

1 Einleitung

Bei der Entwicklung von Anlagen und Produkten spielt der Einsatz von Computersimulationen eine immer bedeutendere Rolle. Ziel ist es dabei, die Entwicklungszeiten zu verkürzen um Kosten zu senken und sich so Wettbewerbsvorteile zu verschaffen. Dabei werden naturgemäß die Ansprüche an die Simulationsprogramme bezüglich ihrer Vorhersagekraft zum realen Produkt oder Prozess immer höher. So genügt es in vielen Anwendungsbereichen längst nicht mehr, einfache empirische Modelle in die Simulationen zu implementieren. Stattdessen werden physikalisch-chemische Modelle benötigt, um einerseits zuverlässige Vorhersagen zu erhalten und andererseits ein vertieftes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse zu gewinnen. Bereits zu Beginn der Entwicklung von Simulationen für chemische Prozesse wurde deren Potential deutlich, und bis heute ist es nicht ausgeschöpft [1].

Beispielsweise wird in der Motorenentwicklung oder in der Auslegung verfahrenstechnischer Anlagen vermehrt auf den Einsatz von Simulationen gesetzt, wobei sich jedoch durch die hohe Komplexität solcher Systeme immer wieder die Grenzen der Modelle zeigen. Um die hohe Komplexität dieser Systeme zu beherrschen, ist es notwendig diese in Teilsysteme zu zerlegen und diese Teilsysteme jeweils durch Submodelle zu beschreiben. In reaktiven Systemen werden neben Submodellen zur Strömung oder Turbulenz auch Modelle zur detaillierten Chemie benötigt.

Je nach Anwendungsfall ist für die Beschreibung des Gesamtsystems die Bedeutung der einzelnen Submodelle unterschiedlich zu gewichten. Bei Anwendungen, die primär durch die Reaktionschemie bestimmt werden, ist ein detailliertes Modell zur Beschreibung der Chemie essentiell, während bei Anwendungen, die stark von der Strömung bestimmt sind, oftmals schon ein einfacheres chemisches Modell den Anforderungen genügt. Als aktuelle Anwendungsbeispiele, die primär durch die Reaktionschemie bestimmt werden, seien hierbei die Entwicklung neuer motorischer Konzepte wie etwa dem HCCI-Brennverfahren [2],[3],[4],[62] oder die homogene Oxidehydrierung von Propan zur Herstellung von Propen in der chemischen Industrie genannt. Bei beiden genannten Beispielen spielt die Kinetik der chemischen Reaktionen eine zentrale Rolle im Prozess. Gerade bei solchen Anwendungsbeispielen sind gesicherte Erkenntnisse der Reaktionschemie unabdingbar, um in ihrer Vorhersagekraft belastbare Aussagen treffen zu können. Insbesondere das durch die Ergebnisse von Simulationen gewonnene Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse unterstützt die Entwicklung nachhaltig.

Da in realen Anwendungen die Reaktionschemie in der Regel nur ein Aspekt des Gesamtsystems darstellt, muss für die detaillierte Untersuchung der Reaktionschemie ein System gefunden werden, das die Vernachlässigung der anderen Teilmodelle wie Turbulenz und Strömung zulässt. Dies führt zum Ansatz der Entwicklung von Detailexperimenten. Es sollen also keine Pilotanlagen untersucht werden, die der späteren Endanlage weitgehend entsprechen und Aussagen über das Gesamtsystem zulassen. Statt dessen wird eine Versuchsanlage benötigt, die sich ausschließlich zur Untersuchung eines

Submodells, in diesem Fall der Reaktionschemie, eignet. Für solche Untersuchungen werden seit Jahren sowohl Rohrreaktoren als auch schnelle Kolben-Kompressionsmaschinen, im englischen als Rapid Compression Machines (RCM) bezeichnet, eingesetzt.

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, eine solche RCM aufzubauen, in Betrieb zu nehmen und ihr Verhalten zu charakterisieren. Mit dem dann verfügbaren Experiment war im zweiten Schritt die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, hier insbesondere Propan, im Temperaturbereich zwischen 700 und 1200 Kelvin zu untersuchen. Mit den so gewonnenen Ergebnissen sollte in einem dritten Schritt ein Modell zur chemischen Kinetik der Oxidation von Propan, ein sog. Reaktionsmechanismus überprüft werden.

