

Reaktionskinetische Modellbildung über das Python Interface von Cantera

Alexander Taka Edelmann — *Projektarbeit*, Physikalische Technik, Fakultät 06, Hochschule München, Lothstraße 34, 23. März 2024



ZUSAMMENFASSUNG

Der Inhalt dieser Projektarbeit befasst sich mit der reaktionskinetischen Simulation eines Reformierungsprozesses in einer Wasserstoff-Brennstoffzelle, welche durch den vom internen Methanol-Reformer bereitgestellten Wasserstoff betrieben wird. Es werden zunächst theoretische Grundlagen angesprochen auf deren Basis die Simulation aufbaut. Hierbei wird kurz auf die chemische Thermodynamik und Reaktionskinetik eingegangen sowie ideale Reaktoren der chemischen Technik besprochen. Außerdem soll dem Leser die allgemeine Funktionsweise des Tools Cantera in dem die Simulation stattfindet näher gebracht werden und wesentliche Implementierungen der Simulation vorgestellt werden.

INHALTSVERZEICHNIS

<p>1 Kurze Einführung in das Thema Brennstoffzellen</p> <p>2 Wichtige Zusammenhänge der chemischen Thermodynamik</p> <p>3 Reaktionskinetik (Mikrokinetik)</p> <p>4 Ideale Reaktoren der chemischen Technik</p> <p>5 Mechanismus der Methanol-Synthese</p> <p>6 Implementierung in Cantera</p> <p>7 Schluss</p> <p>Literatur</p>	<p>1</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>4</p> <p>5</p> <p>5</p> <p>8</p> <p>8</p>	<p>Der am häufigsten verwendete gasförmige Treibstoff ist Wasserstoff. Weitere mögliche Treibstoffe sind z.B. Methan oder Ethan, sie sind bei niedrigen Temperaturen jedoch sehr reaktionsträge und wären deshalb nur bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen denkbar. Wasserstoff zeigt bei niedrigen Temperaturen eine äußerst leichte Elektrodenkinetik auf Platin, welches deshalb auch ein beliebtes Katalysator-Material für die Elektrode ist. Das Platin wird dabei in Form von kleinen Partikeln in porösen Unterstützungsmaterialien der Elektrode eingebettet.</p> <p>Die Verwendung von Wasserstoff als Treibstoff verursacht jedoch aufgrund seiner gasförmigen Phase bei Standardbedingungen einen großen technischen Aufwand. Insbesondere instationäre Systeme wie beispielsweise galvanisch betriebene Automobile, erfordern hohe Komplexität in ihrer technischen Umsetzung und sind dementsprechend kostenaufwendig. Eine Alternative zur Druck- oder Flüssigspeicherung von Wasserstoff ist die chemische Speicherung mit der sich der anschließende Abschnitt befasst.</p> <p>Die momentan vielversprechendste Realisierung einer Brennstoffzelle, welche Wasserstoff durch einen flüssigen Treibstoff ersetzt ist die sog. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC). Methanol zeichnet sich durch eine leichte Synthetisierbarkeit aus und verfügt außerdem über eine äußerst hohe Energiedichte. Das Hauptproblem bei der technischen Umsetzung ist jedoch die Erhöhung der Katalysator-Aktivität, welche stark von Vergiftungen auf der Pt-Oberfläche durch CO- und COH-Intermediaten gehemmt wird. Pt-Ru-Legierungen zeigen eine wesentlich bessere Katalysator-Aktivität, jedoch soll an dieser Stelle hierauf nicht weiter eingegangen werden.</p>
---	---	--

1 Kurze Einführung in das Thema Brennstoffzellen

Dem Leser soll in diesem Abschnitt ein grober Überblick über Brennstoffzellen gegeben werden. Dabei werden kurz Umsetzungsarten von Brennstoffzellen angesprochen und außerdem auf den Reformierungsprozess von Methanol eingegangen.

1.1 Brennstoffzellen allgemein

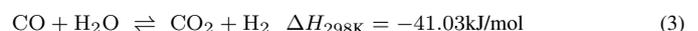
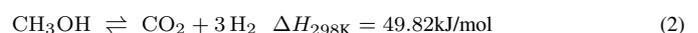
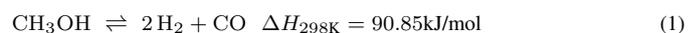
Hauptmerkmal einer galvanischen Zelle ist es, chemische Energie elektrochemischer Reaktionen an zwei räumlich abgegrenzten Elektroden, welche leitend miteinander verbunden sind, direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Ein allgemein bekanntes Beispiel einer galvanischen Zelle ist die Batterie. Bei Batterien stammt die chemische Energie von chemischen Spezies, welche Bestandteil der Zelle sind. Hierbei kann zwischen Sekundärbatterie (Akkumulator) - sie lässt sich wiederaufladen indem eine Spannung entgegengesetzter Polarität angelegt wird, wodurch die chemischen Reaktionen umgekehrt werden - und Primärzelle - eine oder beide der Elektrodenreaktionen sind irreversibel - unterschieden werden. Eine Brennstoffzelle unterscheidet sich von der Batterie wesentlich. Dieser Typ einer galvanischen Zelle produziert elektrische Energie solange die elektrochemischen Reaktanten zugeführt werden und deren Produkte abgeführt werden. Der Vorteil einer Brennstoffzelle gegenüber der Batterie ist offensichtlich: Vorausgesetzt es verfügt über genügend große Menge an Treibstoff, so kann elektrische Energie ohne Unterbrechungen und solange sie benötigt wird produziert werden.

Brennstoffzellen existieren heutzutage in unterschiedlichen Umsetzungen. Hauptunterscheidungsmerkmal ist dabei die Betriebstemperatur der Zelle und der verwendete Elektrolyt. Flüssige Elektrolyte können mit Hilfe einer Unterstützungsmatrix (z.B. Polymere) bei Betriebstemperaturen bis knapp über 220°C verwendet werden. Bei hohen Temperaturen werden keramische Elektrolyte verwendet.

1.2 Reformation von Kohlenwasserstoffen

Eine effiziente Speicherung von reinem Wasserstoff bringt zahlreiche technische Herausforderungen mit sich. Eine kostensenkende Alternative hierfür, ist die chemische Speicherung von Wasserstoff in Form von wasserstoffhaltigen organischen Substanzen. Der benötigte Wasserstoff kann dabei durch katalysierte Verbrennung, einer sog. Reformation bereitgestellt werden. Prinzipiell lassen sich beliebige Kohlenwasserstoffe reformieren, es hat sich jedoch gezeigt, dass sich Methanol bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (knapp unter 300°) reformieren lässt. Nach [1] werden für die Reformation anderer Kohlenwasserstoffe in der Regel Temperaturen im Bereich von ca. 650° bis 800° benötigt. Methanol eignet sich außerdem besonders gut, weil es kostengünstig erhältlich ist und sich in herkömmlichen Tanks lagern lässt.

Für die entscheidenden Reaktionen der Reformierung werden je nach Kohlenwasserstoff ein geeigneter Katalysator und Wasserdampf benötigt. Für Methanol ergeben sich bei einem geeigneten Katalysator folgende Reaktionen [8]:



Gleichung (3) ist unter dem Namen *water-gas-shift-reaction* bekannt. Es ist hierbei zu beachten, dass eine Unvollständige Reformierung wie bei der DMFC zu Verringerung der Aktivität und Lebensdauer des Katalysators führt, weshalb unter anderem auf eine optimale Wassergaszufuhr zu achten ist.

2 Wichtige Zusammenhänge der chemischen Thermodynamik

Bei den im vorangegangenen Abschnitt genannten Gleichgewichtsreaktionen ist nicht direkt ersichtlich unter welchen Bedingungen die Reaktion in eine bevorzugte Richtung abläuft. Die chemische Thermodynamik kann Aussagen darüber treffen, in welche Richtung eine Reaktion z.B. bei bestimmten Druck und bestimmter Temperatur abläuft. In diesem Abschnitt soll deshalb auf einige wichtige thermodynamische Zusammenhänge eingegangen werden.

