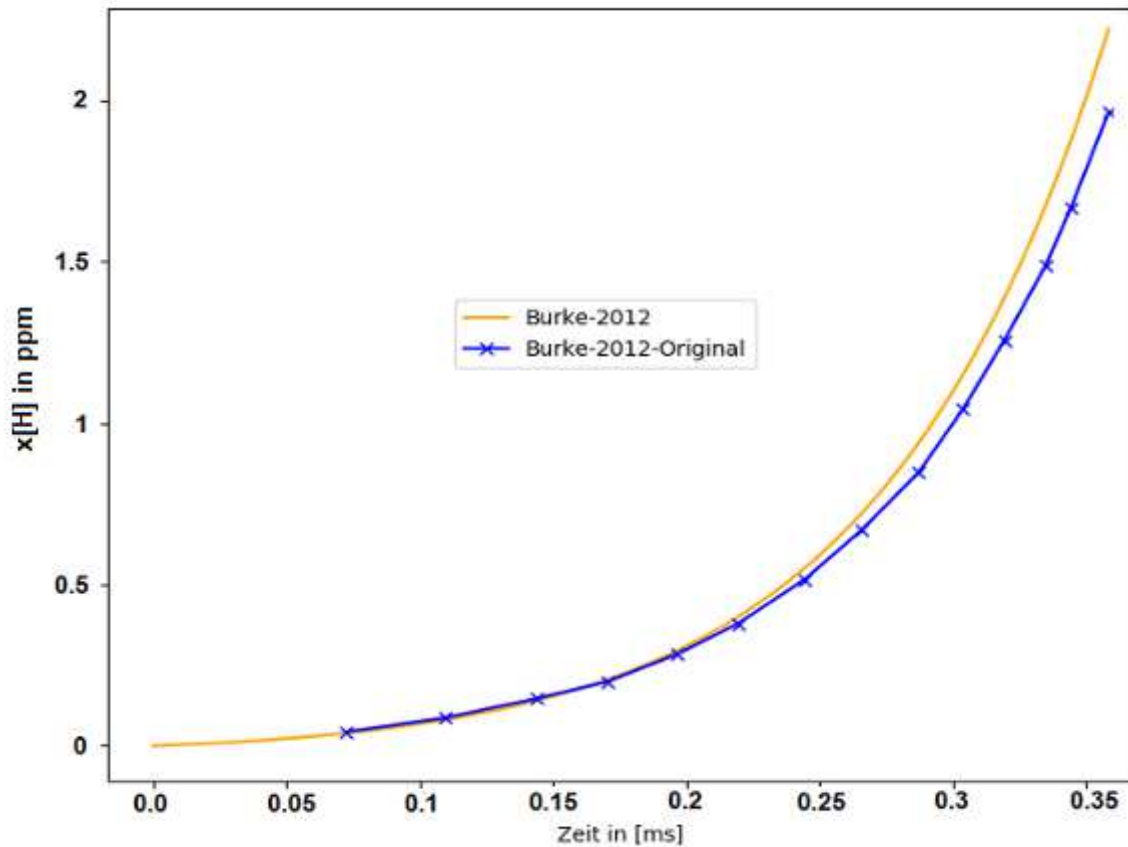


Abb.7 Gegenüberstellung der Konzentrationsverläufe berechnet mit dem Burke-Mechanismus [59] dieser Arbeit mit veröffentlichten Konzentrationsverläufen [59], zur Validierung des Reaktormodells. Mit durchschnittlichen relativen Fehler von 5%. H-Konzentrationsverlauf bei $T=1700\text{ K}$, $p=0,794$, $H_2/O_2/Ar=9900/1030/\text{Restbetrag}$ [ppm].

Die Ursache von Diskrepanzen zwischen den publizierten Konzentrationsverläufen und den in dieser Arbeit berechneten Konzentrationsverläufen kann folgende Ursachen haben:

- 1) Geringfügiger Fehler, wie zum Beispiel unkorrekte Einheiten-Angaben von publizierten Mechanismen.

- 2) Fehler bei einzelnen Elementarreaktionen publizierter Mechanismen.
- 3) Falsch verwendete Einheiten in einer der CHEMKIN-Dateien.
- 4) Ungeeignete Wahl von entsprechenden Modellannahmen für die Modellierung der Experimente.

Wie in Tab. 4.1 ersichtlich lag die durchschnittliche relative Abweichungen der Konzentrationsverläufe für alle verwendeten wissenschaftlichen Studien zwischen den simulierten Mechanismen und den publizierten Mechanismen bei maximal 39%.

Die relative Abweichung zwischen publizierten Konzentrationsverläufen und den Konzentrationsverläufen, welche mit den selben Mechanismen mit den Reaktormodellen dieser Arbeit berechnet wurden, wird in Gl. (4.20) beschrieben.

$$\Delta x_{\text{Reaktormodell}} = \frac{1}{n} \sum_1^n x_{\text{Reaktormodell},n} \quad (4.20)$$

$$x_{\text{Verlauf},n} = \frac{1}{N} \left(\frac{\sum_i^N x_{i-\text{Publiziert}} - x_{i-\text{Modell}}}{x_{i-\text{Publiziert}}} \right) \cdot 100 \quad (4.21)$$

Dabei sind $x_{i-\text{Publiziert}}$ und $x_{i-\text{Modell}}$ Datenpunkte der verwendeten Konzentrationsverläufe des publizierten Mechanismus und des Reaktormodelles dieser Arbeit. Die Durchschnittliche Abweichung $x_{\text{Verlauf},n}$ wurde dabei für die Anzahl N , der benützten Datenpunkte, der Konzentrationsverläufe berechnet. Dabei beschreibt $x_{\text{Verlauf},n}$ die durchschnittliche Abweichung des Konzentrationsverlaufs und $\Delta x_{\text{Reaktormodell}}$ die durchschnittliche Abweichung aller Konzentrationsverläufe n eines jeden der vier verwendeten wissenschaftlichen Arbeiten zur Validierung der vier Globalreaktionen. Größere Abweichungen würden auf ungünstig getroffene Annahmen im Reaktormodell schließen und müssten durch eine Anpassung dieser Annahmen optimiert werden.

Tab. 4.1 Übereinstimmung der Simulationen durch Vergleich mit identischen Mechanismen publizierter wissenschaftlicher Arbeiten.

Publizierte Wissenschaftliche Arbeit	T [K]	P [atm]	Reaktortyp	Verwendete Konzentrationsverläufe n	Durchschnittlicher rel. Fehler des Reaktormodells [%]
R1-Roth [35]	1910 - 2394	1,7 - 2,06	Stoßrohr	6	23
R2-Roth [48]	2335 - 3170	1,67 - 1,93	Stoßrohr	3	9
R3-Burke [59]: Masten [57]; Hong [86]	1398 - 2590	0,795 - 1,98	Stoßrohr	9	39
R4-Keipi [70]	1263 - 1823	1	PFR	6	28

5 Evaluierung der Reaktionsmechanismen

5.1 Auswertung des Mechanismenvergleichs

Bei allen Experimenten handelt es sich um Versuche zur Umsetzung von Gasen in Pfropfenströmungsreaktoren oder Stoßrohren. Zahlreiche Quellen wurden untersucht und die passenden Versuche, werden ausgewertet und mit den entsprechenden Mechanismen verglichen. Bevorzugt werden Experimente ausgewählt, welche sich möglichst genau mit den zur Verfügung stehenden Reaktoren in Cantera [9] simulieren ließen und zudem den thermodynamischen Vorgaben des Hochofens gerecht wurden. Größtenteils werden Validierungsversuche im Druckbereich von 1 - 10 bar und Temperaturen über 1000 K verwendet.

Die Konzentrationsverläufe wurden aus den verschiedenen Arbeiten mithilfe einer freien Software digitalisiert. In der anschließenden Simulation werden die berechneten Konzentrationswerte jener Mechanismen mit den Messwerten der Experimente verglichen, welche sich aus der Literaturrecherche am besten zur Simulation der Reaktion eigneten. Insgesamt wurden über 31 Mechanismen (Tab. 5.1) mit dem Ergebnis von über 30 Experimenten der vier Globalreaktionen verglichen. Der sich ergebende gesamte relative Fehler eines Mechanismus berechnet sich aus dem Durchschnitt der Summe der relativen Fehler jedes einzelnen Messpunktes.

$$\Delta x = \frac{1}{N} \left(\frac{\sum_i^N x_{iExp} - x_{iMech}}{x_{iExp}} \right) \cdot 100 \quad (5.1)$$

Tab. 5.1 Untersuchte Mechanismen mit Überblick über Reaktion- bzw. Speziesanzahl, vorgesehenen Temperatur und Druckbereich, sowie für Mechanismus vorgesehen Globalreaktion.

Nr	Mechanismus	Reaktionen	Spezies	Temperatur [K]	Druck [bar]	R1	R2	R3	R4
1	Roth [35]	25	17	1850 - 2500	1,8	X			
2	Dooley [26]	1583	263	1275 - 1935	2,7 - 9,2	X		X	
3	USC-II [87]	784	111	298 - 2625	1 - 66	X	X	X	
4	Konnov [28]	1200	130	950 - 2700	15,7	X			
5	GRI 3.0 [32]	325	53	k.A.	k.A.		X		
6	Roth [48]	6	8	1700 - 3500	1,8		X		
7	FFCM [60]	291	38	k.A.	k.A.		X	X	
8	Davis-2003 [45]	38	14	298 - 2625	1 - 66		X	X	
9	San Diego-2016 [41]	268	55	k.A.	k.A.		X	X	
10	Creck-2014 [89]	33	14	k.A.	k.A.		X	X	
11	Nagy Varga [18]	43	15	800 - 2300	0,1 - 65		X	X	
12	Aramco [90]	2716	490	k.A.	k.A.		X	X	
13	Yetter-1991 [85]	35	13	852 - 1138	1		X		
14	NUIG-NGM [38]	21	10	k.A.	k.A.			X	
15	Hong-2011 [31	10	950 - 3000	1			X	
16	Keromnes-2013 [39]	47	15	914 - 2220	1 - 70			X	
17	Li-2003 [47]	25	13	850 - 950	1,5 - 6			X	
18	O-Conaire-2004 [91]	19	11	298 - 2700	0,2 - 6			X	
19	Burke-2012 [59]	27	11	2898	1,98			X	

Nr	Mechanismus	Reaktionen	Spezies	Temperatur [K]	Druck [bar]	R1	R2	R3	R4
20	ELTE-2014 [58]	30	12	k.A.	k.A.			X	
21	Rasmussen- 2008 [92]	30	10	500 - 1100	50 - 100			X	
22	Sun-2007 [42]	32	11	k.A.	k.A.			X	
23	Starik-2009 [88]	47	12	k.A.	k.A.			X	
24	Masten-1990 [57]	23	11	1450 - 2152	0,3 - 2,5			X	
25	Zsely-2005 [25]	32	10	877 - 1465	7 - 40			X	
26	Appel-2000 [69]	544	102	k.A.	k.A.				X
27	Olsvik [67]	33	17	1473 - 1773	1				X
28	Keipi-2017 [70]	37	25	1070 - 1450	1				X
29	Ozalp-2013 [75]	37	25	1823	1				X
30	Davidson- 1992 [73]	38	20	1790 - 325	0,56 - 3,76				X
31**	Appel-10 bar [69]	21	9	900 - 1450	1 - 10				X
32**	Nikolau-2012 [93]	49	18	k.A.	k.A.	X	X	X	X

** Mechanismen werden später getrennt untersucht

*Temperatur-und Druckbereich der Experimente im Paper des Autors des jeweiligen Models.

5.1.1 Auswertung der Mechanismen für die Globalreaktionen

Im nun folgenden Bereich der Arbeit wird die Auswertung zur Performance der Mechanismen für die jeweiligen Globalreaktionen präsentiert.