Während die Reaktionsmechanismen für die klassische Verbrennung bei Temperaturen oberhalb 1200 Kelvin bereits sehr gut erforscht und schon lange Zeit in Gebrauch sind, ist die Kinetik der Oxidation bei niedrigeren Temperaturen unterhalb dieser Schwelle weniger bekannt. Ursache hierfür ist die wesentlich komplexere, stark brennstoffspezifische Chemie der beteiligten Stoffe. So verläuft die Oxidation im Niedertemperaturbereich über völlig andere Stoffklassen wie beispielsweise organische Peroxide, Aldehyde und Ketone [9].

In der vorliegenden Arbeit wird die Niedertemperatur-Oxidation von Propan aus zwei Gründen untersucht. Als C₃-Kohlenwasserstoff verfügt Propan im Gegensatz etwa zu Methan im Niedertemperaturbereich über eine vielfältige und komplexe Reaktionschemie. Bei höheren Kohlenwasserstoffen steigt die Komplexität des Reaktionsmechanismus mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome stark an, da weit mehr chemische Verbindungen entstehen können. Der zweite Grund liegt in der aktuellen Fragestellung von Verfahrensentwicklungen in der chemischen Industrie, die großes Interesse an der Herstellung von Propen aus Propan zeigt.

So werden bei einem Reaktionsmechanismus zur Verbrennung von Propan im Hochtemperaturbereich 57 chemische Spezies und 391 Elementarreaktionen benötigt, während der hier verwendete Niedertemperaturmechanismus aus 135 Stoffen und mehreren tausend Reaktionsgleichungen zusammengesetzt ist [5]. Somit war es notwendig eine größere Anzahl Spezies zu messen, um die experimentellen Ergebnisse mit der Rechnung vergleichen zu können. Mittels gaschromatographischer Messung wird eine ausreichende Anzahl Spezies erfasst und mit der Rechnung verglichen. Dieser Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit den Ergebnissen der Simulation zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus wird als Validierung bezeichnet.

Ein weiterer wichtiger Punkt der vorliegenden Arbeit war es, den entwickelten Reaktionsmechanismus zu validieren und damit Vorhersagen bezüglich einer verfahrenstechnischen Anwendung der Oxidehydrierung von Propan zu Propen treffen zu können.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden kurz die Grundlagen der Reaktionskinetik sowie ihrer Simulation umrissen. Dabei werden auch die für die Arbeit notwendigen Kenntnisse von Selbstzündung und Produktverteilungen beschrieben. Kapitel 3 beschreibt die Versuchsanlage und deren Betriebsweise und Grenzen. Kapitel 4 befasst

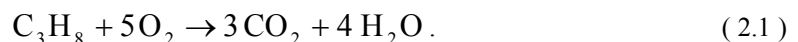
sich ausführlich mit der verwendeten Messtechnik, insbesondere der eingesetzten gaschromatographischen Analysentechnik. Neben Aufbau und Auswahl des Messsystems werden auch die Grundlagen der Messtechnik und die Messfehler aufgezeigt. Das Kapitel 5 beschreibt das Verhalten der RCM und die grundlegenden Anlagenparameter wie Dichtigkeit, Wärmeverluste bei und nach der Kompression und den Abgleich mit der Simulationsrechnung. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Entwicklung eines möglichst einfachen aber effektiven Wandwärmeverlustmodells gelegt. Im 6. Kapitel werden schließlich die Ergebnisse zur Selbstzündung von Kohlenwasserstoffen und der Oxidehydrierung von Propan vorgestellt. Soweit möglich erfolgt dabei jeweils der Vergleich von Simulation und Experiment. Besonders bei der Betrachtung der Oxidehydrierung werden die Einsatzmöglichkeiten eines solchen validierten Reaktionsmechanismus aufgezeigt, indem dieser beispielhaft zur Bewertung eines industriellen verfahrenstechnischen Prozesses herangezogen wird. Abschließend wird ein kurzer Ausblick gegeben.