2.1 Freie Energie und freie Enthalpie

Betrachtet man einen *reversiblen* Prozess so gilt $dq = TdS$ und es kann nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik geschrieben werden:

$$dw = dU - TdS \quad (4)$$

Bei der inneren Energie U und der Entropie S handelt es sich um Zustandsfunktionen, weshalb es sich in diesem Fall bei w auch um eine Zustandsfunktion handeln muss und w somit nicht vom Weg abhängt. Bei dieser Zustandsfunktion handelt es sich um die sog. Helmholtz-Energie oder Freien Energie. Sie ist definiert als:

$$F = U - TS \quad (5)$$

Sie gibt die vom System maximal leistbare Arbeit an. Hierbei kann TS als der in dem System gespeicherte Energiebeitrag aufgefasst werden, der nicht genutzt werden kann.

Bei chemischen Reaktionen wird in der Regel das Volumen nicht konstant gehalten, was bedeutet, dass eine Volumenänderung infolge einer chemischen Reaktion immer mit einer Volumenarbeit $dw = -pdV$ verknüpft ist. Meist ist man nicht an der Volumenarbeit interessiert, es ist daher zweckmäßig eine Funktion für Systeme unter konstantem Druck zu finden, welche dies berücksichtigt. Die Enthalpie H ist so eine Zustandsfunktion, es liegt daher nahe nach einer Funktion für die aus einem System nutzbare Enthalpie zu suchen. Diese Funktion ist die freie Enthalpie oder Gibb'sche Energie G . Sie ist definiert als:

$$G = H - TS \quad (6)$$

Sie ist also die maximale Nicht-Volumenarbeit, welche ein System leisten kann.

Unter Bildung des totalen Differentials von G kann man sehen, (wir nehmen hierbei zunächst eine konstante Stoffmenge an), dass es sich bei der freien Enthalpie um eine Funktion von der Temperatur T und dem Druck p handelt:

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) = dH - TdS - SdT \\ &= TdS + Vdp - TdS - SdT \\ &= Vdp - SdT \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht eines Systems bei konstantem p und T muss also gelten $dG = 0$.

G ist eine zentrale Größe in der Chemie, denn ein System bei dem Druck und Temperatur konstant gehalten wird, strebt nicht in ein Maximum in S , sondern immer in ein Minimum von G . Es wird in der Chemie immer wieder die Bedingung $dG = 0$ verwendet, denn genau dann sind Molmengen eindeutig festgelegt und somit bestimmbar.

2.2 Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ und Gleichgewichtskonstante K

Die bei einer chemischen Reaktion auftretende Enthalpiedifferenz, wird als Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ bezeichnet. Sie berechnet sich aus den molaren (Bildungs-)Enthalpien $H_{m,i}$ der Produkte bzw Edukte und deren stöchiometrischen Koeffizienten ν_i :

$$\Delta_r H = \sum_{i \in \text{Produkte}} |\nu_i| H_m - \sum_{i \in \text{Edukte}} |\nu_i| H_m \quad (7)$$

Sie kann aus den vorigen Überlegungen grundsätzlich nicht vollständig in beispielsweise Wärme oder elektrochemische Arbeit umgesetzt werden. Es muss deshalb auch die Entropiedifferenz, genannt Reaktionsentropie $\Delta_r S$, berücksichtigt werden. Sie lässt sich mit den molaren (Bildungs-)Entropien analog zur Reaktionsenthalpie berechnen:

$$\Delta_r S = \sum_{i \in \text{Produkte}} |\nu_i| S_m - \sum_{i \in \text{Edukte}} |\nu_i| S_m \quad (8)$$

Tatsächlich umgesetzt bei einer chemischen Reaktion wird also die freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (9)$$

Aus $\Delta_r G$ einer bestimmten Reaktion können also folgende Aussagen getroffen werden:

- $\Delta_r G < 0$: Die Reaktion läuft selbstständig ab.
- $\Delta_r G = 0$: Die Reaktion ist im Gleichgewicht.
- $\Delta_r G > 0$: Die Reaktion läuft selbstständig in entgegengesetzter Richtung ab.

2.3 Gleichgewichtskonstante K

Die Änderung der inneren Energie in einem System mit unterschiedlichen reagierenden Spezies der Molmenge n_i ist nicht nur von Wärmeübertragung und Volumenarbeit abhängig, sondern auch von der Stoffumwandlung. Sie muss also einen Zusatzterm für die $\frac{\partial U}{\partial n_i} dn_i$ enthalten. Dieser Term wird als chemisches Potential der Spezies i bezeichnet:

$$\mu_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} \quad (10)$$

Damit lässt sich die Änderung der inneren Energie ausdrücken durch:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11)$$

Unter Berücksichtigung, dass nun U auch eine Funktion von den n_i ist bilden wir erneut das vollständige Differential der freien Enthalpie G und erhalten die Gibb'sche Fundamentalgleichung:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$$

Nehmen wir nun an, dass p und T konstant gehalten werden, so wird mit Hilfe der Reaktionslaufzahl $d\xi = dn_i/\nu_i$ aus dieser Gleichung:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (13)$$

Hieraus zeigt sich, dass es sich bei den μ_i um die molaren freien Enthalpien der einzelnen Spezies handelt sodass sich somit

$$\sum_i \mu_i \nu_i = \Delta_r G \quad (14)$$

folgern lässt.

Wie schon erwähnt stellt sich das Gleichgewicht einer Reaktion dort ein, wo G ein Minimum besitzt, also genau dann wenn:

$$0 = \frac{dG}{d\xi} = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G \quad (15)$$

Es lässt sich zeigen, dass sich μ_i einer Spezies bei Veränderung seines Partialdruckes durch Vermischung aus seinem ausgehenden chemischen Potential μ_i^0 als Reinstoff berechnen lässt. Für ideale Gase gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (16)$$

Berücksichtigt man die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, so kann diese Gleichung durch die Aktivitäten a_i der einzelnen Spezies ausgedrückt werden:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (17)$$

Es lässt sich somit schreiben:

$$0 = \Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (18)$$

wobei $\nu_i > 0$ für Edukte, $\nu_i < 0$ für Produkte gilt und

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = K \quad (19)$$

als Gleichgewichtskonstante bezeichnet wird. Im Gleichgewicht gilt also immer:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (20)$$

Physikalisch gesehen ist diese Gleichung so zu interpretieren, dass das Gleichgewicht also nicht nur von den freien Enthalpien der als Reinstoffe

vorliegenden Reaktanden abhängt, sondern auch von den in K enthaltenen Mischungstermen. Wäre dies nicht der Fall so würde ein Stoff bei einer Reaktion vollständig abreagieren, bis nur noch das Produkt der Reaktion vorliegt.

Bezieht man sich auf einen Referenzzustand so können die Aktivitäten a_i der Spezies bezogen auf diesen Zustand gemessen werden. In der Regel handelt es sich bei diesem Referenzzustand um die Standardbedingungen ($T^\ominus = 289.15\text{K}$ $p^\ominus = 10^5\text{Pa}$). Die Aktivität eines Stoffes kann in diesem Fall mit Hilfe der Fugazität f durch seinen Partialdruck p_i , seinen Molenbruch x_i oder seiner Konzentration c_i ($c^\ominus = 1\text{ mol/L}$) ausgedrückt werden:

$$a_i = f \frac{p_i}{p^\ominus} = f x_i = f \frac{c_i}{c^\ominus} \quad (21)$$

Bei f handelt es sich um eine gemessene Größe, für ideale Gase ist $f = 1$. Es lässt sich z.B. mit dem Partialdruck p_i der an der Reaktion beteiligten Stoffe dann auch schreiben:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln \prod_i \left(f \frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} \quad (22)$$

Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten Obgleich man $\Delta_r G$ auf Standardbedingungen bezieht oder nicht, bleibt $\Delta_r G$ eine Konstante, woraus folgen muss, dass sich K bei einer Änderung des Gesamtdruckes nicht ändert. Bei einer Erhöhung des Druckes beobachtet man daher eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite, die das geringere Volumen beansprucht.