Zunächst werden ausschließlich jene Mechanismen mit den Validierungsexperimenten verglichen, welche eigens für die entsprechende Globalreaktion entwickelt wurden.

In den Tabellen 5.3 bis 5.8 sind die Ergebnisse der einzelnen Validierungssimulationen mit Informationen zu den untersuchten Spezies-Konzentration, verwendetes Inert-Gas, Temperatur, Druck, Zusammensetzung des untersuchten Gasgemisches, sowie den sich ergebenden durchschnittlichen Fehler, welcher nach Gl. (5.1) berechnet wurde, aufgelistet. Im Anschluss an jede Tabelle wurden die jeweils zwei besten Mechanismen der jeweiligen Globalreaktion nochmals hervorgehoben.

5.2 Vergleich ausgewählter Reaktionsmechanismen

5.2.1. Validierung der Mechanismen zu Reaktion R1

Die experimentellen Daten für die Validierung von R1 wurden von Roth [35] in einem Shock Tube Reaktor durchgeführt und sind in Tab. 5.2 aufgelistet.

Tab. 5.2 Relativer Fehler der untersuchten Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [35] für R1.

Spezies	Ar [cm ⁻³]	T [K]	p [atm]	CH ₄ /O ₂ [ppm]	Roth-1985 [35]	Dooley-2010 [26]	USC-II-2007 [87]	Konnov-2008 [28]
H	7,66	1910	2,02	20/40	1,3	82,6	71,2	11,7
H	7,73	1928	2,06	50/2000	9,5	206,3	163,4	90,04
H	5,33	2300	1,7	5/200	23,2	8,1	6,9	3,4
H	7,15	2006	1,98	50/500	16,04	59,9	16,1	12,2
H	6,92	2080	1,98	10/400	50,1	37,5	17,2	0,72
H	5,61	2394	1,85	20/40	12,5	39,5	44,1	27,6
Durchschnittlicher relativer Fehler in %					18,8	72,3	53,2	24,3

Die Auswertung der sechs Experimente von Roth [35] ergab, dass die Mechanismen von Roth [35] mit einem relativen Fehler von ca. 20 Prozent und Konnov [28] mit einem relativen Fehler von ca. 25 Prozent, die besten Ergebnisse bzw. die geringste durchschnittliche Abweichung zeigten.

5.2.2 Validierung der Mechanismen zu Reaktion R2

Die verwendeten Messdaten stammen aus Versuchen von Roth [48] im Stoßwellenrohr bei Temperaturen zwischen 2335 und 3170 K und von Yetter [85] im PFR bei Temperaturen um 1040 K. Als Beispiel für eine Auswertung der Mechanismen ist der Konzentrationsverlauf von CO eines ausgewählten Experiments von Yetter [85] in Abb.8 und der sich daraus ergebende durchschnittliche Fehler der untersuchten Mechanismus in Abb.9 dargestellt.

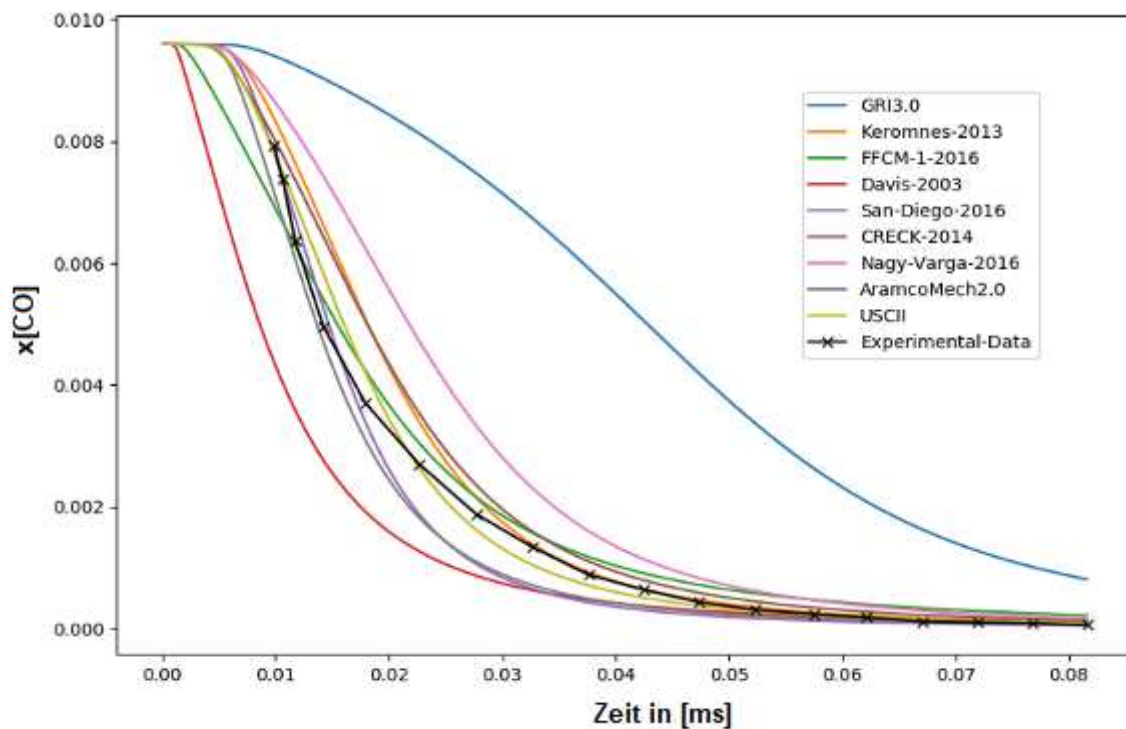


Abb.8 Vergleich des CO-Konzentrationsverlauf der Mechanismen mit Yetter-Experiment [85] für R2 bei $T=1039$ K, $p = 1\text{atm}$, $\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 9600/202000/2780$ ppm.

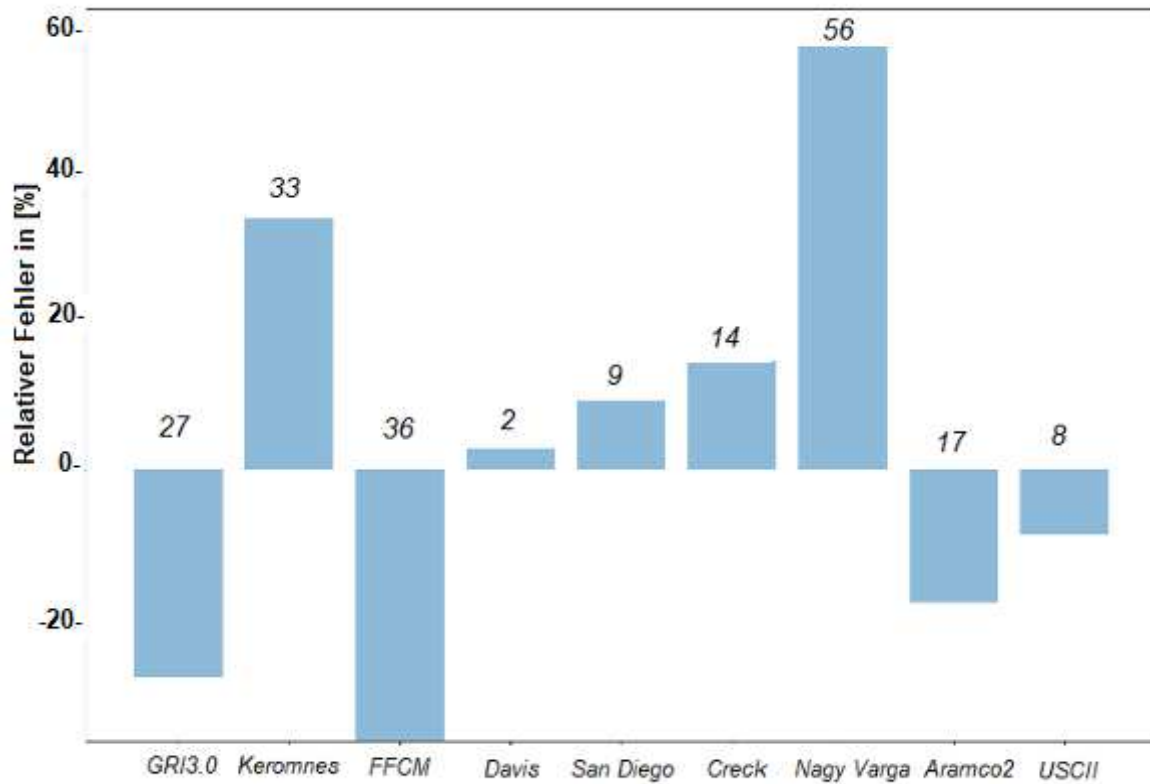


Abb.9 Relativer Fehler in % der Mechanismen im Vergleich zum Yetter-Experiment [85] bei 1039 K, $p=1\text{atm}$, $\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}=9900/201800/5250$ ppm für R2.

Tab. 5.3 Relativer Fehler der untersuchten Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [48] über 2335 K und [85] bei Temperaturen um 1040 K für R2.

Spezies	Ar [cm ⁻³]	T [K]	p [atm]	CO/O ₂ [ppm]	Davis [45]	Dooley [26]	Appel [69]
H	3,78	3165	1,66	1000/100	136,9	90,9	14,9
O	5,95	2335	1,93	10000/10000	17,7	46,3	50,2
O ohne H ₂ O	3,8	3170	1,67	1000/100	5,6	16,8	1,7
O mit H ₂ O	3,8	3170	1,67	1000/100	13,8	0,6	7,3
CO	-	1039	1	9600/202000/ 27800	1	36	36
CO	-	1041	1	9600/201900/ 10200	4,2	26,4	38,9
CO	-	1041	1	9600/198000/ 3000	4,6	14,6	41,1
CO	-	1044	1	9900/201800/ 5250	10,4	23,5	20,3
Durchschnittlicher Relativer Fehler in %					24,3	31,9	26,3

Die zwei Mechanismen mit dem geringsten durchschnittlichen Fehler für R2 sind die Mechanismen von Davis [45] und Appel [69] mit einen relativen Fehler von ca. 25 Prozent, welche anhand der insgesamt acht Experimente von [48] bei Temperaturen über 2335 K und [85] bei Temperaturen um 1040 K evaluiert wurden.

5.2.3 Validierung der Mechanismen zu Reaktion R3

Die Messdaten zur Validierung für R3 stammen aus den Arbeiten von Masten [57] und Hong [86] (siehe Tab. 5.4 und Tab. 5.5) und wurden im Stoßwellenrohr gemessen. Der Konzentrationsverlauf von OH und der sich ergebende Fehler ist in Abb.10 und Abb.11 für die durchgeführte Auswertung exemplarisch aufgeführt. Aus Übersichtsgründen ist nur ein Teil der ausgewerteten Konzentrationsverläufe bzw. Mechanismen in Abb.10 dargestellt.