2 Oxidation von Kohlenwasserstoffen in homogener Phase

Wie in der Einleitung beschrieben, spielen Oxidationsreaktionen in vielen technischen Bereichen wie der Verbrennung oder der chemischen Verfahrenstechnik eine wichtige Rolle. Im vorliegenden Kapitel wird ein Überblick über das Reaktionsverhalten von Kohlenwasserstoffen unter Verbrennungs- bzw. Oxidationsbedingungen gegeben.

2.1 Chemie der Verbrennung

Verbrennungs- bzw. Oxidationsprozesse beruhen darauf, aus den stabilen Ausgangsstoffen Brennstoff und Sauerstoff unter Änderung der Energie neue Stoffe zu erzeugen. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen geschieht dies im klassischen Fall aus Brennstoff und Luft zu Kohlendioxid und Wasser unter erheblicher Wärmefreisetzung. Am Beispiel der Verbrennung von Propan kann dies verdeutlicht werden. Die vollständige Verbrennung von Propan mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser erfolgt in der Form



Vollständige Verbrennung bedeutet dabei, dass exakt soviel Sauerstoff zur Verfügung steht, wie zur vollständigen Umsetzung des Brennstoffes in Kohlendioxid und Wasser benötigt wird. Die Reaktion wird in diesem Fall als stöchiometrisch bezeichnet. Als Kennzahlen der Abweichung dieser stöchiometrischen Bedingungen werden die Luftzahl λ bzw. das Äquivalenzverhältnis Φ verwendet. Diese sind durch die Molenbrüche x_i definiert als:

$$\lambda = \frac{x_{\text{Luft}} / x_{\text{Brennstoff}}}{(x_{\text{Luft}} / x_{\text{Brennstoff}})_{\text{stöchiometrisch}}} = \frac{1}{\Phi} . \quad (2.2)$$

Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, dass die Beispielreaktion sowohl über eine Luftzahl als auch ein Äquivalenzverhältnis von 1 verfügt.

Obige Reaktionsgleichung stellt jedoch nur die sog. Brutto-Reaktion dar. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die Reaktion in dieser Form nicht stattfindet. Statt dessen finden eine Vielzahl von Reaktionen statt, bis aus Propan die Produkte entstehen. Diese, tatsächlich auf molekularer Ebene ablaufenden Reaktionen nennt man Elementarreaktionen.

Notwendige Voraussetzung für Verbrennungs- bzw. Oxidationsprozesse in der Gasphase ist die Entstehung von Radikalen, da praktisch alle Elementarreaktionen Radikale als Produkte oder Edukte enthalten. Diese Atome oder Moleküle verfügen über freie Valenzen, d.h. einzelne ungepaarte Elektronen, die für die große Reaktivität dieser Spezies verantwortlich sind. Durch ihre hohe Reaktivität sind diese Spezies in der Regel nur kurzlebig und reagieren bei Kollision mit Molekülen oder anderen Radikalen zu anderen Spezies weiter. In der klassischen Verbrennung bei hohen Temperaturen sind als wichtigste Radikale z.B. OH-, O-, und H-Radikale zu nennen. So beginnt die Reaktion eines Propanmoleküls beispielsweise bei der Kollision mit einem Sauerstoffradikal unter Bildung eines Propylradikals und eines Hydroxylradikals:



Auf solchen Radikalreaktionen basiert die Verbrennung. Durch Art und Ausprägung der verschiedenen Radikalreaktionen wird das Verhalten der Verbrennungsprozesse beeinflusst. So werden in der Reaktion 2.3 aus einem stabilen Molekül und einem Radikal mit zwei freien Valenzen zwei Radikale geschaffen. Diesen Reaktionstyp, bei der die Anzahl der freien Valenzen erhalten bleiben, nennt man Kettenfortpflanzung. Um die Reaktion zu beschleunigen muss jedoch die Anzahl der Radikale erhöht werden, da diese Träger der Reaktion sind. Hierzu dienen sogenannte Kettenverzweigungsschritte, wie beispielsweise die Reaktion:



Generell gilt, dass die Reaktivität der Radikale und ihre Konzentration maßgeblich für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sind. Werden schnelle Kettenverzweigungsreaktionen durchlaufen, so steigt die Radikalkonzentration, wie aus Gleichung 2.4 ersichtlich, deutlich an. Die als Folge dieser Kettenreaktion einsetzende sichtbare Zündung wird auch als Radikalketten-Explosion bezeichnet. Diese ist für die Selbstzündung von Brennstoff-Sauerstoff-Gemischen verantwortlich (siehe Kapitel 0).