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten Folgende Temperaturableitung wird aus den Gleichungen zu Beginn dieses Abschnittes ersichtlich und wird auch van't-Hoff-Gleichung genannt:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{\partial(\Delta_r G^0/T)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (23)$$

Ein Ausdruck für $\ln K(T)$ kann durch Integration gewonnen werden:

$$\ln K = \ln K_0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT \quad (24)$$

Hierbei ist zu Beachten, dass $\Delta_r H^0$ bei großen Temperaturänderungen nicht mehr zwingend als temperaturunabhängig angenommen werden kann.

3 Reaktionskinetik (Mikrokinetik)

Um eine quantitative Beschreibung des zeitlichen Ablaufs einer Reaktion aufstellen zu können, muss in erster Linie bekannt sein, auf welchem Weg eine Reaktion abläuft. Eine zentrale Größe, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst ist die Konzentration in der die Reaktionsteilnehmer vorliegen. Entscheidend sind jedoch auch Absolutdruck und Temperatur. Handelt es sich um eine katalysierte Reaktion so ist die Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche (z.B. Konzentration der Adsorptionsplätze) von großer Bedeutung. Abhängig in welcher Phase die Reaktionsteilnehmer vorliegen, können auch Transportvorgänge eine wichtige Rolle spielen. Es ist jedoch meist schwer zu beobachten, auf welchen Zwischenschritten eine Reaktion abläuft. Bei verketteten Reaktionen, sog. komplexen Reaktionen, insbesondere aber bei Oberflächenreaktionen beobachtet man in der Regel Übergangsmoleküle sog. Intermediate, welche Hinweise auf den sog. Mechanismus der Reaktion geben. Tatsächlich sind Reaktionsmechanismen im Allgemeinen nicht vollständig bekannt bzw. ein vorhandenes Modell kann nicht eindeutig bestätigt werden. Andererseits können aus der experimentell ermittelten Kinetik postulierte Mechanismen widerlegt werden. Oft werden Annahmen getroffen die zu stark vereinfachten Modellen führen die eine Reaktion in kinetischer Hinsicht ausreichend gut beschreibt. Die Mikrokinetik befasst sich mit diesen Problemstellungen, deshalb soll in diesem Abschnitt auf wichtige Zusammenhänge dieses Themengebietes eingegangen werden.

3.1 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung

Betrachtet man System von j Reaktionen so kann man für jede dieser Reaktionen eine sog. Reaktionslaufzahl, welche uns im vorausgehenden Abschnitt begegnet ist, definieren. Sie lässt sich durch die Änderung der Stoffmenge eines Reaktionsteilnehmers und seinen stöchiometrischen Koeffizienten ausdrücken:

$$d\xi_j = \frac{dn_{i,j}}{\nu_{i,j}} \quad (25)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_j ist die durch die Reaktion bedingte Änderung der Molzahl mit der Zeit bezogen auf den stöchiometrischen Koeffizienten und das Volumen. Mit Hilfe der Reaktionslaufzahl kann die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt geschrieben werden:

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} \quad (26)$$

Ihre Einheit ist $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]$.

Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit r sind Konzentrationen, Temperatur, Druck und Hilfsstoffe (z.B. Katalysatoren). Zwischen ihnen besteht ein funktioneller Zusammenhang:

$$r = f(c_i, T, p, kat) \quad (27)$$

Je nach Kenntnis über die tatsächlich bei der Reaktion ablaufenden Schritte unterscheidet man zwischen sog. *formal kinetische* und *mechanistisch begründete* Ansätze.

Ein formal kinetischer Ansatz beruht auf einer formalen Anpassung eines Ansatzes auf gemessenen kinetischen Daten. Es muss hierbei berücksichtigt werden, dass diese Ansätze nicht auf veränderte Reaktionsbedingungen extrapoliert werden dürfen und aus ihnen keine physikalischen Zusammenhänge entnommen werden können.

Bei einem formal kinetischen Ansatz handelt es sich in der Regel um einen Potenzansatz mit der allgemeinen Form:

$$\nu_i r = \frac{dc_i}{dt} = k \prod_i c_i^{n_i} \quad (28)$$

Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Produkt der momentanen Konzentrationen der beteiligten Spezies. Bei den Exponenten n_i handelt es sich um die sog. Ordnung der Reaktion in Bezug auf die jeweiligen Spezies. Die Summe der n_i bezeichnet die Gesamtordnung der Reaktion. k wird als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet, wobei es sich hierbei nicht um eine Konstante im echten Sinne handelt. Ihre Temperaturabhängigkeit ist durch die Arrhenius-Gleichung bestimmt:

$$k(T) = k_0 \exp\left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\} \quad (29)$$

k_0 kann hierbei als Grenzwert der Geschwindigkeitskonstante bei unendlich hohen Temperaturen betrachtet werden. E_A bezeichnet die Arrhenius-Aktivierungsenergie. Handelt es sich bei der betrachteten Reaktion um eine Elementarreaktion so entspricht sie der tatsächlichen Aktivierungsenergie. In der Realität stimmt die Arrhenius-Gleichung nicht exakt, da der präexponentielle Faktor bei steigender Temperatur in der Regel nicht mehr als temperaturabhängig angenommen werden kann. Dieses Verhalten wird durch die sog. modifizierte Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k(T) = k_0 T^b \exp\left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\} \quad (30)$$

Ist die Geschwindigkeitskonstante k_{hin} einer Reaktion in eine Richtung bekannt und gleichzeitig die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktionsrichtung, so lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{rueck} für die Reaktion in entgegengesetzter Richtung bestimmen, denn es gilt folgender Zusammenhang:

$$K = \frac{k_{hin}}{k_{rueck}} \quad (31)$$

Das bekannteste Beispiel eines mechanistisch begründeten Ansatzes ist der sog. Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus. Man betrachtet hierbei eine irreversible Reaktion einer Spezies A_1 zu einer anderen Spezies A_2 . Es könnte sich hierbei zum Beispiel um eine Isomerisierungs- oder Zersetzungsreaktion handeln. Die Umwandlung kann jedoch nur dann erfolgen, wenn sich das Molekül A_1 in einem "angeregten" Zustand befindet. Es wird angenommen, dass das Molekül A_1 durch Zusammenstöße mit anderen gleichartigen Molekülen in diesen "angeregten" Zustand $A_1^\#$ gebracht werden kann.



Die Geschwindigkeitskonstanten in Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung dieser Reaktion werden mit k_1 und k_{-1} bezeichnet. Die Abreaktion von $A_1^\#$ zu A_2 ist irreversibel und erfolgt mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 :



Es wird hierbei vorausgesetzt, dass die Rückbildung von A_1 aus $A_1^\#$ mit einer viel höheren Geschwindigkeit abläuft, als die Bildung von A_2 . Unter diesen Bedingungen kann nach dem sog. *Bodenstein-Prinzip* angenommen werden, dass sich die Konzentration von $A_1^\#$ auf einen stationären Wert einstellen

wird. Ausgedrückt durch die Geschwindigkeitskonstanten der ablaufenden Reaktionen muss dann gelten:

$$\frac{dc_1^\#}{dt} = k_1 c_1^2 - k_{-1} c_1^\# - k_2 c_1^\# = 0 \quad (34)$$

Durch Umformung erhält man dann:

$$c_1^\# = \frac{k_1 c_1^2}{k_{-1} c_1 + k_2} \quad (35)$$

Betrachtet man zwei Grenzfälle, so lassen sich einfache Ausdrücke für die Geschwindigkeit der Bildung von A_2 ($\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_1^\#$) herleiten. Nimmt man nun an, dass der Partialdruck von A_2 so hoch ist, dass $k_{-1} c_1 \gg k_2$ ist, so erhält man einen für die Bildungsgeschwindigkeit von A_2 einen Ausdruck, nach dem die Reaktion formal gesehen nach erster Ordnung abläuft:

$$\frac{dc_2}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_1 \quad (36)$$

Ist nun hingegen der Partialdruck von A_2 sehr gering, dass $k_{-1} c_1 \ll k_2$ ist, so läuft die Reaktion formal gesehen nach zweiter Ordnung ab:

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1^2 \quad (37)$$

3.2 Heterogen katalysierte Reaktionen

Der Großteil chemischer Umsetzungen läuft nur in Gegenwart eines Katalysators mit einer Geschwindigkeit ab, die für technische Anwendungen ausreichend hoch ist. Katalytische Reaktionen sind in der chemischen Technik deshalb von besonders großer Bedeutung. Hier soll dem Leser ein grober Überblick über heterogen katalysierte Reaktionen gegeben werden. Es handelt sich hierbei um Reaktionen von flüssigen oder gasförmigen Phasen an einem katalytischen Feststoff. Bei dem vorliegenden Problem spielen Reaktionen von gasförmigen Spezies an einer katalytischen Oberfläche eine große Rolle.