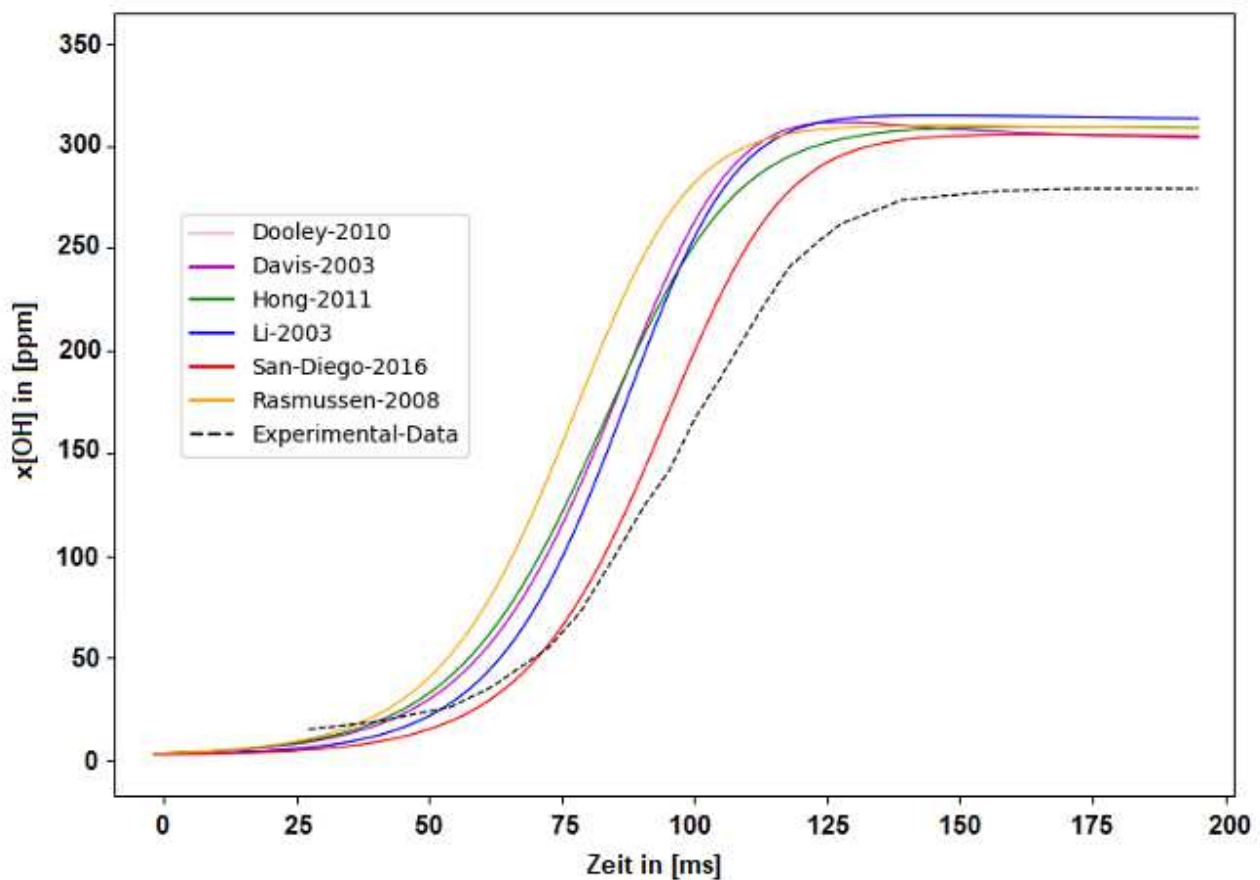


Abb.10 Vergleich des OH -Konzentrationsverlaufes einiger Mechanismen mit Masten [57] Experiment für R3 bei $T=1980\text{ K}$, $p=0,675\text{ atm}$, $H_2/O_2/Ar = 50000/4930/\text{Restbetrag [ppm]}$.

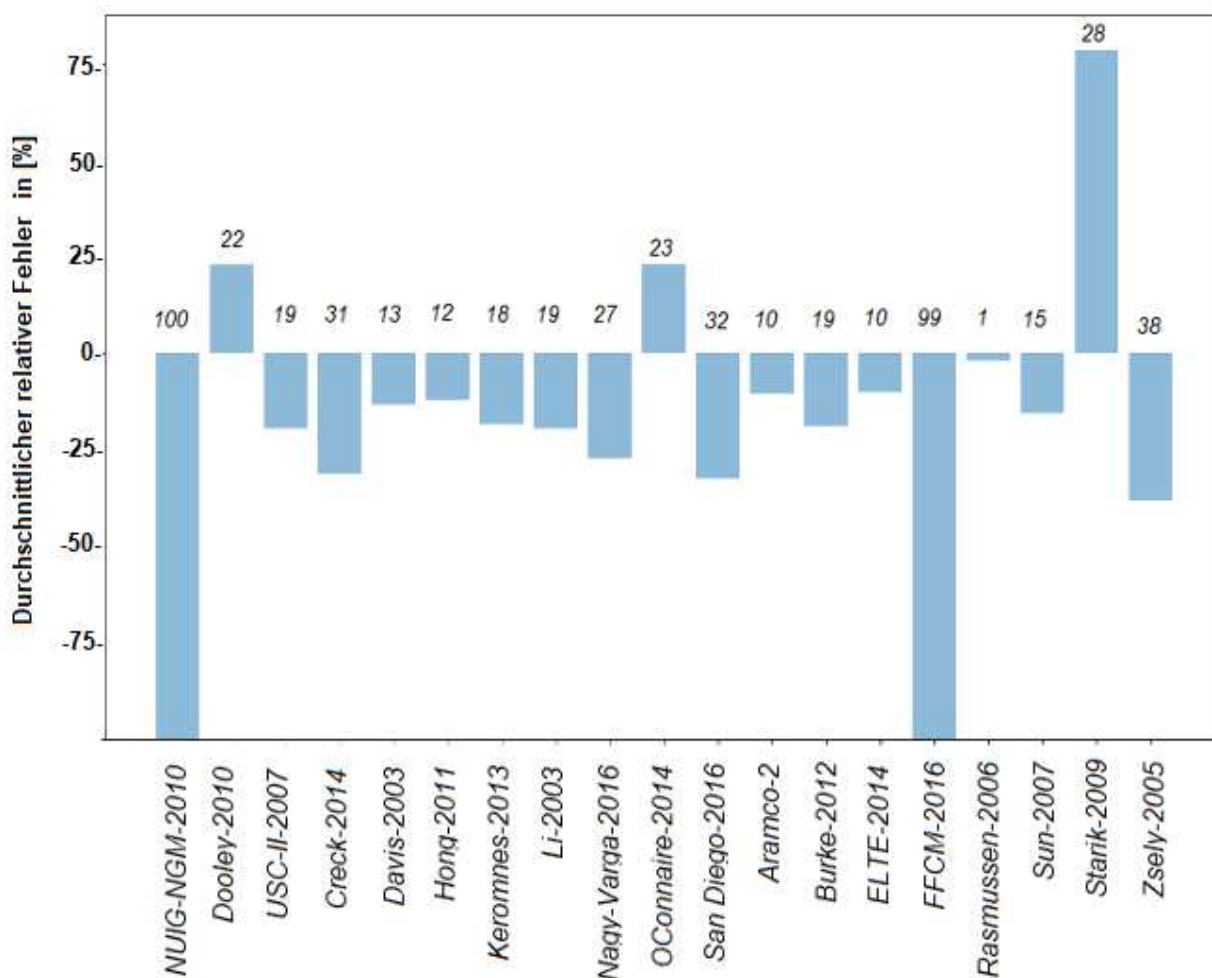


Abb.11 Durchschnittlicher relativer Fehler in % der Mechanismen bei der Berechnung Experiments des Masten [57] Experiments bei $T=1980$ K, $p=0,675$ atm, $H_2/O_2/Ar=5000/4930/Restbetrag$ für R3.

Tab. 5.4 Relativer Fehler der untersuchten Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [57] für R3.

Spezies	T [K]	P [atm]	$H_2/O_2/Ar$ [ppm]	Dooley [26]	San Diego [41]	Appel [69]
H	3165	0,79	9900/1030	13,9	24,9	17,1
OH	2898	1,98	1100/2080	2,4	13,2	12,9
OH	2590	1,08	4000/4000	89,7	64,3	68,5
OH	1980	0,68	50000/4930	19,3	32,4	13,2

Tab. 5.5 Relativer Fehler der untersuchten Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [86] für R3.

Spezies	T [K]	P [atm]	H ₂ /O ₂ /H ₂ O ₂ /Ar [ppm]	Dooley [26]	San Diego [41]	Appel [69]
H ₂ O	1398	1,91	620/310/2500	13,2	23,4	k.A.
OH	1398	1,91	620/310/2500	37,1	7,9	k.A.
H ₂ O	1472	1,83	9000/1000	44,1	44,5	44,2
H ₂ O	1100	1,95	29000/1000	69,2	50,6	28,1
OH	1880	1,74	13000/9900	12,3	15,9	24,4
Durchschnittlicher Relativer Fehler in %				33,5	30,8	29,8

Die zwei genauesten Mechanismen für R3 sind der San Diego [41] und Appel [69] Mechanismus mit einem relativen Fehler von ca. 30 Prozent durch die Evaluierung anhand der insgesamt neun Experimente von [57] und [86].

5.2.4 Validierung der Mechanismen zu Reaktion R4

Die Messdaten für die Untersuchung von Reaktion R4 stammen aus Shock-Tube Untersuchungen von Billaud [71] und Rodat [68] (siehe Tab. 5.6)

Tab. 5.6 Relativer Fehler der untersuchten Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [71] bei 1263 K und [68] bei 1823 K für R4.

Spezies	T [K]	P [atm]	CO/Ar [ppm]	Olsvik [67]	Keipi [48]/Ozalp [75]	Appel [69]
H ₂	1263	1	245000	29,9	32,5	77,7
CH ₄	1263	1	245000	1,2	1,1	26
C ₄ H ₆	1263	1	245000	89,9	80,4	91,3
C ₂ H ₆	1263	1	245000	30,1	9,6	75,6
H ₂	1823	1	1000000	69,4	68,9	76,7
C ₂ H ₂	1823	1	1000000	18,8	11,7	15,8
Durchschnittlicher Relativer Fehler in %				39,9	34,1	56,6

Die zwei besten Mechanismen für R4 sind der Keipi [48] mit einen durchschnittlichen relativen Fehler von ca. 35% und der Olsvik [67] Mechanismus, mit einen Fehler von ca. 40%. Die Evaluierung der Mechanismen wurde anhand von insgesamt sechs Experimenten von [71] und [68], bei Temperaturen über 1200K im Shock-Tube durchgeführt.

Zusammenfassend sind in Tab. 5.7 jeweils die drei besten Mechanismen der entsprechenden Globalreaktion aufgelistet. Die Tabelle zeigt mit einen maximalen relativen Fehler von ca. 30% für die jeweiligen besten Mechanismen jeder Globalreaktion gute Ergebnisse. Der San Diego [41]-, Konnov [28]- und Dooley [26]-Mechanismus erreichte bei der Evaluierung für zwei unterschiedliche Globalreaktionen gute Ergebnisse.

Tab. 5.7 Übersicht der geeignetsten Mechanismen für die jeweilige Globalreaktionen mit ihren durchschnittlichen relativen Fehler.

Reaktion	1. Platz	2. Platz	3. Platz
R1	Roth-1985 [35]: 18,7%	Konnov [28]: 24,3%	San Diego [41]: 45,9%
R2	Davis-2003 [45]: 24,3%	Appel [69]: 26,3%	Dooley-2010 [26]: 31,9%
R3	San Diego-2016 [41]: 30,8%	Dooley-2010 [26]: 33,5%	Li-2003 [47]: 33,5%
R4	Konnov-2008 [28]: 25,3%	Keipi-2017 [70]: 34%	Olsvik [67]: 39,9%

5.3 Mechanismen Auswertung für alle vier Globalreaktionen

Nachdem die besten Mechanismen für die jeweiligen Globalreaktionen bestimmt wurden, wird eine ganzheitliche Betrachtung durchgeführt. Dabei wird untersucht, welche Mechanismen sich für alle vier Globalreaktionen eignen. Von den Ursprünglichen 30 Mechanismen, eigneten sich acht zur Berechnung aller 30 Experimente. Der Grund für die hohe Ausfallrate der Mechanismen, liegt daran, dass in den ausgeschiedenen Modellen, Spezies fehlen, welche jedoch für die Modellierung der Experimente benötigt werden. Die besten fünf Mechanismen welche sich aus der Auswertung ergeben sind in Tab. 5.8 ersichtlich.

Tab. 5.8 Relativer Fehler der besten Mechanismen welche sich für die Simulation aller 4 Globalreaktionen eignen.