Die Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Druck haben nicht nur Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern auch auf die Reaktionswege. So sind bei hohen Temperaturen, im Vergleich zu niedrigen Temperaturen, jeweils andere Radikalspezies und andere Radikalreaktionswege für die Verbrennung maßgeblich. Man kann daher die Verbrennung grob in drei Bereiche einteilen, wie in Abbildung 2.1 skizziert. Dabei ist zu beachten, dass die Temperaturbereiche nicht scharfe voneinander abgegrenzt sind, sondern bei den angegebenen Grenztemperaturen ein Übergang von einem Bereich zum anderen stattfindet. So verlieren bei sich verändernden Temperaturen in der Nähe dieser Grenzen bisher dominante Reaktionen zunehmend an Bedeutung während andere oder zusätzliche Reaktionspfade an Bedeutung gewinnen. Die Änderung der Verbrennungsschemie in Abhängigkeit der Temperatur ist somit kein abrupter Prozess sondern ein kontinuierlicher Übergang.

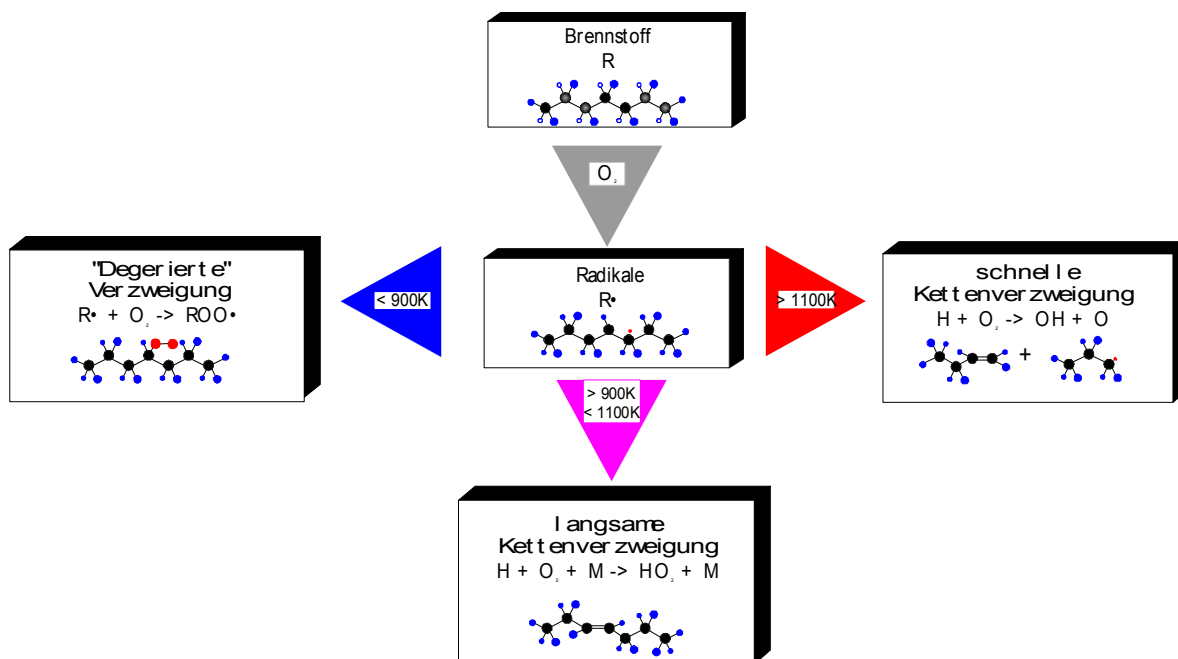


Abbildung 2.1: Temperaturbereiche der Verbrennungskemie [63]

Temperaturen über 1100 Kelvin, im sogenannten Hochtemperaturbereich, gestatten die Bildung sehr kurzlebiger reaktiver Radikale wie die schon erwähnten H-, OH- und O-Radikale. Dadurch ergeben sich sehr schnelle Kettenverzweigungsschritte, die zu der bekannt hohen Reaktionsgeschwindigkeit in der Hauptreaktionszone von Flammen führt.