Merkmal einer heterogen katalysierten Reaktion ist ein Reaktionsweg, der über die Ausbildung von Adsorptionsintermediaten erfolgt, welche eine gegenüber der nicht katalysierten Reaktion geringere Aktivierungsenergie benötigen. Für eine kinetische Beschreibung solcher Reaktionen benötigt man insbesondere Kenntnis über Adsorptions- und Desorptionsvorgänge auf der Oberfläche und über Reaktionen, die auf an der Oberfläche stattfinden. Oft sind nicht alle Größen für eine eindeutige Identifikation der genannten Vorgänge messbar und man ist daher gezwungen ein vereinfachtes kinetisches Modell heranzunehmen, welches unter Umständen auch auf reinen Annahmen basieren kann.

Zur Beschreibung von Mechanismen von heterogen katalysierten Reaktionen können als Beispiele Mono- und Bimolekulare Reaktionen herangezogen werden. Es wird bei diesen Oberflächenreaktionen angenommen, dass es sich bei ihnen um Elementarreaktionen handelt und somit aus ihnen das desorbierte Produkt hervorgeht.

Im Fall einer monomolekularen Oberflächenreaktion betrachtet man eine adsorbierte Spezies A_1^* , welche sich durch eine Reaktion in ein nicht adsorbiertes Produkt A_2 und umwandelt und dabei einen freien Oberflächenplatz $*$ hinterlässt. Die Reaktionsgleichung lautet dann:



Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dann zum Bedeckungsgrad θ_1 der Spezies A_1 proportional angenommen werden. Der Bedeckungsgrad ist das Verhältnis aus der Anzahl der von A_1 bedeckten Oberflächenplätzen und der Gesamtzahl an vorhandenen Oberflächenplätzen. Für die Reaktionsgeschwindigkeit kann dann geschrieben werden:

$$r = k\theta_1 \quad (39)$$

Eine bimolekulare Oberflächenreaktion liegt zum Beispiel dann vor, wenn zwei an einer Oberfläche adsorbierten Moleküle zu genau einer nicht adsorbierten Spezies reagieren und dabei zwei freie Oberflächenplätze hinterlassen. Die Reaktionsgleichung lautet in diesem Fall:



Die Reaktionsgeschwindigkeit kann hierbei angenommen werden als dem Produkt der Bedeckungsgrade von A_1 und A_2 proportional:

$$r = k\theta_1\theta_2 \quad (41)$$

Die kinetische Beschreibung von Oberflächenreaktionen ist im Allgemeinen jedoch nicht leicht, denn eine maßgebende Größe hierfür sind die Bedeckungsgrade einzelner Spezies, welche messtechnisch nur schwer oder gar

nicht zugänglich sind. Man muss deshalb, die Bestimmung von Bedeckungen auf leichter messbare Größen wie beispielsweise die Gasphasenkonzentration oder Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Spezies zurückführen. Dies lässt sich jedoch nur durch Näherungsverfahren durchführen. Es gibt verschiedene Näherungsverfahren, die je nach Problemstellung unterschiedlich gut anwendbar sind.

Hierzu gehört das bereits erwähnte *Bodenstein-Prinzip*. Unter der Annahme, dass eine adsorbierte Spezies A_i^* mit einer viel höheren Geschwindigkeit wieder desorbiert wird als mit anderen Adsorbaten abreagiert wird sich eine stationäre Konzentration A_i^* einstellen. Dies wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = 0 \quad (42)$$

Die am häufigsten verwendete Näherung ist die Bestimmung eines Geschwindigkeit bestimmenden Teilschrittes (*engl. "rate determining step"*). Bei einem vorhandenem Mechanismus können Reaktionen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen. Dies ist vor allem bei katalysierten Reaktionen häufig der Fall. Man kann dann die Reaktion identifizieren, die am langsamsten abläuft, denn sie bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, falls alle anderen Teilschritte eine wesentlich höhere Geschwindigkeit aufweisen:

$$r = r_{rds} \quad (43)$$

Das Gleichungssystem zur Eliminierung von Bedeckungsgraden lässt sich dann erweitern, indem man für Reaktionen mit besonders hohen Geschwindigkeiten Hin- und Rückreaktion als gleich schnell annimmt.

Die Annahme einer dominierenden Adsorbat-Spezies („most abundant surface intermediate“, abgekürzt „masi“), kann dann, angewendet werden, wenn die Anzahl von Oberflächenplätzen besetzt mit einer bestimmten Spezies sehr groß gegenüber der anderer Spezies ist. Die Bedeckungsgrade der Spezies außer der der „masi“ können dann vernachlässigt werden und das Gleichungssystem kann mit folgenden Gleichungen erweitert werden:

$$\theta_i = 0; \quad i \neq masi \quad (44)$$

Unter Verwendung des sog. Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus' kann mit den oben genannten Näherungen ein Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit r_{rds} einer irreversiblen bimolekularen Oberflächenreaktion folgenden Typs, gewonnen werden:



Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus setzt voraus, dass sowohl Spezies A_1 , als auch Spezies A_2 vor Ablauf dieser Reaktion bereits an der Oberfläche adsorbiert wurden. Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt durch die Gasphasenkonzentrationen der einzelne Spezies lautet dann:

$$\begin{aligned} r &= r_{rds} \\ &= k\theta_1\theta_2 \\ &= \frac{kK_{ads,1}K_{ads,2}c_1c_2}{(1 + K_{ads,1}c_1 + K_{ads,2}c_2 + K_{ads,3}c_3 + K_{ads,4}c_4)^2} \end{aligned} \quad (46)$$

Hierbei sind die $K_{ads,i}$ die Gleichgewichtskonstanten der jeweiligen Adsorptionsreaktionen. An dieser Stelle soll auf diesen Formalismus nicht weiter eingegangen werden, denn in der Numerik können derartige analytische Ansätze nur begrenzt verwendet werden. Dem Leser sollen nur einige Zusammenhänge vermittelt werden, die bei heterogen katalysierten Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen.

4 Ideale Reaktoren der chemischen Technik

Aus den Überlegungen in den vorangegangenen Abschnitten wird ersichtlich, dass in einen Gemisch von chemischen Substanzen nur unter den richtigen Bedingungen die gewünschten Reaktionen ablaufen. Ein Ziel in der chemischen Technik ist es vor allem unerwünschte Reaktionen zu verhindern, die Raum-Zeit-Ausbeute zu maximieren und die Reaktorgröße zu minimieren. Je nach dem welche Reaktionen stattfinden, kann unter Umständen auch die Qualität der Ausbeute eine wichtige Rolle spielen, beispielsweise der Verzweigungsgrad von Polymeren. Um in der chemischen Technik Voraussagen über Reaktionsausbeuten treffen zu können, werden Modelle von Reaktoren benötigt, in denen der Reaktionsverlauf nachgebildet werden kann. Hierbei spielen die Bilanzen für Stoff, Energie und Impuls eine maßgebende Rolle, um auf Konzentrationsverläufe innerhalb des Reaktors schließen zu können. Zur Modellierung werden in der chemischen Technik gerne sog. ideale Reaktoren herangezogen. Die Haupteigenschaft dieser Reaktoren ist ein definierter Vermischungszustand. Es werden hierbei zwei Typen idealer Reaktoren unterschieden, welche jeweils einem Extremfall eines Vermischungszustands

entsprechen. Es handelt sich bei ihnen um den kontinuierlichen idealen Rührkesselreaktor und den idealen Strömungsrohrreaktor. Beide Arten der idealen Reaktoren werden im folgenden kurz erläutert.