Performance/Nr.	Mechanismus	Durchschnittliche relative Abweichung in Prozent
1	San Diego [41]	42,6
2	Appel [65]	45
3	Aramco [90]	52,1
4	USCII [87]	56,6
5	Dooley [26]	58,3

Die Ergebnisse in Tab. 5.8 zeigen, dass der San Diego-Mechanismus [41] insgesamt die geringste Abweichung bei den durchgeführten Validierungsexperimenten aufweist. Aus diesem Grund wird er zur Validierung des globalen DualGrid-Mechanismus in den nachfolgenden Kapiteln herangezogen.

6 Validierung des globalen DualGrid-Mechanismus

6.1 Einführung in die Validierung des globalen Mechanismus

Ziel der Arbeit ist es im Anschluss an die durchgeführte Literaturrecherche, mit den dort gefundenen und bewerteten Mechanismen den globalen Mechanismus von Maier [5] (DualGrid-Mechanismus) welcher speziell für Hochofenbedingungen entwickelt wurde, zu überprüfen.

Der untersuchte globale Mechanismus wird zur Strömungssimulation in der Wirbelzone des Hochofen eingesetzt. Das Hochofenmodell verwendet einen „Dual-Grid“ Ansatz, welcher entsprechende Kopplungsterme in die Erhaltungsgleichungen durch entsprechende „Quellterme“ einfügt, um z.B. den Wärmetransport zwischen einer festen und gasförmigen Phase zu beschreiben. Durch die Einführung dieser Bindeglieder ist es möglich die Erhaltungsgleichungen sowohl für Festkörper, wie Koks als auch für Gase zu lösen. [5]

6.2 Untersuchte Bereiche im Hochofen

In den anschließenden Abschnitten werden Spezieskonzentrationen sowie Druck und Temperatur aus sechs unterschiedlichen Bereichen (Tab. 6.1) des Hochofens verwendet. Die Daten stammen aus Strömungssimulationen, welche den DualGrid-Mechanismus verwendeten. [94]

Tab. 6.1 Sechs untersuchten Bereiche im Hochofen.

Hochofenbereich	Temperatur [°C]	Druck [atm]
1-Einlass	1220	5,26
2-Windform	1300	4,8
3-Wirbelzone 1	1750	4,78
4-Wirbelzone 2	1630	4,87
5-Oberer Bereich	1721	4,6
6-Unterer Bereich	1717	4,74

6.3 Spezieskonzentration im Gleichgewicht

Es wurden die Konzentrationen der sieben Hauptspezies, H_2 , CO_2 , N_2 , CO , O_2 , H_2O , CH_4 , im Gleichgewichtszustand im Pfropfenströmungsreaktor (kinetisches Gleichgewicht - kGGW) mit den Konzentrationswerten, welche durch Cantera [9] ins thermodynamische Gleichgewicht (tGGW) gebracht wurden, verglichen. Der Vergleich zwischen kGGW (auch als Fließgleichgewicht - „steady state“ bezeichnet [11]) und tGGW dient dazu, mögliche Abweichungen der berechneten Konzentrationen zu finden. Derartige Diskrepanzen lassen sich unter anderem auf kinetische Limitierungen zurückführen. Bei einer Übereinstimmung der Konzentrationen kann davon ausgegangen werden, dass bei Reaktionen in der Wirbelzone des Hochofens ein tGGW vorliegt. Die Berechnung eines tGGW wird mittels vereinfachten Annahmen durchgeführt und ist damit schneller und einfacher zu berechnen als das kGGW. Mit der Bestätigung eines vorliegenden tGGW können zukünftige Berechnungen mit den erwähnten, vereinfachten Annahmen berechnet werden und es entfällt teilweise das Lösen aufwändigerer, nichtlinearer Differentialgleichungssysteme, welche für das kGGW nötig wären.

Die Gasmische aus Tab. 6.1 werden ins tGGW gebracht, während Druck und Enthalpie konstant gehalten werden. Zur Berechnung des Gleichgewichts wurde der Differentialgleichungslöser *vcs-Multiphase-equilibrium-solver* in Cantera [9] verwendet. Die Spezieskonzentrationen im kGGW der Pfropfenströmungsreaktor-Simulationen wurden durch den stationären Zustand der Konzentration bestimmt.

Bei Übereinstimmung der Konzentrationswerte zwischen dem thermodynamischen und kinetischen Gleichgewicht, würde dies auf eine Erreichung des tGGW im PFR schließen lassen. Bei Abweichen der Konzentrationen derselben Spezies im PFR lässt dies auf ein ausschließlich kGGW im Reaktor schließen, welches durch kinetische Vorgänge hervorgerufen wird.

Die Konzentrationen wurden dabei für alle sieben Hauptspezies, in den sechs Bereichen des Hochofens, mithilfe der im Vorfeld ermittelten fünf besten Mechanismen, berechnet.

Unabhängig vom Mechanismus kam es bei zwei von 42 möglichen Vergleichswerten (sieben Spezies in den sechs Bereichen) zu starken Abweichungen zwischen kGGW und tGGW.

Es wurde dabei die relative Abweichung zwischen der Spezieskonzentration des PFR im kGGW und der Spezieskonzentration im tGGW, mit den fünf Mechanismen aus Tab. 5.8 berechnet.

Die relative Abweichung, jener Spezies und Bereiche im Hochofen, welche den selbst festgelegten Grenzwert von 5% überschritten haben, sind für den San Diego Mechanismus [41], welcher für die Validierungsexperimente die besten Resultate lieferte, in Tab. 6.2 dargestellt. Die restlichen relativen Abweichungen, welche weit unterhalb eines Wertes von 0,01% lagen wurden mit „<0,01%“ in die Tabelle eingetragen.

Die relative Abweichung der Konzentrationswerte im kGGW relativ zu den Konzentrationswerten des Gases im tGGW wurden dabei, wie folgt berechnet:

$$\Delta x_{GGW} = \frac{x_{kin} - x_{thermodyn}}{x_{thermodyn}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

Zur Überprüfung der berechneten Konzentrationsangaben im tGGW, wurden die Werte des chemischen Potential von H_2 und H kontrolliert. Da das chemische Potential im tGGW, die lineare Summe der chemischen Potentiale der Einzelatome ist, muss der Wert des chemische Potential für H_2 doppelt so groß sein wie für H . Bei Erfüllung dieser Bedingung, wurde das Gas erfolgreich durch die Cantera Berechnungsroutine ins tGGW gebracht.

Das chemische Potential einer Spezies wird in Cantera [9] folgendermaßen berechnet:

$$\mu_k = \sum_m \lambda_k a_{km} \quad (6.2)$$

Wobei a_{km} die Anzahl der Atome m der Spezies k darstellt und λ_k das chemische Potential pro Atom einer Spezies darstellt.

Tab. 6.2 Relativer Fehler in Prozent der Spezieskonzentrationen zwischen dem kinetischen (kGGW) und thermodynamischen Gleichgewicht (tGGW), berechnet mit dem San Diego-Mechanismus [41].

Bereich	H_2	CO	CO_2	H_2O	O_2	CH_4	N_2
1-Einlass	0,3	0	<0,1	0	0	0	0
2-Windform	0	0	0	0	0	>1000	0
3-Wirbelzone 1	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,6	0,2	0
4-Wirbelzone 2	0	0	0	0	0	>1000	0
5-Oberer Bereich	0	0	0	0	0	0,02	0
6-Unterer Bereich	0	0	0	0	0,1	0	0

Die Ergebnisse aus Tab. 6.2 zeigen ausschließlich für CH_4 eine relevante Abweichung der Konzentrationswerte in den Bereichen: 2-Windform und 4-Wirbelzone 2. Jedoch sind diese Abweichungen aufgrund der vernachlässigbaren Konzentrationen von CH_4 (zwischen 10^{-9} und 10^{-15} mol/mol) nicht relevant.

Damit ergibt sich für alle Spezieskonzentrationen sämtlicher sechs Bereiche eine Übereinstimmung beim Vergleich der berechneten Werte im kGGW und tGGW. Daraus folgt, dass das kGGW für sämtliche untersuchten Fälle im tGGW liegt.

6.4 Auswertung der spezifischen Wärmekapazität

Anschließend wurde ein Vergleich der berechneten Wärmekapazität c_p des Gasgemisches im kGGW und tGGW, mit der Wärmekapazität des Gasgemisches des globalen Mechanismus von Maier [5] in allen sechs Bereichen des Hochofens durchgeführt. Der Temperatur- und Druckbereich der sechs untersuchten Bereiche erstreckte sich von 1220 - 1717°C und 4,6 – 5,26 bar. Ziel des Vergleichs der Wärmekapazität ist es, die

Abweichungen zwischen dem DualGrid-Mechanismus, welcher in CFD-Simulationen verwendet wird und den zuvor ausgewählten detaillierten Mechanismen zu untersuchen. Die Abweichung der Wärmekapazität des Gasgemisches mit der Zusammensetzung aus der Berechnung des DualGrid-Mechanismus [5] und den Werten des kGGW wurde mittels Gl. (6.3) berechnet.

$$\Delta c_{p-kin} = \frac{c_{p-kin} - c_{p-DualGrid}}{c_{p-kin}} \cdot 100 \quad (6.3)$$

Der relative Fehler zwischen den berechneten c_p -Werten des Gasgemisches im tGGW und dem c_p -Wert des Gasgemisches des globalen DualGrid-Mechanismus aus der CFD-Simulation, wurde mit Gl. (6.4) berechnet.

$$\Delta c_{p-thermodyn} = \frac{c_{p-thermodyn} - c_{p-DualGrid}}{c_{p-thermodyn}} \cdot 100 \quad (6.4)$$

Abweichungen von mehr als 0,5% werden als kritisch eingestuft. Die Auswertung des Vergleichs zeigt, dass der relative Fehler der berechneten c_p -Werte im kinetischen und thermodynamischen GGW, den Grenzwert für den Bereich 4-Wirbelzone 2 überschreitet (Bereich 2-Windform zweithöchste Abweichung). Interessanterweise gibt es kaum Unterschiede zwischen den verwendeten Mechanismen. Die Abweichung der Werte in allen anderen Bereichen der beiden Vergleichsfälle lagen unterhalb des festgelegten Grenzwert von 0,5%. Die relativen Abweichungen der berechneten c_p -Werte des San Diego Mechanismus [41] sind exemplarisch in Tab. 6.3 dargestellt.

Tab. 6.3 Relativer Fehler des c_p -Wertes des Gasgemisches des DualGrid-Mechanismus im Vergleich zum Gasgemisch im kinetischen (kGGW) und thermodynamischen Gleichgewicht (tGGW) in Prozent.

San Diego-Mechanismus [41]	kGGW [%]	tGGW [%]
1-Einlass	<0,01	0
2-Windform	0,17	0,17
3-Wirbelzone 1	0,02	0,02
4-Wirbelzone 2	0,6	0,6
5-Oberer Bereich	<0,01	<0,01
6-Unterer Bereich	<0,01	<0,01

Der Vergleich zeigt, dass es ausschließlich signifikante Unterschiede im Bereich 4-Wirbelzone 2, zwischen den berechneten c_p -Werten des globalen Mechanismus und den Werten im kGGW und tGGW gibt. Die Abweichungen im Bereich 2-Windform liegen unterhalb des zuvor festgelegten zulässigen Grenzwertes von 0,5%, sind dennoch im Vergleich zu den Ergebnissen in den restlichen Bereichen mit einem relativen Fehler von 0,17% groß. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse der Auswertung eine Übereinstimmung zwischen den c_p -Werten, des Gasgemisches im kGGW und tGGW. Im folgenden Abschnitt werden die Ursache für die Abweichung der Wärmekapazität in den zwei Bereichen erörtert.