Im Zwischenbereich von ca. 900 Kelvin bis 1100 Kelvin laufen vermehrt langsamere Reaktionen ab. Diese nehmen sehr stark den Weg über Wasserstoffperoxy-Radikale, z.B. werden aus Wasserstoffatomen mit molekularem Sauerstoff HO_2 -Radikale gebildet. Dieses Radikal ist deutlich weniger reaktiv als die genannten OH- und O-Radikale. Das Wasserstoffperoxy-Radikal bildet beispielsweise bei Kollision mit einem Alkan das Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Dieses muss in einer weiteren Reaktion zu zwei OH-Radikalen zerfallen. Daher ist in diesem Bereich die Verbrennung deutlich langsamer, die zusätzlichen Zwischenprodukte benötigen Zeit sowohl für die Bildung als auch für den erneuten Zerfall. Dies führt zu einer deutlichen Verlangsamung der gesamten Oxidationsprozesse, die unter ca. 900 Kelvin zu langsam sind, um eine reguläre Flamme aufrecht zu erhalten.

Bei Temperaturen unter 900 Kelvin schließlich gewinnen weitere Reaktionen zunehmend an Bedeutung. Diese Reaktionen sind deutlich komplexer und brennstoffspezifischer als die Reaktionen bei höheren Temperaturen. So verlaufen die dortigen Kettenverzweigungsschritte über mehrstufige Reaktionen, die in einem ersten Schritt zu Bildung von organischen Peroxiradikalen durch O_2 -Addition eines organischen Radikals führen. In weiteren Schritten kommt es zu intramolekularen Wasserstoffabstraktionen und einer weiteren Sauerstoffaddition. Ursache dieser intramolekularen Wasserstoffabstraktion ist

die dafür geringe aufzuwendende Aktivierungsenergie der Reaktion. Das so gebildete Diperoxiradikal zerfällt schließlich unter Abgabe von OH-Radikalen zu weiteren Radikalen. Durch die verschiedenen Reaktionen steigt somit die Anzahl der Radikale wieder an. Dies führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Oxidation unter maßgeblicher Beteiligung der HO_2 -Radikale.

Mit den beschriebenen Reaktionen lässt sich auch das Phänomen des negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) erklären, das in Kapitel 0 näher erläutert wird. Bei Anstieg der Temperatur kommt es wegen der Verschiebung des Gleichgewichts zu einer Rückreaktion der durch Sauerstoffaddition entstandenen Diperoxiradikale in die Ausgangsstoffe Sauerstoff und Peroxiradikal. Damit kommt es zu einem Abbruch der Kettenverzweigungsschritte, man spricht auch von degenerierter Kettenverzweigung. Durch diese Zerfallsreaktion wird die Zündverzugszeit in dem relevanten Temperaturbereich bei steigender Temperatur länger, dieser Bereich wird als NTC-Bereich bezeichnet.

Eine Verbrennung im klassischen Sinn zeigt sich diesen tiefen Temperaturen nicht, vielmehr finden vergleichsweise langsame Oxidationen statt. Die Variationsvielfalt der angesprochenen Additionsreaktionen ist extrem groß. Dabei können zusätzliche Stoffklassen wie die bereits angesprochenen Peroxide und Diperoxide gebildet werden. Daneben sind auch Alkohole, Ketone und Aldehyde an den Reaktionen beteiligt, neben intramolekularen Umlagerungen sind ebenso Dimerisierungen möglich. Es ist somit einleuchtend, dass die Oxidation im Niedertemperaturbereich durch die Vielzahl der beteiligten Stoffe, im Gegensatz zur Hochtemperaturoxidation, sehr stark brennstoffspezifisch ist. Diese Oxidationsprozesse bei tiefen Temperaturen beinhalten komplexe, thermisch und chemisch sehr instabile Moleküle und Radikale, deren Chemie bis heute nicht vollständig geklärt ist.