4.1 Kontinuierlicher idealer Rührkesselreaktor

Man kann sich den kontinuierlichen idealen Rührkesselreaktor (*engl. CSTR, "continuous stirred tank reactor"*) vorstellen als ein zylindrisches Volumen mit Ein- und Austrittsloch für die chemische Mischung. Ein optimal ausgelegter Rührer sorgt dafür, dass das Gemisch vollständig sowohl in axialer als auch radialer Richtung vermischt ist. Zwischen Ein- und Austritt gibt es daher keinen Temperatur- und Konzentrationsgradienten. Dies ermöglicht es bei der Enthalpie- und Stoffbilanz das gesamte Reaktorvolumen als Bilanzierungsvolumen heranzunehmen. Betrachtet man eine einzige irreversible Reaktion, die in einem kontinuierlichen idealen Rührkesselreaktor ablaufen soll, so kann man sehr leicht Bilanzgleichungen für Stoff und Enthalpie herleiten. Aus der Annahme, einer idealen Vermischung im gesamten Reaktor folgt unmittelbar, dass die räumlichen Ableitungen der Konzentration im Inneren verschwinden. Somit verschwinden auch konvektive und diffusive Beiträge in der Stoffbilanz im Inneren des Reaktors. Die Stoffmengenänderung im Inneren rührt somit nur von der chemischen Reaktion her und es folgt unter Annahme einer konstanten Dichte:

$$\frac{dn_i}{dt} = V\nu_i r \quad (47)$$

Nun müssen aber noch die Randbedingungen berücksichtigt werden, denn bei Ein- und Austritt entstehen konvektive Stoffströme. Die Stoffbilanz ergibt sich dann zu:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{V}_0 c_{0i} - \dot{V} c_i + \nu_i r \quad (48)$$

Hierbei ist \dot{V}_0 und \dot{V} der Volumenstrom der ein- bzw. aus dem Reaktor tritt, c_{0i} die Anfangskonzentrationen der an der Reaktion beteiligten Spezies.

Bei einer Energiebilanz in der chemischen Technik betrachtet man im Allgemeinen die ausgetauschten Wärmemengen und entstehenden Wärmemengen durch Reaktionen. In der Regel werden technische Systeme isobar geführt, weshalb sich als Bilanzierungsgröße die Enthalpie zu nutzen macht, denn sie berücksichtigt die Volumenarbeit die bei diesen Prozessen verrichtet werden kann. Im Fall des kontinuierlichen idealen Rührkesselreaktors herrscht überall im Inneren eine konstante Temperatur. Somit verschwindet der Temperaturgradient und es gibt keine Beiträge zur Enthalpieänderung im Inneren des Reaktors durch Konvektion und Wärmeleitung. Im Inneren rührt die Enthalpieänderung daher nur von der Reaktionsenthalpie her:

$$\frac{d(V\rho c_p T)}{dt} = -Vr\Delta_r H \quad (49)$$

Auch hier müssen Randbedingungen berücksichtigt werden, denn es fließen Enthalpieströme durch Ein- und Auslass und durch Wärmeübertragung an den Reaktorwänden. Insgesamt folgt für die Enthalpiebilanz dann:

$$\frac{d(V\rho c_p T)}{dt} = \dot{V}_0 \rho_0 c_{p0} T_0 - \dot{V} \rho c_p T - kA(T - T_W) - Vr\Delta_r H \quad (50)$$

Hierbei ist A die Fläche der Wand des Reaktors an dem ein Wärmeübergang stattfindet und T_W die Temperatur der Wand. k ist der Wärmeübertragungskoeffizient.

Tiefer hierauf soll jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden, dem Leser soll lediglich eine qualitative Beschreibung dieses Reaktortyps vermittelt werden.

4.2 Idealer Strömungsreaktor

Der ideale Strömungsrohrreaktor *engl. (PFTR, "plug flow tubular reactor")* lässt sich darstellen als ein parallel zur Achse durchströmter zylindrischer Mantel, dessen Öffnungen Ein- und Austrittsloch sind. Beim idealen Strömungsrohrreaktor gibt es in axialer Richtung keinerlei Rückvermischung, jedoch auf Ebenen senkrecht zur Achse eine vollständige Vermischung. Anders als beim kontinuierlichen idealen Rührkesselreaktor entstehen daher im Inneren des idealen Strömungsrohrreaktors Konzentrations- und Temperaturgradienten und zwar in axialer Richtung. Auch für diesen Reaktortyp lassen sich für eine irreversible Reaktion, welche in diesem Reaktor stattfindet, unter Verwendung von Zylinderkoordinaten leicht Bilanzgleichungen für Stoff und Enthalpie aufstellen. Unter den Annahmen, dass $c(t, r, z) = c(t, z)$ gilt und in axialer Richtung keinerlei Rückvermischung stattfindet, vereinfacht sich die Stoffbilanz zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial c_i}{\partial z} + \nu_i r \quad (51)$$

Hierbei ist u_z die Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung. Wie für die Konzentration, gilt für die Temperatur in axialer Richtung die Annahme: $T(t, r, z) = T(t, z)$. Für die Enthalpiebilanz im Inneren des idealen Strömungsrohrreaktor gilt dann:

$$\frac{\partial(dV\rho c_p T)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho c_p u_z T)}{\partial z} - dVr\Delta_r H \quad (52)$$

Nun müssen noch die Randbedingungen berücksichtigt werden, denn an den Wänden des idealen Strömungsrohrreaktors kann Wärmeübertragung stattfinden und wird mit dem Term

$$\frac{dQ}{dV} = -k\frac{dA}{dV} \quad (53)$$

berücksichtigt. Insgesamt kann dann für die Enthalpiebilanz geschrieben werden:

$$\frac{\partial(dV\rho c_p T)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho c_p u_z T)}{\partial z} - dVr\Delta_r H - k\frac{4}{d_R}(T - T_W) \quad (54)$$

Hier wurde der Zusammenhang

$$\frac{dA}{dV} = \frac{d_R \pi dz}{(d_R/2)^2 \pi dz} = \frac{4}{d_R} \quad (55)$$

ausgenutzt, wobei d_R den Durchmesser des Reaktors bezeichnet.

Auch der ideale Strömungsrohrreaktor soll hier nur vorgestellt werden, weshalb an dieser Stelle nicht näher auf diesen Reaktortyp eingegangen wird.