6.4.1 Radikal-Einfluss auf die spezifische Wärmekapazität

Um die Ursache für die Diskrepanz der c_p -Werte bzw. Gaszusammensetzung zwischen dem globalen Mechanismus der CFD-Simulation und den Werten im Gleichgewicht in den Bereichen der 2-Windform und 4-Wirbelzone 2 zu finden, wird der Einfluss der sieben Hauptspezies und der Radikale auf die spezifische Wärmekapazität untersucht. Vor der Untersuchung der Werte lag die Vermutung nahe, dass die Abweichung von den vorkommenden Radikalen und deren generellen höheren spezifischen Wärmekapazität stammt (siehe Tab. 6.4). Die Aufschlüsselung der Spezieskonzentration der verschiedenen Gasgemische zeigte jedoch, dass der Einfluss der Radikale auf den c_p -Wert von

geringfügiger bzw. vernachlässigbarer Bedeutung ist. Die Ergebnisse der Berechnung aller fünf zuvor gewählten Mechanismen stimmen für diesen Vergleich mit hoher Genauigkeit überein. Zur besseren Übersicht sind aus diesem Grund nur die Ergebnisse des San Diego Mechanismus angeführt.

Um Rückschlüsse auf die Ursache der Abweichungen zwischen den berechneten Wärmekapazitäten zu erlangen, wird eine Auswertung der Spezieskonzentration des Gasmisches im kGGW und tGGW durchgeführt. Zunächst werden die Massenanteil Y_i jeder vorkommenden Spezies in den kritischen Bereichen 2-Windform und 4-Wirbelzone 2 im chemischen Gleichgewicht für jeden der fünf Mechanismen berechnet. Anschließend werden die c_p -Werte der Spezies für den herrschenden Druck und Temperatur ausgewertet. Der c_p -Wert der sieben Hauptspezies und aller Radikale wird anschließend mit Gl. (6.5) und Gl. (6.6) berechnet.

Tab. 6.4 Auflistung der spezifischen Wärmekapazität einiger Hauptspezies und Radikale bei Temperatur und Druck im Bereich der 2- Windform ($T=1298^\circ\text{C}$, $p=4,8\text{ atm}$).

Hauptspezies	Spezifische Wärmekapazität in J/kg/K
CO	1264
CO ₂	1335
N ₂	1250
O ₂	1149
Radikale	
H	20932
OH	2306
OH ₃	4995
C ₂ H ₄	3706
CH ₂	3577

$$c_{p\text{Haupt}} = \sum_i Y_{i\text{Haupt}} \cdot c_{pi\text{Haupt}} \quad (6.5)$$

$$c_{p\text{Radikale}} = \sum_i Y_{i\text{Radikale}} \cdot c_{pi\text{Radikale}} \quad (6.6)$$

Der Anteil der Hauptspezies und Radikale am Gesamten c_p -Wert wurde mit Gl. (6.8) und Gl. (6.9) berechnet.

$$c_{pGesamt} = c_{pHauptspezies} + c_{pRadikale} \quad (6.7)$$

$$x_{Haupt} = \frac{c_{pHaupt}}{c_{pGesamt}} \cdot 100 \quad (6.8)$$

$$x_{Radikale} = \frac{c_{pRadikale}}{c_{pGesamt}} \cdot 100 \quad (6.9)$$

In Tab. 6.5 ist der Anteil der Hauptspezies und Radikale am Gesamten c_p -Wert für die kritischen Bereiche im Hochofen ersichtlich. Ursprünglich wurde ein hoher Anteil der Wärmekapazitäten der Radikalspezies am Gesamt c_p -Wert erwartet, welcher die abweichenden Werte zwischen CFD-Simulation und Gleichgewicht erklären würde. Wie in Tab. 6.5 ersichtlich ist der Anteil der Radikale am c_p -Wert mit unter 0,1% am gesamten c_p -Wert minimal. Es zeigte sich, dass die sieben Hauptspezies für den größten Anteil am c_p -Wert der Gasgemische verantwortlich sind. Der Vergleich der spezifischen Wärmekapazität zwischen Hauptspezies und Radikalen wurde mit den fünf besten Mechanismen zur Beschreibung der Reaktionen im Hochofen durchgeführt, da die Ergebnisse aller verwendeten Mechanismen übereinstimmten wurde der besseren Übersicht halber nur die Auswertung des San Diego Mechanismus in Tab. 6.5 aufgeführt. Aufgrund der Übereinstimmung der c_p -Werte zwischen tGGW und kGGW, werden nachfolgend die Ergebnisse des kGGW aufgeführt.

Tab. 6.5 c_p -Werte im kGGW in J/kg/K und prozentualer Anteil der Hauptspezies und Radikale am Gesamt c_p -Wert berechnet mit dem San Diego Mechanismus [41].

San Diego-Mech [41]	kGGW-2-Windform	kGGW-4-Wirbelzone 2
c_p -Hauptspezies	1342,7	1309,8
c_p -Radikale	<0,01	1,2
c_p -Gesamt	1342,7	1311
% c_p -Hauptspezies	99,99	99,91
% c_p -Radikale	<0,01	0,09

6.4.2 Temperaturverlauf im chemischen Gleichgewicht

Aufgrund der sich ergebenden Abweichung des c_p -Wertes zwischen dem Gasgemisch im kGGW bzw. tGGW und dem Gasgemisch des DualGrid-Mechanismus in Tab. 6.3 werden die Korrelation zwischen dem c_p -Wert und der Temperatur überprüft.

Bei der Gegenüberstellung der c_p -Werte in Tab. 6.3 kam es im Bereich 2-Windform mit 0,17% und 4-Wirbelzone 2 mit 0,6% zu relativ großen Abweichungen. Gleichzeitig treten in diesen Bereichen die einzigen Temperaturabweichungen, mit $\Delta T=3$ K im Bereich 2-Windform und $\Delta T=105$ K im Bereich 4-Wirbelzone-2, im kGGW und tGGW, gegenüber den Berechnungen des DualGrid-Mechanismus [5] auf.

Aus diesem Grund wurde zur Kontrolle des c_p -Wertes, bei der Berechnung von 4-Wirbelzone 2 mit dem DualGrid-Mechanismus, die höhere Temperatur von 2011,5 K anstatt der ursprünglichen 1906 K, welche zuvor bei der Berechnung des kGGW ermittelt wurde, verwendet. Der neu berechnete c_p -Wert für den Bereich 4-Wirbelzone 2, stimmte daraufhin mit 1319 J/kg/K, mit dem c_p -Wert des Gasgemisches im kinetischen Gleichgewichts überein.

Damit bestätigt sich die Annahme, dass der Grund für die vorherige Abweichung der c_p -Werte in den Bereichen 2-Windform und 4-Wirbelzone 2 ausschließlich von den höheren Temperaturen der Gasgemische im kGGW und tGGW stammen.

Die Ursache der erfolgten Temperaturänderung zeigt sich durch die Auswertung der Gibbs-Energie in allen Bereichen bevor $g(t_1)$ und nachdem $g(t_2)$ die Gasgemische ins tGGW gebracht werden. Die Auswertung zeigt eine relative Änderung der Gibbs-Energie Δg in den Bereichen 4-Wirbelzone 2 von 6,2% und Bereich 2-Windform von 0,11%. In den restlichen Bereichen liegt die eine Änderung der Gibbs-Energie bei $<0,07\%$ und folglich bleibt in jenen Bereichen die Temperatur konstant. Aufgrund dieses Nicht-Gleichgewichtszustandes im Bereich 4-Wirbelzone 2 und 2-Windform, lässt sich durch Gl. (2.24) damit, bei konstanter Enthalpie H , die Temperaturänderung, aufgrund der Minimierung der Gibbs-Energie erklären.

$$\Delta g = \frac{|g(t_1) - g(t_2)|}{g(t_1)} \cdot 100 \quad (6.10)$$

Aus der Auswertung von Δg folgt, dass die Gasgemische des DualGrid-Mechanismus in allen Bereichen, bis auf 4-Wirbelzone 2 und 2-tuyere (geringe Abweichung) im tGGW liegen.

6.4.3 Wärmekapazitätsuntersuchung neuer Mechanismen

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wurde ein neuer Reaktionsmechanismus von Chen/Nikolau [93] gefunden, welcher speziell für Reaktionen im Hochofen entwickelt wurde. Zudem wurde bemerkt, dass der Mechanismus von Appel [69] in doppelter Ausführung, nämlich für Hochdruck- und Normaldruck-Bedingungen für zehn und ein bar vorhanden ist. Da der Vergleich und die Auswertung der Ergebnisse der restlichen Mechanismen zu diesem Zeitpunkt bereits abgeschlossen war, werden mit dem Chen/Nikolau Mechanismus und beiden Versionen des Appel-Mechanismus [69], ausschließlich Wärmekapazitäten von den Strömungssimulationen, mit denen im kGGW und tGGW, verglichen.

Die Ergebnisse der Auswertung zeigten, dass die Abweichungen zwischen dem berechneten c_p - Wert der Strömungssimulation mit den Werten der beiden Gleichgewichte das selbe Verhalten zeigen, wie der zuvor durchgeführte Vergleich mit den restlichen Mechanismen. Der relative Fehler aller drei Mechanismen (Appel 1 und 10 bar [69], Chen/Nikolau [93]) in den unterschiedlichen Bereichen, war gleich groß. Des weiteren waren die berechneten Wärmekapazitäten gleich wie die zuvor berechneten Wärmekapazitäten der anderen Mechanismen und dem DualGrid-Mechanismus.

6.5 Spezies-Konzentration des globalen Mechanismus

Abschließend wird die Berechnung der Spezies-Konzentration des globalen Mechanismus der Strömungssimulation mit den berechneten Konzentrationen im kGGW und tGGW verglichen. Dabei werden für die Berechnung wie bisher, die genauesten der gefundenen Mechanismen (Tab. 5.8) herangezogen, um eine möglichst zuverlässige Aussage über die

Qualität des DualGrid-Mechanismus zu erhalten. Wie bei den bisherigen Auflistungen von Ergebnissen, werden zur Wahrung der Übersicht, ausschließlich Auswertung des San Diego Mechanismus gezeigt. Zum Einen, da der San-Diego-Mechanismus [41] die genauesten Ergebnisse für die gefundenen Validierungsexperimente lieferte (Tab. 5.8) und zum Anderen, da die Ergebnisse der fünf genauesten Mechanismen praktisch ident sind. Als selbstgewählter Grenzwert für die zulässige Abweichung, wurde ein relativer Fehler von bis zu 20% als sehr gut und ein Fehler von 20 bis 40% als noch akzeptabel festgelegt. Die Abweichung der berechneten Konzentrationen zwischen dem globalen Mechanismus und den Werten im tGGW wurden dabei nach Gl. (6.11) und Gl.(6.12) berechnet und sind in Tab. 6.6 dargestellt.

$$\Delta X_{kin} = \frac{X_{kin} - X_{DualGrid}}{X_{kin}} \cdot 100 \quad (6.11)$$

$$\Delta X_{thermodyn} = \frac{X_{thermodyn} - X_{DualGrid}}{X_{thermodyn}} \cdot 100 \quad (6.12)$$

Da die Spezies-Konzentrationsberechnung im tGGW und kGGW, bis auf Unterschiede in der CH_4 -Konzentration im Bereich der 2-Windform und 4-Wirbelzone 2, praktisch ident sind (Tab. 6.2), kommt es beim Vergleich der Spezieskonzentrationen zwischen beiden Gleichgewichten (tGGW, kGGW) und dem DualGrid-Mechanismus zu ähnlichen Ergebnissen. Aufgrund der praktisch identischen Ergebnisse werden, erneut ausschließlich die Ergebnisse der Gegenüberstellung des tGGW mit dem DualGrid-Mechanismus gezeigt. Bei der Auswertung der berechneter Spezieskonzentrationen sollten sich die Ergebnisse mindestens im ppm-Bereich ($X=10^{-6}$) bewegen. Die Auswertung der berechneten Konzentrationswerte im tGGW und kGGW lieferte mehrere Konzentrationswerte im Größenbereich zwischen 10^{-10} bis 10^{-15} , ppm, welche sich vermutlich aufgrund der Numerik ergeben, aber nicht relevant sind. Diese vernachlässigbaren Werte sorgen in der Berechnung nach Gl. (6.11) und Gl. (6.12) für große relativen Fehler. Deshalb müssen die berechneten Konzentrationswerte für die Bewertung berücksichtigt werden und Spezies welche den ppm-Bereich unterschreiten, werden vernachlässigt.