In Abbildung 2.2 ist ein kleiner Ausschnitt aus dem Reaktionsflussschema der Oxidation von Propan dargestellt. Dabei wurden die wichtigsten geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen des Oxidationsverlaufes dargestellt. Die Vielzahl der C3-Peroxid- und Diperoxid-Verbindungen verdeutlichen dabei die brennstoffspezifischen Reaktionen und die Komplexität der Gasphasenchemie.

Hierzu sei bereits angemerkt, dass für eine aussagekräftige Simulation zumindest die wichtigsten dieser komplexen Reaktionen beschrieben und die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden müssen. Hier liegt die größte Herausforderung bei der Simulation von Verbrennungsprozessen im Tieftemperaturbereich.

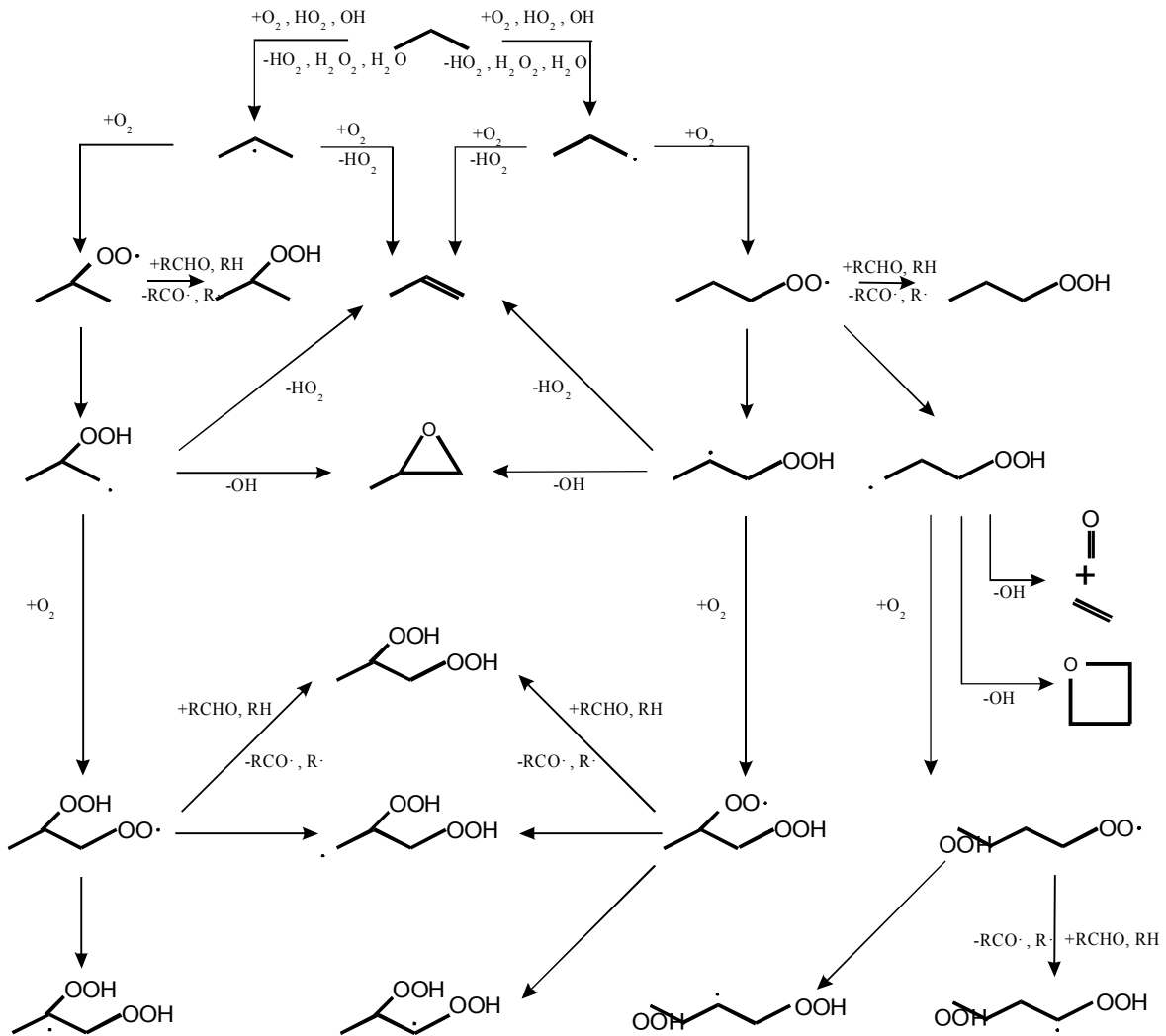
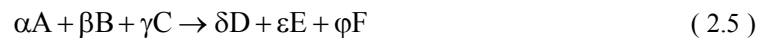