5 Mechanismus der Methanol-Synthese

Methanol wird zum Großteil durch verschiedene Verfahren aus Erdgas gewonnen. Es lässt sich aber auch aus einer Synthesereaktion aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff herstellen. Dabei reagieren letztere Spezies über einer Katalysatoroberfläche. Üblicherweise handelt es sich bei dem Katalysator um eine Variation eines Cu/Zn/Al- Katalysators. Es existieren zum Mechanismus der bei diesem Herstellungsprozess ablaufenden Reaktion eine Reihe von Forschungsarbeiten, welche im Grunde genommen alle ähnliche Ergebnisse liefern. Bei der Reformierung von Methanol zu Wasserstoff wird genau dieser Mechanismus ausgenutzt, jedoch genau in entgegengesetzter ablaufender Richtung. Damit diese Reaktionen in entgegengesetzter Richtung ablaufen, müssen aus den Überlegungen der vorangegangenen Abschnitte andere Reaktionsbedingungen vorliegen, welche sich auf die Gleichgewichtskonstante K auswirken. Aus der Relation $K = \frac{k_{hin}}{k_{rueck}}$, lässt sich also ein reaktionskinetisches Modell dann aufstellen, wenn bei einer reversiblen Reaktion die Geschwindigkeitskonstante k in einer Richtung bekannt ist und gleichzeitig der entsprechende Wert der Gleichgewichtskonstanten K . K ist verknüpft mit den thermodynamischen Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Spezies, diese müssen daher bekannt sein. Für das vorliegende Problem wird der in [8] beschriebene Mechanismus für die Modellbildung verwendet. Das Modell enthält dann folgende Elementarreaktionen:

- 1 : $\text{H}_2\text{O} + * \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$
- 2 : $\text{H}_2\text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{H}^*$
- 3 : $2\text{OH}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}^*$
- 4 : $\text{OH}^* + * \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{H}^*$
- 5 : $2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2^*$
- 6 : $\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$
- 7 : $\text{CO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + *$
- 8 : $\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$
- 9 : $\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCOO}^* + *$
- 10 : $\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COO}^* + *$
- 11 : $\text{H}_2\text{COO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}^* + \text{O}^*$
- 12 : $\text{H}_3\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}^* + *$
- 13 : $\text{CH}_3\text{OH}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + *$

6 Implementierung in Cantera

Es soll nun ein Modell eines Reformers in Cantera implementiert werden. Dies geschieht hier über das Python Interface von Cantera. Der wichtigste Teil der Simulation ist hierbei das sog. "Input File". Dieses enthält alle Informationen über der in der Simulation vorkommenden Phasen, Reaktionen und Spezies. Im folgenden werden die einzelnen Teile des "Input Files" näher erläutert und die für die Simulation verwendete Implementierung vorgestellt.

6.1 Phasen

Für jede dem Problem zugrundeliegenden Phase sollte im "Input File" ein korrespondierender Eintrag stehen. Cantera besitzt eine Reihe von verschiedenen Phasen wie beispielsweise ein ideales Gas, ein einphasiger Festkörper, ein Metall oder eine ideale Oberfläche bzw. Grenzfläche welche mit den Einträgen `ideal_gas`, `stoichiometric_solid`, `metal`, `ideal_interface` implementiert sind. Eigenschaften der Phasen können mit ihren jeweiligen Stichwörtern spezifiziert werden. Zu den wichtigsten Eigenschaften gehören `name`, `elements`, `species`, `reactions`, `initial_state`, und `transport`.

Bei einem Problem können verschiedene Phasen des gleichen Typs auftreten, weshalb das Feld `name` ihrer Unterscheidung dient.

Der Eintrag `elements` sollte alle innerhalb der Phase auftretenden Elemente enthalten. Cantera besitzt ein Datenbank File, welches alle in der Praxis relevanten Elemente enthält. Sollte bei einer bestimmten Problemstellung ein Element auftreten, welches diese Datenbank nicht enthält, so muss diese im "Input File" separat deklariert werden.

Im `species` Eintrag sollten alle in der Phase vorkommenden chemischen Substanzen aufgelistet sein. Ihre eigentliche Definition erfolgt jedoch an einer anderen Stelle, sie wird im Unterpunkt Spezies näher behandelt. Es soll an dieser Stelle schon einmal erwähnt werden, dass Cantera bereits mit einer handvoll von fertigen "Input Files" ausgestattet ist. Beispielsweise kann man die im "gri30" - "Inputfile" definierten Spezies H, O und N mit der Syntax `gri30: H O N` hinzufügen ohne sie noch einmal mit ihren Eigenschaften zu deklarieren.

Alle in der gegebenen Phase vorkommenden chemischen Reaktionen sollten im Eintrag `reactions` aufgelistet sein. Auch hier können von bereits fertigen "Input Files" Reaktionen übernommen werden. Die genaue Vorgehensweise der Auflistung wird weiter unten erläutert.

Der `initial_state`-Eintrag legt den Zustand, beispielsweise Druck und Temperatur der Phase bei ihrem Aufruf im Hauptprogramm fest.

Transporteigenschaften werden im Eintrag `transport` hinterlegt. Auch hier bietet es sich an diese von einem bereits existierenden "Input File" zu importieren, falls sie für die betrachtete Spezies existieren.

Wir betrachten hier die Einträge der Phasen `ideal_gas` und `ideal_interface` näher, da sie für die vorliegende Problemstellung relevant sind.

Das Trägergas welches das Methanol enthält und dieses zum Reformier transportiert, wird in diesem Fall als `ideal_gas` modelliert. Es bietet sich nun an für dieses Gas den wie zuvor erwähnt auf ein existierendes "Input File" zurück zu greifen, denn es existiert bereits ein für CHEMKIN II entwickeltes "Input File", welches einen Mechanismus für die Verbrennung natürlicher Gase repräsentiert. Dieses CHEMKIN II File (GRI-MECH 3.0), entwickelt durch die Unterstützung des Gas Research Institutes, im Zusammenarbeit mehrerer Universitäten wurde auf das für Cantera benötigte Format umgeschrieben und heißt dort `gri30`. Die Syntax `gri30:` bewirkt, dass für alle danach stehenden Namen im `species` bzw. `reactions` Eintrag in der `gri30.cti`-Datei nach den entsprechenden Deklarationen gesucht wird. Es müssen hierbei nur noch im Hauptprogramm die Molenbrüche der einzelnen im Trägergas vorkommenden Spezies festgelegt werden. Der Eintrag im "Input File" schaut wie folgt aus:

```
ideal_gas(name = "gas",
elements = " O H C N Ar ",
species = ""gri30: H2 H O O2 OH H2O HO2 H2O2 C
CH
CH2 CH2(S) CH3 CH4 CO CO2 HCO CH2O
CH2OH CH3O
CH3OH C2H C2H2 C2H3 C2H4 C2H5 C2H6
HCCO CH2CO HCCOH
N NH NH2 NH3 NNH NO NO2 N2O HNO CN
HCN H2CN HCNN HCNO HOCN HNCO NCO N2
AR C3H7
C3H8 CH2CHO CH3CHO """,
reactions = "gri30:all",
options = ['skip_undeclared_elements',
'skip_undeclared_species'],
initial_state = state(temperature = 300.0,
pressure = OneAtm)
)
```

Mit den Stichwörtern `'skip_undeclared_elements'` und `'skip_undeclared_species'` im `options`-Eintrag wird bewirkt,

dass nur die Reaktionen importiert werden, die auch nur die chemischen Verbindungen im `species`-Eintrag enthalten.

Die Katalysatoroberfläche wird bei dem vorliegenden Problem mit dem Eintrag `ideal_interface` implementiert. Der Eintrag im "Input File" muss die im vorangegangenen Abschnitt angesprochenen Mechanismus der Methanol Synthese vorkommenden Oberflächen-Intermediate enthalten. Ein freier Oberflächenplatz wird in diesem Fall mit "*" bezeichnet und adsorbierte Spezies als eine Verbindung mit "*" dargestellt. Ein adsorbiertes Wassermolekül beispielsweise wird also mit "H2O*" gekennzeichnet. Die Wahl der Symbole ist jedoch völlig willkürlich, die Spezies müssen nur unter dem gleichen Namen an einer relevanten Stelle deklariert werden. Die Phase der Katalysatoroberfläche wird wie folgt implementiert:

```
ideal_interface(name = "Cu/Zn/Al_surf",
elements = " Cu Zn Al",
species = "" * H2O* OH* H* O* CO* CO2*
HCOO* H2COO* H3CO* CH3OH* """,
phases = "gas",
site_density = [2.7063e-9, "mol/cm2"],
reactions = "all",
options = ["skip_undeclared_elements",
"skip_undeclared_species"],
initial_state = state(temperature = 300
.0,
coverages = "O*:0.01,
CH3OH*:0, *:0.99"))
```

Das Stichwort `"all"` im `reactions`-Eintrag bewirkt, dass auf der Oberfläche alle Reaktionen ablaufen können, die in *diesem* "Input-File" deklariert sind.