Um eine verlässliche Aussage der Ergebnisse zu treffen, wurden die Ergebnisse welche

mit zu geringen Konzentrationswerten (< 1 ppm) berechnet wurden, vernachlässigt und mit einem „-“ in die Tabelle eingetragen. Das Ergebnis dieser der Auswertung wurde in Tab. 6.6 aufgeführt.

Tab. 6.6 Relative Abweichung in Prozent zwischen dem globalen Mechanismus und den Spezieskonzentrationen im tGGW. Ergebnisse die auf vernachlässigbaren Konzentrationen unterhalb des ppm-Bereichs beruhen wurden mit „-“ vermerkt.

Bereich	H_2	CO	H_2O	CO_2	O_2	CH_4	N_2
1-Einlass	-	0	0	0	0	0	0
2-Windform	-117	12	13	-3,6	-	-	0
3-Wirbelzone 1	-8,5	0,2	51	-6,8	-	-	0
4-Wirbelzone 2	-3228	-4035	14	9,2	-5,2	-	0,4
5-Oberer Bereich	1,4	0	-440	28	-	-	0
6-Unterer Bereich	1,1	0	-1058	35	-	-	0

Die Ergebnisse von Tab. 6.6 zeigen für den ersten Bereich 1-Einlass eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten des globalen DualGrid-Mechanismus und dem tGGW. In den Bereichen 2 bis 6 kommt es zu bedeutenden Abweichungen. Der größte relative Fehler tritt im Bereich 4-Wirbelzone 2 auf, dies ist jedoch, wie bereits in Kapitel 6.4.2 erwähnt, auf den Nicht-Gleichgewichtszustand des Gasmisches in diesen Bereich, des DualGrid-Mechanismus zurückzuführen.

In den Bereichen 2-Windform und 3-Wirbelzone 1 kommt es zu einer höheren Konzentration von H_2 und CO_2 , sowie einer leicht geringeren Konzentration von CO und H_2O als im DualGrid-Mechanismus. Dies kann auf eine ungeeignete Wahl der Arrhenius-Parameter und/oder Reaktionsordnung für Hin- und Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion hindeuten, welche bei Temperaturänderung zu falschen Gleichgewichtskonzentrationen führen kann. Dadurch kommt es in den Bereichen 2-Windform und 3-Wirbelzone 1 zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung H_2 und CO_2 (siehe Wassergas-Shift-Reaktion). Zudem sei hier nochmals erwähnt, dass das Gasmisch im Bereich 2-Windform des DualGrid-Mechanismus in geringen Maßen vom

tGGW abweicht.

Die Abweichung in den Bereichen 5-Oberer Bereich und 6-Unterer Bereich, kann ebenso auf eine ungeeignete Wahl der Arrhenius-Parameter und/oder Reaktionsordnung [11] für die Wassergas-Shift-Reaktionen zurückgeführt werden. Es kommt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung H_2O . Der Grund für die Abweichung der Reaktionsordnung kann daran liegen, dass für globale Mechanismen im Vergleich zu detaillierten Mechanismen abweichende Werte für Reaktionsordnungen verwendet werden, um partialdruckabhängige Effekte im Gleichgewicht zu berücksichtigen. Unterschiedliche Werte für Reaktionsordnungen können das Gleichgewicht Gl. (2.22) und damit die Spezieskonzentration beeinflussen. [11]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der globale Mechanismus sehr gute Ergebnisse für den Bereich 1-Einlass liefert. Es kommt zu Abweichungen der Konzentrationen in den restlichen Bereichen, welche auf ungünstig gewählte Werte für die Reaktionsparameter der Wassergas-Shift-Reaktionen schließen lassen.

Für die Auswertung in Tab. 6.7 wurde zur weiteren Bewertung des globalen Mechanismus, jeder Molanteil einer Spezies, dessen relativer Fehler im akzeptablen Bereich (<20%) liegt, zusammengezählt. Damit wurde jener Anteil des Gasgemisches, des globalen DualGrid-Mechanismus ermittelt, welcher nur in geringen Maßen von den Konzentrationswerten des San Diego Mechanismus [41] abweicht in Tab. 6.7 dargestellt.

Tab. 6.7 Anteil der berechneter Spezieskonzentrationen des globalen DualGrid-Mechanismus, mit relativen Abweichung unter 20 Prozent, im Vergleich zu den berechneten Konzentrationswerten des San Diego Mechanismus.

Bereich	Korrekt berechneter Anteil der Spezieskonzentration am Gemisch durch den DualGrid-Mechanismus in %.
1-Einlass	99,99
2-Windform	99,28
3-Wirbelzone 1	99,81
4-Wirbelzone 2	99,86
5-Oberer Bereich	99,99
6-Unterer Bereich	99,99

Aus Tab. 6.7 ist ersichtlich, dass der globale Mechanismus, mehr als 99% der Spezieskonzentrationen mit hoher Genauigkeit vorhersagt, trotz bedeutenden Abweichungen von ein bis zwei Spezies in den Bereichen zwei bis sechs. Der Grund für die hohe Genauigkeit des DualGrid-Mechanismus trotz der auftretenden Abweichungen in Tab. 6.6 liegt an der geringen Konzentrationsanteilen der falsch berechneten Spezies im Gasgemisch.

7 Ausblick und Fazit

Nach einer durchgeführten Literaturrecherche zu Reaktionsmechanismen für den Hochofenprozess, wurden in dieser Arbeit zahlreiche Mechanismen zur Berechnung vier unterschiedlicher Reaktionssysteme ausgewertet und miteinander verglichen. Aus den über 30 gefundenen Mechanismen wurden jeweils die besten Modelle für jede der vier Globalreaktionen bestimmt. In Tab. 5.7 ist ersichtlich, dass für die Globalreaktion R1 der Mechanismus von Roth [35], für R2 der Mechanismus von Davis [20], für R3 der San-Diego Mechanismus [41] und für R4 der Konnov Mechanismus [28] die besten Ergebnisse lieferten. Im Anschluss wurden jeweils die drei besten Mechanismen, jeder Globalreaktion (R1, R2, R3, R4) zur Berechnung aller vier Globalreaktionen ausgewertet, um die in Summe besten Mechanismen zur Berechnung zu finden. Diese Mechanismen wurden für die Validierung des globalen DualGrid-Mechanismus [5], welcher zur Berechnung der auftretenden Reaktionen im Hochofen herangezogen wird, verwendet.

Eine Evaluierung der Mechanismen anhand von experimentellen Daten aus der Literatur zeigte, dass zur Berechnung der stattfindenden Reaktionen im Hochofen, die Mechanismen von San-Diego [41], Appel (1 bar) [69] und Aramco [62] die besten Ergebnisse liefern (siehe Tab. 5.8). Daraufhin wurden die Mechanismen aus Tab. 5.8 verwendet, um mit ihnen die Ergebnisse eines globalen Mechanismus zu validieren. Die Gegenüberstellung der Berechnung, der spezifischen Wärmekapazität, durch den San-Diego Mechanismus [41] mit den DualGrid-Mechanismus [5], zeigte erwähnenswerte Abweichungen in zwei der sechs Bereiche mit 0,17% und 0,6%. Der Grund für diese Abweichungen, lag am Nicht-Gleichgewichtszustand des Gasgemisches im Bereich 4-Wirbelzone 2 des DualGrid-Mechanismus. Die Auswertung der Gleichgewichtskonzentrationen von sieben Hauptspezies in sechs Bereichen des Hochofens zeigte interessante Ergebnisse. Der globale Mechanismus berechnete in jedem der sechs Bereiche über 99% des Molanteils korrekt. Die Auswertung zeigte, jedoch auftretende Abweichungen für die Spezies der Wassergas-Shift-Reaktion in vier Bereichen. Um eine weitere Steigerung der Genauigkeit des DualGrid-Mechanismus zu erreichen, müssen Optimierungen der Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnung [11] für

die Wassergas-Shift-Reaktion durchgeführt werden. Die Adaptierung der Reaktionsparameter für die Hin- und Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion könnte die Ergebnisse des DualGrid-Mechanismus noch weiter verbessern. Die Vorgehensweise ist dabei vom gewählten Optimierungsverfahren wie z.B. dem *Simplex-Algorithmus* [95] oder *Differential Evolution-Algorithmus* [96] abhängig. Die grundlegende Idee eines Optimierungsverfahrens für z.B. die Optimierung der Reaktionsparameter einer Reaktion, liegt in der iterativen Minimierung des Fehlers, welcher sich aus der Differenz, zwischen dem oft angenommenen Startwert und dem gemessenen oder richtigen Wert der gesuchten Parameter ergibt [97].

Zusammenfassend zeigt die Validierung des globalen DualGrid-Mechanismus anhand des Vergleichs mit detaillierten Mechanismen sehr gute Ergebnisse, welche mit den zur Verfügung stehenden Optimierungsverfahren nochmals verbessert werden können. Damit bietet der DualGrid-Mechanismus eine gute Möglichkeit, die Reaktionsabläufe, welche im Hochofen stattfinden, zu simulieren.

Liste der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
A	Präexponentieller Faktor	$\left[\left(\frac{L}{mol} \right)^{(n-1)} \frac{1}{s} \right]$
c_i	Stoffkonzentration	mol/L
c_p	Spezifische Wärmekapazität	J/kg/K
e	Eulersche Zahl	$\sim 2,718$
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
G	Gibbs-Energie	J
ΔG	Freie Enthalpie	J
ΔG^0	Freie Standardenthalpie	J
H	Enthalpie	J
h	Spezifische Enthalpie	J/kg
h_p	Plank-Konstante	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J/mol
k	Geschwindigkeitskonstante	$\left[\left(\frac{L}{mol} \right)^{(n-1)} \frac{1}{s} \right]$
K	Gleichgewichtskonstante	-
M	Molare Masse	kg/kmol
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	pa
p_i	Partialdruck	pa
Q	Wärme	J
q	Spezifische Wärme	J/kg
R	Universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ J/K/mol}$
S	Entropie	J
s	Spezifische Entropie	J/kg
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U	Innere Energie	J
u	Spezifische Innere Energie	J/kg
V	Volumen	m^3
ν	Frequenz eines Photons	1/s
ν_R	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
ρ	Dichte	kg/ m^3
Y_i	Massenanteil	-
$[x]$	Konzentration der Spezies X	-

Operatoren

Formelzeichen

$$\frac{dX}{di}$$

Beschreibung

vollständiges Differential

$$\frac{\partial}{\partial i}$$

partiell Differential

$$\sum_i x_i$$

Summe

$$\Delta$$

Differenz

Abkürzungen

k.A.

keine Angaben

x -y

von x bis y

Quellenverzeichnis

- [1] Hegemann K, Gruder R; Roheisenerzeugung, Hütten- und Gasreinigungsanlagen; Springer Fachmedien Wiesbaden; 2019.
- [2] Eurostat 2017; Greenhouse gas emission statistics - emission inventories; http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Greenhouse_gas_emission_statistics; Zugriff am 04.04.2018.
- [3] Arens M; Worrell E; Eichhammer W; Hasanbeigi A; Zhang Q; Pathways to a low-carbon iron and steel industry in the mediumterm-the case of Germany; Journal of Cleaner Production, 163, 84 - 98; 2015.
- [4] Fishedick M; Marzinkowski J; Winzer P; Weigel M; Technoeconomic evaluation of innovative steel production technologies. Journal of Cleaner Production 84; 563 - 580; 2014.
- [5] Maier C; Numerical modeling of blast furnace process-Injection of auxiliary reducing agents into the raceway; Dissertation; Technische Universität Wien; Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften; 2015.
- [6] Tappeiner T; Optimierte Verwertung von Exportgasen aus der metallurgischen Industrie zur Verminderung von CO₂-Emissionen; Technischer Bericht; Smart Energies Nr: 7; Blue Global Report; Österreichische Klima und Energiefond; 2013.
- [7] Can Y; Maßnahmen zur Dekarbonisierung des Hochofenprozesses durch Einsatz von Wasserstoff; Dissertation; Technische Universität Clausthal; Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau; 2018.
- [8] Hiebl B; Thermodynamisches Bilanzmodell für den Hochofen zur Optimierung und Analyse der Betriebsweise; Diplomarbeit; Technische Universität Graz; Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; 2011.
- [9] David G, Raymond L; Speth H; Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics and transport processes. 2018.
- [10] Latschka H; Kazmaier U; Chemie für Biologen; Springer Berlin Heidelberg; 4.Auflage; 2016.
- [11] Upadhyay S; Chemical Kinetics and Reaction Dynamics. Technology Institute Kanpur;

Department of Chemistry; Springer Verlag; 2006.