Abbildung 2.2: Ausschnitt aus dem Reaktionsflussschema der Niedertemperaturoxidation von Propan [63]

2.2 Kinetik der Kohlenwasserstoff-Oxidation

Neben den bereits beschriebenen Reaktionswegen ist auch die Geschwindigkeit, mit der die jeweiligen Reaktionen ablaufen, von großer Bedeutung. Allgemein kann eine Elementarreaktion I wie folgt geschrieben werden:



Das Geschwindigkeitsgesetz einer Elementarreaktion I wird nach der Formel berechnet:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \quad (2.6)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_1 ist in der Regel nicht-linear von der Temperatur abhängig. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Geschwindigkeitskoeffizient lässt sich nach Arrhenius wie folgt beschreiben:

$$k_1 = A' \cdot T^b \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Dabei ist $E_{a,1}$ die Aktivierungsenergie, T die Temperatur in Kelvin, R die allgemeine Gaskonstante und $A' \cdot T^b$ entspricht einem präexponentiellen Faktor.

Das Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung 2.6 gilt nur für Elementarreaktionen über dem gesamten Temperaturbereich [52], daher muss die Simulation der Reaktionschemie mittels Elementarreaktionen erfolgen, um ebenfalls über dem gesamten Temperaturbereich Gültigkeit zu haben. Zwar kann das Geschwindigkeitsgesetz einer Brutto-Reaktion ebenfalls aufgestellt werden, die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion erfolgt jedoch durch Messung. Damit gilt dieser nur unter den Bedingungen des Messpunktes. Vorhersagen, welche Werte der Koeffizient etwa bei anderen Temperaturen annimmt, sind damit nicht möglich.

2.3 Grundlagen der Zündprozesse

Zündung

Unter einer Zündung versteht man den instationären Prozess einer Reaktion, der zur Bildung einer Flamme oder dem sehr schnellen, vollständigen Abbau der Ausgangsstoffe zu Produkten führt. Die Zündung kann induziert werden, wie es beispielsweise bei der klassischen Funkenzündung im Motor der Fall ist. Alternativ kann das System auch ohne derartige „Fremdenergie“ gezündet werden. Diese Selbstzündung basiert nur auf physikalisch-chemischen Vorgängen in einem geschlossenen System, die durch Druck und Temperatur verursacht werden, d.h. hierbei wird keine Fremdenergie in Form eines Zündfunkens eingebracht.

In Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen Druck, Temperatur und Zusammensetzung erfolgt bei einem Gemisch aus Brennstoff und Oxidator entweder keine Reaktion, eine langsame Reaktion oder eine Reaktion die zur Zündung führt. Für untersuchte Mischungen aus brennbarem und oxidierendem Gas finden sich Diagramme, in denen die Zündgrenzen über Temperatur und Druck aufgetragen sind [52]. Für Kohlenwasserstoffe ist in Abbildung 2.3 eine schematische Darstellung der Zündgrenzen aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Zündgrenze weder mit steigender Temperatur, noch steigendem Druck linear