6.2 Reaktionen

Die für das Trägergas relevanten Reaktionen werden aus dem `gri30` File übernommen. Die Oberflächen-Reaktionen müssen jedoch noch implementiert werden. Cantera besitzt eine Reihe von Reaktionsmodellen, hier soll jedoch nur das druckunabhängige Reaktionsmodell `reaction` und das Modell der Oberflächenreaktion `surface_reaction` angesprochen werden.

Eine chemische Reaktion, dessen Geschwindigkeitskonstante in Vorwärtsrichtung durch die Gleichung,

$$k = AT^b \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\} \quad (56)$$

- also der bereits erwähnten modifizierten Arrhenius-Gleichung - bestimmt ist, kann durch einen `reaction`-Eintrag implementiert werden. Zum Beispiel könnte die Umwandlung von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff in Kohlendioxid folgendermaßen eingebunden werden:

```
reaction("O2 + CO <=> O + CO2",
kf-Arrhenius(A=2.50000E+12, b=0, E=47800))
```

Um sicherzustellen, dass Cantera mit den richtigen Einheiten rechnet, sollten zu Beginn des "Input Files", die richtigen Einheiten im `units`-Eintrag spezifiziert werden. Dort kann man auch die Einheit der Arrhenius-Aktivierungsenergie festlegen:

```
units(length = 'cm', quantity = 'mol', act_energy =
'cal/mol')
```

Die für die Simulation relevanten heterogenen Oberflächenreaktionen können in Cantera mit dem Eintrag `surface_reaction` implementiert werden. Die Geschwindigkeitskonstante in Vorwärtsrichtung wird dann durch eine erweiterte Form der modifizierten Arrhenius-Gleichung bestimmt:

$$k = AT^b \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\} \prod_k 10^{a_k \theta_k} \theta_k^{m_k} \exp\left\{-\frac{E_k \theta_k}{RT}\right\} \quad (57)$$

Diese Gleichung drückt eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von anderen Adsorbaten aus. Hierbei ist θ_k der Bruchteil der Oberfläche, die von der k -ten Spezies besetzt ist. a_k , m_k und E_k sind die Abhängigkeitskonstanten der jeweiligen Spezies. Im vorliegenden Fall sind Bedeckungsabhängigkeiten nicht bekannt und die Koeffizienten liegen in Form der modifizierten Arrhenius-Gleichung vor, weshalb letztere Konstanten weggelassen werden.

Ein Modell für Stöße der Gasmoleküle mit der Oberfläche, welche zum Haftens des Gasmoleküls an dieser führen, kann durch die sog. "sticking coefficients"

beschrieben werden:

$$\gamma = aT^b \exp\left\{-\frac{c}{RT}\right\} \quad (58)$$

γ drückt hierbei eine Wahrscheinlichkeit des Gasmoleküls an der Oberfläche zu haften aus. Dabei müssen die Konstanten a , b , und c so gewählt werden, dass γ für alle Temperaturen zwischen 0 und 1 liegt. Mit dem "sticking coefficient" wird dann die Geschwindigkeitskonstante in Vorwärtsrichtung durch folgende Formel bestimmt:

$$k = \frac{\gamma}{\Gamma_{tot}^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi W}} \quad (59)$$

Γ_{tot} ist hierbei die molare Dichte der Oberflächenplätze, m die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion und W das molekulare Gewicht des Gasmoleküls. Dieses Modell lässt sich folglich nur bei Reaktionen anwenden, welche genau einen Oberflächenplatz, genau ein Gasmolekül und das entsprechend adsorbierte Gasmolekül enthalten.

Die Implementierung einiger auf der Oberfläche ablaufenden Reaktionen schaut dann folgendermaßen aus:

```
# Reaction 1
surface_reaction("H2O + * <=> H2O*", stick(1, 0, 0
))

# Reaction 2
surface_reaction("H2O* + * <=> OH* + H*",
[1.436E+11, 0, (1.39,'eV')])

# Reaction 3
surface_reaction("2 OH* <=> H2O* + O*",
[1.675E+12, 0, 58.9])
```

6.3 Spezies

Die im Trägergas vorkommenden Spezies werden wie bereits erwähnt aus dem `gri30`-"Input File" entnommen. Treten bei einem Problem chemische Substanzen auf, die nicht in einem bereits vorhandenem "Input File" zu finden sind, so müssen diese deklariert werden. Dies geschieht mit der Syntax `species`. Innerhalb des `species`-Eintrags können Eigenschaften der chemischen Substanz spezifiziert werden. Im Feld `name` sollte der Name der Spezies stehen mit dem diese in den Phasen-Einträgen aufgelistet wird. Die chemische Zusammensetzung der Substanz wird im `atoms`-Feld festgelegt.

Im Feld `transport` können Transportparameter hinterlegt werden. Bei dem vorliegenden Problem müssen jedoch nur `species`-Einträge adsorbierter chemischer Substanzen erstellt werden, welche in diesem Fall keine Transporteigenschaften besitzen sollten. Das Feld `transport` wird daher weggelassen.

Die für den vorliegenden Fall wichtigsten Eigenschaften sind die thermodynamischen Eigenschaften der Spezies. Wie bereits erwähnt, liegen bei diesem Problem die Geschwindigkeitskonstanten der ablaufenden Reaktion nicht für beide Richtungen vor. Bei den hier betrachteten Reaktionen handelt es sich um reversible Reaktionen und es gilt der Zusammenhang $K = \frac{k_{hin}}{k_{rueck}}$. Es lässt sich also mit thermodynamischen Daten auf k_{hin} bzw. k_{rueck} schließen, für den Fall, dass eine der beiden Geschwindigkeitskonstanten bekannt ist. Thermodynamische Daten werden im `thermo`-Feld des `species`-Eintrags spezifiziert. Mit den hier hinterlegten Daten berechnet Cantera intern die Werte für $c_p^0(T)$, $H^0(T)$ und $S^0(T)$ der jeweiligen Spezies. Die Daten werden in Form von Polynomkoeffizienten hinterlegt. Hierbei können verschiedene Parametrisierungen verwendet werden. Es muss außerdem das Temperaturintervall angegeben werden, in welchem die angegebenen Daten gelten sollen. Die am häufigsten verwendete Parametrisierung ist die sog. "NASA 7-Coefficient Polynomial"-Parametrisierung, sie stammt aus dem in CHEMKIN II verwendeten Format. Bei diesem Format hängen die Polynomkoeffizienten mit den thermodynamischen Eigenschaften der Spezies folgendermaßen zusammen:

$$\frac{c_p^0(T)}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (60)$$

$$\frac{H^0(T)}{RT} = a_0 + a_1\frac{T}{2} + a_2\frac{T^2}{3} + a_3\frac{T^3}{4} + a_4\frac{T^4}{5} + a_5\frac{1}{T} \quad (61)$$

$$\frac{S^0(T)}{R} = a_0 \ln(T) + a_1T + a_2\frac{T^2}{2} + a_3\frac{T^3}{3} + a_4\frac{T^4}{4} + a_6 \quad (62)$$

Aus [8] sind die sog. Vibrationsmoden ν_i der adsorbierten Spezies bekannt. Mit ihnen kann man die thermodynamischen Potentiale der Spezies bei

verschiedenen Temperaturen durch die sog. "Vibrational Partition Function" [9] berechnen:

$$S_{vib} = -R \sum_i \ln(1 - \exp\{-h\nu_i/kT\}) + R \sum_i \frac{h\nu_i}{kT} \frac{\exp\{-h\nu_i/kT\}}{1 - \exp\{-h\nu_i/kT\}} \quad (63)$$

$$(H(T) - H_0)_{vib} = RT \sum_i \frac{h\nu_i}{kT} \frac{\exp\{-h\nu_i/kT\}}{1 - \exp\{-h\nu_i/kT\}} \quad (64)$$

$$c_{p,vib} = R \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 \frac{\exp\{-h\nu_i/kT\}}{(1 - \exp\{-h\nu_i/kT\})^2} \quad (65)$$