[12] Mortimer E; Müller E; Das Basiswissen der Chemie; Thieme Verlag, 13. Auflage; 2019.

[13] Johannes S; Gibbs-Energie-Veranschaulichung;
<https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Gibbs-Energie-Veranschaulichung.svg>;

Zugegriffen am: 01.06.2019

[14] Holger F; Grundreaktionen der organischen Chemie; Veröffentlichtes Skript; Freie Universität Berlin; 2003.

[15] Pilling M; Seaking P; Reaction Kinetics; Oxford Science Publications; 1996.

[16] Seilnacht T; <https://www.seilnacht.com/Lexikon/aktivi.html>; Zugegriffen am: 01.09.19

[17] Gupta A; Development of Detailed, Reduced and Skeletal Kinetic Mechanisms for Hydrocarbon Oxidation at Low and Intermediate Temperatures; Dissertation; Drexel University; Department of Mechanical engineering and Mechnics; 2011.

[18] Nagy T; Turanyi T; Reduction of kinetic reaction mechansims 1; Veröffentlichtes Skript; Hungarian Academy of Science; 2016.

[19] Maier H; Standardreaktionsenthalpie für die Verbrennung von Methan und diversen Erdölprodukten; Veröffentlichtes Skript; Vorlesung: Erdölverarbeitung; Ludwigs Maximilian Universität München; 2006.

[20] Lide D; Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press; 90. Auflage; 5 - 70; Florida 2010.

[21] Jander G; Spandau H; Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Springer Verlag; Berlin/Heidelberg; 1987.

[22] Zhu N; Zhang K; A thermodynamic study of carbon deposition tendency during CH₄ reforming processes. In Proceeding of CHEMCA 2000; Institution of Engineering of Australia; 2000.

[23] Westbrook C K; Dryer F; Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels on flames; Combustion Science and Technology; Vol 27; 31 - 43; 1981.

[24] Dagaut P; Cathonnet M; The ignition and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling; Progress in energy and combustion science 32; 48 - 92;

2006.

[25] Zsely G; Zador J; Turanyi, T; Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanism. Proceedings of the Combustion Institute; Vol 30; 1273-1281; 2005.

[26] Dooley S; Won S; Chaos M; Heyne J; Ju Y; Dryer F; Kumar K; Sung C; Wang H; Oehlschlaeger M; Santoro R; Litzinger T; A jet fuel surrogate formulated by real fuel properties. Combustion and Flame 157; 2333 - 2339; 2010.

[27] Rhem M; Numerische Strömungssimulation der Hochdruckvergasung unter Berücksichtigung detaillierter Reaktionsmechanismen; Dissertation; Technische Universität Bergakademie Freiberg; Fakultät für Maschinenbau, Verfahrenstechnik und Energietechnik; 2010.

[28] Konnov A; Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion; Combustion and Flame 154; 507 - 528; 2008.

[29] Wang L; Liu Z; Chen S; Zheng C; Comparison of different global combustion mechanisms under hot and diluted oxidation conditions; Combustion Science and Technology; Vol 184; 259 - 276; 2012.

[30] Noto T, Babushok V; Burgess D; Hamins A; Tsang W; Influence of CF_3 , CF_3Br and CF_3H on the high temperature combustion of methane; Combustion and Flame; Vol 107; 351 - 367; 1996.

[31] Ennetta R, Hamdi M, Said R; Comparison of different chemical kinetic mechanisms of methane combustion in an internal combustion engine configuration; Thermal Science Vol 12; 43 - 51; 2008.

[32] Gregory S, David G; Frenklach M; Nigel W; Eiteneer B; Goldenberg M; Bowman T, Hanson R, Song S; William C. Gardiner J; Lissianski V, Qin Z; GRI-Mech 3.0; http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.

[33] Mavlyankariev S; Investigation of gas-phase methane oxidation by reactor profile measurements and microkinetic modeling; Dissertation; Technische Universität Berlin; Institut für Mathematik und Naturwissenschaften; 2013.

[34] Hughes K; Turanyi T; Clague A; Pilling M; Development and testing of a

comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. *International Journal of Chemical Kinetics* 33(9); 513 - 538; 2001.

[35] Roth P; Just T; Kinetics of the high temperature, low concentration CH_4 oxidation verified by H and O atom measurements; *Symposium on Combustion*; Vol 20; 807 - 818; 1984.

[36] Bilger R; Starner H; Kee J; On reduced mechanism for methane-air combustion in nonpremixed flames. *Combustion and Flame* 80, 135–149; 1990.

[37] Olm C; Zsely I; Varga T; Curran H; Turanyi T; Comparison of the performance of several recent syngas combustion mechanisms; *Combustion and Flame*; Vol 162; 1793 - 1812; 2015.

[38] Healy D; Oxidation of C1–C5 Alkane Quaternary Natural Gas Mixtures at High Pressures; *Energy and Fuel* 24; 1521 - 1528; 2010.

[39] Keromnes A; Metcalfe W; Heufer K; Donohoe N; Das A; Sung C; Herzler J; Naumann C; Griebel P; Mathieu O; Krejci M; Pitz W; Curran H; An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures; *Combustion and Flame* 160; 995 - 1011; 2013.

[40] Ahmed S; Back H; Roscoe M; A kinetic model for low temperature oxidation of carbon; *Combustion and Flame* 70; 1 - 16; 1987.

[41] William A. F; Kalyanasundaram S; Cattolica R; *Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications*; University of California at San Diego. <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>. 2016.

[42] Sun H; Yang S; Jomaas G; Law C; High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion; *Proceedings of the Combustion Institute*; Vol 31; 439–446; 2007.

[43] Yetter A; Dryer L; *Flow Reactor Studies of Carbon Monoxide/Hydrogen/Oxygen Kinetics*; *Combustion Science and Technology*; Vol 79; 129 - 140; 1990.

[44] Saxena P; Williams F; Testing a small detailed chemical kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide; *Combustion and Flame*; Vol 145; 316 - 323; 2006.

- [45] Davis G; Joshi A; Wang H; Egolfopoulos F; An optimized kinetic model of H_2/CO_2 combustion; Proceedings of the Combustion Institute 30; 1283 - 1292; 2005.
- [46] Kim J; Yetter A; Dryer L; New results on moist CO oxidation: High pressure, high temperature experiments and comprehensive kinetic modeling; Symposium on combustion/The Combustion Institute; Vol 25; 759 - 766; 1994.
- [47] Li J; Zhao Z; Kazakov A; Dryer F; An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion; International Journal of Chemical Kinetics; Vol 36; 566 - 575; 2004.
- [48] Thielen K; Roth P; Stoßwellenuntersuchungen zum Start der Reaktion $CO+O_2$; Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie; Vol 87; 920 - 925; 1983.
- [49] Rathmann O; Olsen A; Gjernes E; Fjellerup J; Illerup J; Hald P; Hansen L; Kirkegaard M; Combustion and gasification of coal and straw under pressurized conditions. Task 3: PTGA-experiments for evaluation of the effect of fuel type and size; Technischer Bericht Nr: 811(EN); Risoe National Laboratory; Denmark; 1995.
- [50] Ergun S; Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon. The Journal of Physical Chemistry Vol 60; 480-485; 1956.
- [51] Hirasaki T; Meguro T; Tatami J; Wakihara T; Komeya K; Kinetics of gasification of glass like carbons heat treated at various temperatures with CO_2 ; Journal of Ceramic Proceeding Research; Vol. 8; 12 - 18; 2007.
- [52] Farooq A; Ghauri M; Shahzad K; Modeling of biomass gasification with CO_2 as gasification agent; Science .International 25; 497 - 500; 2013.
- [53] Christ M; The effect of char kinetics on the combustion of pulverized coal under oxyfuel conditions; Diss. RWTH Aachen University; 2013.
- [54] Di Blasi C; Kinetic modeling of biomass gasification and combustion; Thermal Net Report; 2006.
- [55] Toth J; Nagy L; Zsely G; Structural analysis of combustion mechanisms; Journal of Mathematical Chemistry; Vol 53; 86 - 110; 2013.
- [56] Mueller A; Kim T; Dryer F; Flow reactor studies and kinetic modeling of the H_2/O_2 reaction; International Journal of Chemical Kinetics; Vol 31; 113 - 125; 1999.
- [57] Masten D; Hanson R; Bowman C; Shock tube study of the reaction $H+O_2 \rightarrow OH+O$

using OH laser absorption; Journal Physical Chemistry 94; 7119 - 7128; 1990.

[58] Varga T; Nagy T; Olm C; Zsely I; Palvölgyi R; Valko E; Vincze G; Cserhati M; Curran H; Turanyi T; Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements; Proceedings Of The Combustion Institute; Vol 35; 589 - 596; 2014.

[59] Burke P; Chaos M; Ju Y; Dryer F; Klippenstein S; Comprehensive H_2/O_2 kinetic model for high pressure combustion. International Journal of Chemical Kinetics 44; 444 - 474; 2012.

[60] Smith P; Tao Y; Wang H; Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0; <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>; 2016.

[61] Vannier D; Kinetic study of high temperatur water gas shift reaction; Diplomarbeit; Norwegian University of Science and Technology; Departement of Chemical Engineering; 2011.

[62] Manrique Y; Modeling and simulation of water gas shift reactors: from conventional packed bed to membrane reactors; Master Thesis; Universidade do porto; 2010.

[63] Bustamente F; Enick R; Cugini A; Killmeyer R; Howard B; Rothenberger K; Ciocco M; Morreale B; Chattopadhyay S; Shi S; High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction; AIChE Journal; Vol 50 - 5; 2004.

[64] Bradford W; The water- gas reaction in low-pressure explosions. Journal of the Chemical Society; 1557; 1933.

[65] Karim A; Mohindra D; A kinetic investigation of the water gas shift reaction in homogeneous systems; Journal of the Institute of Fuel; Vol 47; 219 - 223; 1973.

[66] Tingey I; Kinetics of the water-gas equilibrium reaction. 1. The reaction of carbon dioxide with hydrogen; The Journal of Physical Chemistry; Vol 70; 1406 - 1412; 1966.

[67] Olsvik O; Billaud F; Modelling of the decomposition of methane at 1273 K in a plug flow reactor at low conversion. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 25; 395 - 405; 1993.

[68] Rodat S; Abandes S; Coulie J; Flamant G; Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor; Chemical engineering journal; Vol 146; 120 - 127; 2009.

[69] Appel J; Bockhorn H; Michael F; Kinetic modeling of soot formation with detailed

chemistry and physics: Laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons; Combustion and Flame 121; 122 - 136; 2000.