Man erhält dann die einzelnen Koeffizienten durch eine lineare Regression. Die Implementierung einiger auf der Oberfläche adsorbierter Spezies schaut dann folgendermaßen aus:

```
species(name = "H3CO*",
atoms = " C:1 H:3 O:1 Cu:1 ",
thermo = (
NASA([ 300.00, 1000.00], [ 3.32717953e-01, 1
.07876626e-02, -8.27142060e-06, 3
.74706382e-09,
-7.39578477e-13, -3.60768350e+04,
-7.94571668e-01] ))

species(name = "CH3OH*",
atoms = " C:1 H:4 O:1 Cu:1 ",
thermo = (
NASA([ 300.00, 1000.00], [ -1.25187249e+00, 2
.30216515e-02, -2.72918119e-05, 1
.85227958e-08,
-5.16211772e-12, -4.95265165e+04, 5
.68408825e+00] ))

species(name = "CO2*",
atoms = " C:1 O:2 Cu:1 ",
thermo = (
NASA([ 300.00, 1000.00], [ 3.74615743e-01, 8
.40148436e-03, -8.53238937e-06, 5
.33880915e-09,
-1.53107708e-12, -5.56830103e+04, 4
.32284155e-02] ))
```

6.4 Python Skript

Phasen Für das vorliegende Problem werden zunächst Objekte für das Trägergas und der Katalysatoroberfläche benötigt. Ein Objekt für das Gas lässt sich mit der Cantera-Klasse `Solution` erstellen. Für die Oberfläche kann die Klasse `Interface` benutzt werden. Beide Klassen benötigen als Argumente den Namen des "Input Files" und den Namen der Phase im "Input File". Die Klasse `Interface` benötigt zusätzlich als Argument eine Liste mit Objekten, die mit der Klasse `Interface` interagieren können. Im diesem Fall ist dies nur das Objekt des Trägergases. Mit der Klassen-Methode `TP` können Temperatur bzw. Druck der Phasen festgelegt werden. Die Methoden `X` und `Y` legen Molen- bzw. Massenbrüche der Spezies eines `Solution`-Objektes fest.

```
import cantera as ct

p_gas = 1*ct.one_atm
p_surf = 1*ct.one_atm
gas = ct.Solution('methanol_reform.cti', "gas")
gas.TP = t, p_gas
gas.X = "CH3OH:1, H2:0, O2:0, H2O:1 CO2:0, CO:0"
surf = ct.Interface("methanol_reform.cti",
"Cu/ZnO/Al_surf", [gas])
surf.TP = t, p_surf
```

Reaktor Die Modellierung des Reformers soll in Form eines idealen Strömungsreaktors erfolgen, dessen Wände aus der Katalysatoroberfläche besteht. Cantera besitzt jedoch keine Klasse, die ein solches Modell direkt repräsentiert. Nun gibt es aber die Klasse `IdealGasReactor`, welche einen 0-dimensionalen Reaktor darstellt und Oberflächenreaktionen an seinen Wänden durch die Klasse `ReactorSurface` zulässt. Hierbei nimmt die Klasse `IdealGasReactor` als Argument ein Objekt einer Phase, im vorliegenden den Fall die des Trägergases. `ReactorSurface` benötigt als Argumente

das Objekt einer Oberfläche, in diesem Fall die Katalysatoroberfläche, ein Objekt des `IdealGasReactors` und die Fläche der Wand.

```
length = 0.1 # meter

# Anzahl der Reaktoren der Kette
Nreactors = 201

# Laenge und Volumen eines Reaktors der Reaktorkette
rlen = length/(NReactors-1)
porosity = 0.3 #Mass fuer die Poroesitaet der
Oberflaeche
area = 10e-4 # meter^2
rvol = area * rlen * porosity

# Katalysatorflaeche eines Reaktors
cat_area_per_vol = 1e5 # /meter^3 Teilchendichte
des Katalysators
cat_area = cat_area_per_vol * rvol

# Massenstrom
velocity = 40e-2/60 # 40cm/minute Gasgeschwindigkeit
mass_flow_rate = velocity * gas.density * area

# Erstellung eines Reaktorobjektes
r = ct.IdealGasReactor(gas)
r.volume = rvol

# Reservoir Objekt, welches den Reaktor
repraesentiert, der sich unmittelbar vor dem
"aktuellen" befindet
upstream = ct.Reservoir(gas, name="upstream")
# Reservoir Objekt, das den Auspuff eines Reaktors
simuliert
downstream = ct.Reservoir(gas, name="downstream")

# Erstellung eines Objekts der Reaktoroberflaeche
rsurf = ct.ReactorSurface(surf, r, A=cat_area)

# Das MassFlowController Objekt stellt sicher dass
immer der gleiche Massenstrom herrscht
m = ct.MassFlowController(upstream, r,
mdot=mass_flow_rate)

# um den Massenfluss im Auspuff konstant zu halten
wird ein PressureController Objekt benoetigt
v = ct.PressureController(r, downstream, master=m,
K=1e-5)

# ReaktorNet ist das Objekt mit dem der Reaktor zum
stationaeren Zustand gebracht werden kann
sim = ct.ReactorNet([r])
```

Ein idealer Stömungsrohrreaktor kann nun durch eine lineare Kette vieler dieser Reaktoren simuliert werden. Wie im Abschnitt über ideale Reaktoren bereits erwähnt wurde zeichnet sich ein idealer Strömungsrohrreaktor unter Anderem dadurch aus, dass es zu keiner Rückvermischung entlang axialer Richtung kommt. Man kann sich deshalb von einem Reaktor zu nächsten Reaktor hangeln. Umgesetzt wird dies, indem man den Zustand des Gases eines zum stationären Zustand integrierten Reaktors in das Reservoir eines neuen Reaktor überführt. Es genügt jedoch den gleichen Reaktor zu benutzen, er muss nur reinitialisiert werden.

```
for n in range(NReactors):
# Das Reservoir "upstream" wird immer auf dem
Gleichgewichtszustand des vorigen Reaktors
gesetzt
gas.TDY = r.thermo.TDY
upstream.syncState()
sim.reinitialize()
sim.advance_to_steady_state()
dist = n * rlen # Zurueckgelegte Strecke des
Gases
```

7 Schluss

Die Simulation konnte bisher noch keine vernünftigen Ergebnisse liefern, denn es sind leider noch nicht alle der thermodynamischen und kinetischen

Parameter der an den Reaktionen beteiligten Spezies bekannt.

Literatur

- [1] Carl H. Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich. *Electrochemistry*, Weinheim a. o. 1998.
- [2] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken. *Technische Chemie*, Weinheim 2013.
- [3] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken. *Chemische Reaktionskinetik*, Stuttgart u.a. 1987.
- [4] Marcus Elstner. *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*, Berlin 2017.
- [5] Gerhard Emig, Elias Klemm. *Chemische Reaktionstechnik*, Berlin 2017.
- [6] Günter Jakob Lauth, Jürgen Kowalczyk. *Thermodynamik : Eine Einführung*, Berlin 2015.
- [7] K.M. Vanden Bussche, G.F. Froment. *Steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst*, *J. Catal.* 161 (1996) 1–10
- [8] Maximilian Peter, Matthias B. Fichtl, Holger Ruland, Stefan Kaluza, Martin Muhler, Olaf Hinrichsen *Detailed kinetic modeling of methanol synthesis over a ternary copper catalyst*, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 480–491.
- [9] Karl K. Irikura *Appendix B Essential Statistical Thermodynamics*, Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 (https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/mml/csd/informatics_research/app_b2_rev.pdf).
- [10] cantera.org