[70] Keipi T; Li T; Lovas T; Tolvanen H; Konttinen J; Methane thermal decomposition in regenerative heat exchanger reactor: experimental and modeling study; Energy; Vol.135; 823 - 832; 2017.

[71] Billaud F; Gueret C; Weill J; Thermal decomposition of pure methane at 1263K experiments and mechanistic modelling. Thermochemica Acta 211; 303 - 322; 1992.

[72] Abandes A; Ruiz E; Ferruelo E; Hernandez F, Cabanillas A; Martinez-Val J; Rubio J; Lopez C; Gavela R; Barrera G; Rubbia C; Salmieri D; Rodilla E; Gutierrez D; Experimental analysis of direct thermal methane cracking. International Journal of Hydrogen Energy 36;12877 - 12886; 2011.

[73] Davidson F; Di Rosa M; Chang A; Hanson R; Bowman C; A shock tube study of methane decomposition using laser absorption by CH₃; Symposium on Combustion; Vol 24; 589 - 596; 1992.

[74] Muradov N; Thermocatalytic CO₂ free production of hydrogen from hydrocarbon fuels; Technischer Bericht; University of Central Florida; Report Number: DE-FC36-99GO10456; 2004.

[75] Ozalp N; Ibeik K; Al-Meer M; Kinetics and heat transfer analysis of carbon catalyzed solar cracking process; Energy; Vol 55; 74 - 81; 2013.

[76] Dean M; Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis. Journal Physical Chemistry. 94; 1432 - 1439; 1990.

[77] Valin S; Methane reforming at high temperature: experiments and modelling; Technischer Bericht; 16th European Biomass Conference and Exhibition; Spain; 2008.

[78] Sinaki M; Matida A; Hamdullahpur F; Kinetic model of homogeneous thermal decomposition of methane and ethane; International Journal of Hydrogen Energy; Vol 34; 3710 - 3716; 2009.

[79] Hidaka Y; Kazutaka S; Yusuke H; Tanaka H; Koji I; Shock - tube and modeling study of methane pyrolysis and oxidation. Combustion and Flame 118; 340 - 358; 1999.

[80] Wullenkord M; Determination of kinetic parameters of the thermal dissociation of

methane; Dissertation; Technische Hochschule Aachen; Fakultät für Maschinenwesen; 2011.

[81] Richter S; Charakterisierung grundlegender Verbrennungseigenschaften von alternativen Treibstoffen und Treibstoffkomponenten; Dissertation; Technische Universität Bergakademie Freiberg; Fakultät für Maschinenbau, Verfahrenstechnik und Energietechnik; 2019.

[82] Beichel D; Reaktionstechnik; Veröffentlichtes Skript; Technische Universität Graz; Institute for Chemistry and Technology of Materials; 2017.

[83] Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic equation solvers; <http://sundials.wikidot.com/start>. Zugegriffen am: 10.10.19.

[84] Smith B; Loganathan M; Shantha M; A review of the water gas shift reaction kinetics; International Journal of Chemical Reactor Engineering; Vol. 8; Review 4; 2010.

[85] Yetter A; Dryer L; Rabitz H; A comprehensive reaction mechanism for carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetics; Combustion Science and Technology; Vol.79; 97 - 128; 1991.

[86] Hong Z; Davidson D; Hanson R; An improved H₂/O₂ mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements; Combustion and Flame 158; 633–644; 2011.

[87] Hai W; You X; Joshi A; Davis S; Laskin A; Egolfopoulos F; Law C; USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds; http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.html; 2007.

[88] Starik M; Titova N; Sharipov A; Kozlov V; Syngas oxidation mechanism. Combustion Explosion and Shock Waves; Vol 46; 491–506; 2010.

[89] Frassoldati A, Faravelli T, Ranzi E; Detailed Kinetic Modeling of Syngas Combustion also in Presence of Nitrogen Compounds; International Journal of Hydrogen Energy; Vol. 32; 3471 - 3485 ; 2007.

[90] Metcalfe K, Burke M, Ahmed S, Curran J; A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C₁-C₂ Hydrocarbon and Oxygenated Fuels; International Journal of Chemical Kinetics 45, 638 - 675; 2013.

[91] Conaire M; Curran H; Simmie J; Pitz W; Westbrook C; A comprehensive modeling

- study of hydrogen oxidation; International Journal of Chemical Kinetics 36; 603 - 622; 2004.
- [92] Rasmussen L; Hansen J; Marshall P; Glaborg P; Experimental measurements and kinetic modeling of $CO/H_2/O_2/NO_x$ conversion; The International Journal of Chemical Kinetics; Vol 40; 454–480; 2008.
- [93] Nikolau Z; Chen J; Swaminathan N; A 5-step reduced mechanism for combustion of $CO/H_2/H_2O/CH_4/CO_2$ mixtures with low hydrogen/methane and high H₂O content. Combustion and Flame 160; 56 - 75; 2013.
- [94] Harasek M; Maier C; Jordan C; Bösendorfer M; Feilmayr C; Investigation of alternative reducing agent conversion in the raceway cavity of blast furnaces by numerical simulation; AISTech-Iron and Steel Technology Conference Proceedings; Vol 1; 353 - 365; 2016.
- [95] Nelder J; Mead R; A simplex method for function minimization. Computer Journal; Vol. 7; 303 - 333; 1965.
- [96] Storn R; Price K; Differential Evolution - a simple and efficient scheme for global optimization over continuous spaces. Forschungsbericht. International Computer Science Institute. 1995.
- [97] Wienecke D; Paramteranpassung am SCR-Katalysatormodell; Diplomarbeit. Fachbereich Versorgungstechnik, Umwelt-und Entsorgungstechnik; Fachhochschule Braunschweig/Wolfenbüttel; 2005.

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1 Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Reaktionsordnung.[15]	20
Tab. 2.2 Auswirkung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie. [16]	22
Tab. 2.3 Klassifizierung von Reaktionsmechanismen. [18]	25
Tab. 2.4 Methoden zur Reaktions- und Spezies-Reduzierung von Reaktionsmechanismen zur Steigerung der Effizienz und Reduzierung. [13]	26
Tab. 3.1 Gefundene Mechanismen und Experimente zu $R1: 2CH_4 + 4O_2 \Rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$.	30
Tab. 3.2 Gefundene Mechanismen und Experimente zu $R2: 2CO + O_2 \Rightarrow 2CO_2$	31
Tab. 3.3 Gefundene Mechanismen und Experimente der Boudouard Reaktion.	31
Tab. 3.4 Gefundene Mechanismen und Experimente der Wasserstoff-Verbrennung.	32
Tab. 3.5 Experimente der WGS-Reaktion	32
Tab. 3.6 Gefundene Mechanismen und Experimente der rWGS-Reaktion.	32
Tab. 3.7 Gefundene Mechanismen und Experimente der thermischen Methan-Spaltung.	33
Tab. 4.1 Zuverlässigkeit der Simulation durch Vergleich mit identischen Mechanismen publizierten Experiment.	45
Tab. 5.1 Untersuchten Mechanismen mit Überblick über Reaktion- bzw. Speziesanzahl, vorgesehenen Temperatur und Druckbereich, sowie für Mechanismus vorgesehen Globalreaktion	47
Tab. 5.2 Relativer Fehler der untersuchte Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [35] für R1.	49
Tab. 5.3 Relativer Fehler der untersuchte Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [48] und [97] für R2.	52
Tab. 5.4 Relativer Fehler der untersuchte Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [57] für R3.	54
Tab. 5.5 Relativer Fehler der untersuchte Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [86] für R3.	55

Tab. 5.6 Relativer Fehler der untersuchte Mechanismen aus der Auswertung mit den Validierungsexperimenten [63] und [68] für R4.	55
Tab. 5.7 Zusammenfassend, die Besten Mechanismen für die jeweilige Globalreaktionen mit ihren durchschnittlichen relativen Fehler.	56
Tab. 5.8 Relativer Fehler der besten Mechanismen welche sich für die Simulation aller vier Globalreaktionen eignen.	57
Tab. 6.1 Sechs untersuchten Bereiche im Hochofen.	59
Tab. 6.2 Relativer Fehler in Prozent der Spezieskonzentrationen zwischen dem kinetischen (kGGW) und thermodynamischen Gleichgewicht (tGGW), berechnet mit dem San Diego-Mechanismus.	61
Tab. 6.3 Relativer Fehler in % des c_p -Wertes des PFR und equilibrate-Gasgemisches im Vergleich zum Wert des Gasgemisches der CFD-Simulation.	63
Tab. 6.4 Auflistung der spezifischen Wärmekapazität einiger Hauptspezies und Radikale bei Temperatur und Druck im Bereich der 2-Windform ($T=1298^{\circ}\text{C}$, $p=4,8\text{ atm}$).	64
Tab. 6.5 c_p -Werte in J/kg/K und prozentualer Anteil der Hauptspezies und Radikale am Gesamt c_p -Wert berechnet mit dem San Diego Mechanismus. [41]	65
Tab. 6.6 Relative Abweichung in Prozent zwischen dem globalen Mechanismus und den Spezies-Konzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht. Ergebnisse die auf vernachlässigbaren Konzentrationen unterhalb des ppm-Bereichs beruhen wurden mit X vermerkt.	69
Tab. 6.7 Berechneter Molanteil des globalen CFD-Mechanismus, mit relativen Abweichung unter 20 Prozent im Vergleich zu den berechneten Konzentrationswerten des San Diego Mechanismus.70	

Abbildungsverzeichnis

Abb.1 Gibbs-Energie während einer chemischen Gleichgewichtsreaktion. [13]	13
Abb.2 Links: Übergangszustand exergone Reaktionen, Mitte: Übergangszustand einer endergone Reaktion, Rechts: Zwischenstufe einer Mehrschrittigen Reaktion. [14]	15
Abb.3 Darstellung der Reaktivität durch zwei energetisch unterschiedlichen Edukten. [14]	16
Abb.4 Aktivierungsenergie einer exothermen(links) und endothermen (rechts) Reaktion. [16]	22
Abb.5 Funktionsweise eines Stoßrohres. Oben: Anfangszustand im Stoßrohr, Mitte: Bruch der Membran-Ausbreitung der einfallenden Welle u. Verdünnungswelle unten: Reflexion der Wellen am Ende von Lauf- und Treibrohr. [81]	35
Abb.6 Schematische Darstellung eines Pfropfenströmungsreaktors. [82]	37
Abb.7 Gegenüberstellung des berechneten Burke-Mechanismus dieser Arbeit mit veröffentlichten Burke-Mechanismus im Paper. Mit Durchschnittlicher relativen Fehler von 5%. H-Konzentrationsverlauf bei $T=1700\text{ K}$, $p=0,794$, $H_2/O_2/Ar=9900/1030/Restbetrag$	43
Abb.8 Vergleich des CO-Konzentrationsverlauf der Mechanismen mit Yetter-Experiment für R2 bei $T=1039\text{ K}$, $p = 1\text{ atm}$, $CO/O_2/H_2O = 9600/202000/2780\text{ ppm}$	50
Abb.9 Relativer Fehler in % der Mechanismen im Vergleich zum Yetter-Experiments [43] bei 1039 K , $p=1\text{ atm}$, $CO/O_2/H_2O=9900/201800/5250\text{ ppm}$ für R2	51
Abb.10 Vergleich des OH-Konzentrationsverlaufes der Mechanismen mit Masten [57] Experiment für R3 bei $T=1980\text{ K}$, $p=0,675\text{ atm}$, $H_2/O_2/Ar = 50000/4930/Restbetrag$ [ppm].	53
Abb.11 Durchschnittlicher relativer Fehler in % der Mechanismen im bei der Berechnung eines Experiments von Masten [57] bei $T=1980\text{ K}$, $p=0,675\text{ atm}$, $H_2/O_2/Ar=5000/4930/Restbetrag$ für R3.	54