

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5957

**Studie eines vollständigen  
C<sub>1</sub>-Reaktionsmechanismus  
zur isothermen Oxidation  
in superkritischen Fluiden**

**H. J. Ederer, C. E. Mas**

Institut für Technische Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Juli 1997

---



Forschungszentrum Karlsruhe  
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 5957

Studie eines vollständigen  $C_1$  - Reaktionsmechanismus  
zur isothermen Oxidation in superkritischen Fluiden

H.J. Ederer, C.E. Mas

Institut für Technische Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

**Als Manuskript gedruckt**  
**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**  
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**  
**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**  
**ISSN 0947-8620**

# Studie eines vollständigen C<sub>1</sub>- Reaktionsmechanismus zur isothermen Oxidation in superkritischen Fluiden

## Zusammenfassung

Die Studie umfaßte eine kritische chemische Beurteilung der Oxidationsdynamik von H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> und CH<sub>3</sub>OH in überkritischem Wasser bei isothermischen Bedingungen, wobei ein Reaktionsmechanismus von Eric E. Brock and Phillip E. Savage AIChE Journal Vol. 41, No. 8. 1874-1888 August (1995) aus der Literatur entnommen wurde. Bei den hierbei verwendeten Werte handelte es sich um diejenigen, welche für die hohen Drucken veröffentlicht worden waren. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 650°K bis 873°K. Die O<sub>2</sub> Konzentration lag bei den untersuchten Substanzen über oder unter der Stöchiometrie der vollständigen Verbrennung.

Die kinetischen Untersuchungen der Oxidation von H<sub>2</sub> anhand einer genaueren Flußanalyse zeigen, daß die Oxidationsdynamik in zwei relativ einfachen Oxidationszyklen verständlich gemacht werden kann, in denen die 3 Radikale H (für den Sauerstoffverbrauch), OH (für den H<sub>2</sub>-Verbrauch und H<sub>2</sub>O-Bildung) und HO<sub>2</sub> die zentrale Rolle spielen. Man beobachtet auch, daß ein Austausch des superkritischen Mediums keinen Unterschied in der Oxidationsdynamik verursacht.

Die Oxidation von CO zeigt, daß der Prozeß der Oxidation durch die Bildung eines stationären Zyklus - eines Radikal-Ketten-Zyklus - erklärt werden kann. In diesem Zyklus fungiert das HO<sub>2</sub> Radikal als eine Art „Depot“ oder „Puffer“ gegenüber einer Veränderung der „Einspeisung“ von O<sub>2</sub>. Dadurch wird die Oxidation unempfindlich gegenüber Änderung der O<sub>2</sub>-Konzentration, mit dem Ergebnis, daß die Oxidation in Bezug auf das O<sub>2</sub> von nullter Ordnung ist. Außerdem findet man, daß die globale „Konvertierungsreaktion“ :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  einsetzt, wenn das O<sub>2</sub> zu Ende geht, aber noch Radikale vorhanden sind.

Bei der CH<sub>4</sub>-Oxidation findet man, daß sowohl CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> als auch HO<sub>2</sub> eine „Depot“ Funktion ausüben. Dies äußert sich einmal für das CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, als „Depot“ für das CH<sub>3</sub>, über das Gleichgewicht  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$  und zum anderen Mal für das HO<sub>2</sub>, als „Depot“ für die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, welches wiederum als eine Art „Depot“ für die OH-Radikale fungiert. Die Bildung einer quasi-Stationarität in den Flüssen führt dazu, daß das CH<sub>4</sub> nur durch die Reaktion :  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$  verbraucht wird. Die anderen Radikale sind nur für die Entstehung der Radikal-Kette und für die Reaktionen der Produkte wie CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> etc. verantwortlich. Eine relevante Bildung von Methanol findet nicht statt.

Bei der Methanol-Oxidation zeigt sich, daß bei niedrigen Temperaturen das OH und das HO<sub>2</sub> die Haupttradikale des Angriffs auf CH<sub>3</sub>OH sind, während bei hohen Temperaturen das OH die zentrale Rolle spielt. Die CH<sub>3</sub>OH-Oxidation liefert kein CH<sub>4</sub> als Produkt, solange noch O<sub>2</sub> vorhanden ist, weil das Haupttradikal für die Bildung von CH<sub>4</sub> das CH<sub>3</sub> ist, welches bei vorhandenem O<sub>2</sub> im Gleichgewicht mit dem CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> steht.

Im untersuchten Temperaturbereich und den untersuchten Verweilzeiten bei allen Substanzen fand keine Pyrolyse statt.

# Study of a Complete C<sub>1</sub>-Reaction Mechanism for the Isothermal Oxidation in Supercritical Fluids

## Abstract:

This paper is a critical study of the chemistry of the oxidation dynamics of H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH in supercritical water at isothermal reaction conditions. The reaction mechanism used has been published by Eric E. Brock and Philip E. Savage in the AIChE Journal Vol. 41, No. 8: 1874-1888 in August 1995. The high pressure values published for the kinetic parameter were used by us. The temperature interval investigated ranged from 650 K to 873 K. The concentration of O<sub>2</sub> were varied from strongly understoichiometric to more than stoichiometry for total oxidation.

The reaction calculation of the oxidation of H<sub>2</sub> together with a detailed flow analysis shows two relative simple oxidation cycles for the oxidation dynamics, where three free radicals form the central part of it: H (for the consumption of oxygen), OH (for the consumption of H<sub>2</sub> and the formation of H<sub>2</sub>O) and HO<sub>2</sub> (a typical radical for the low temperature oxidation mechanism). If the supercritical medium water is exchanged by another one, there is no difference in the oxidation dynamics found.

The oxidation of CO results in a stationary radical-chain-cycle. In this cycle the HO<sub>2</sub> radical behaves like a depot radical or a buffer in respect to the O<sub>2</sub> concentration. This leads to an oxidation rate which is nearly independent of the O<sub>2</sub> concentration or the overall order of O<sub>2</sub> for the oxidation of CO is zero. In addition it can be shown that the global conversion reaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  is started by the free radicals still in the system after the complete consumption of O<sub>2</sub>.

For the CH<sub>4</sub> oxidation both the CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and the HO<sub>2</sub> radicals show depot behaviour. The CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> forms something like a depot for CH<sub>3</sub> by the equilibrium  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$ ; the HO<sub>2</sub> depot leads to the formation of a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> depot which is the source of OH radicals. Within quasi stationary flows, the CH<sub>4</sub> is consumed only by the reaction  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ . The reactions with the other radicals close the radical chain cycle in which the products CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> are formed. A relevant formation of CH<sub>3</sub>OH cannot be found with this mechanism.

The oxidation of methanol at low temperature shows a consumption of the CH<sub>3</sub>OH by OH and HO<sub>2</sub>, at higher temperature the OH alone is responsible for the consumption of CH<sub>3</sub>OH. For the oxidation of CH<sub>3</sub>OH there is no CH<sub>4</sub> formed as long as O<sub>2</sub> is within the reaction system. The CH<sub>3</sub> radical concentration - which reacts to CH<sub>4</sub> - is reduced drastically by O<sub>2</sub> by the equilibrium reaction to CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

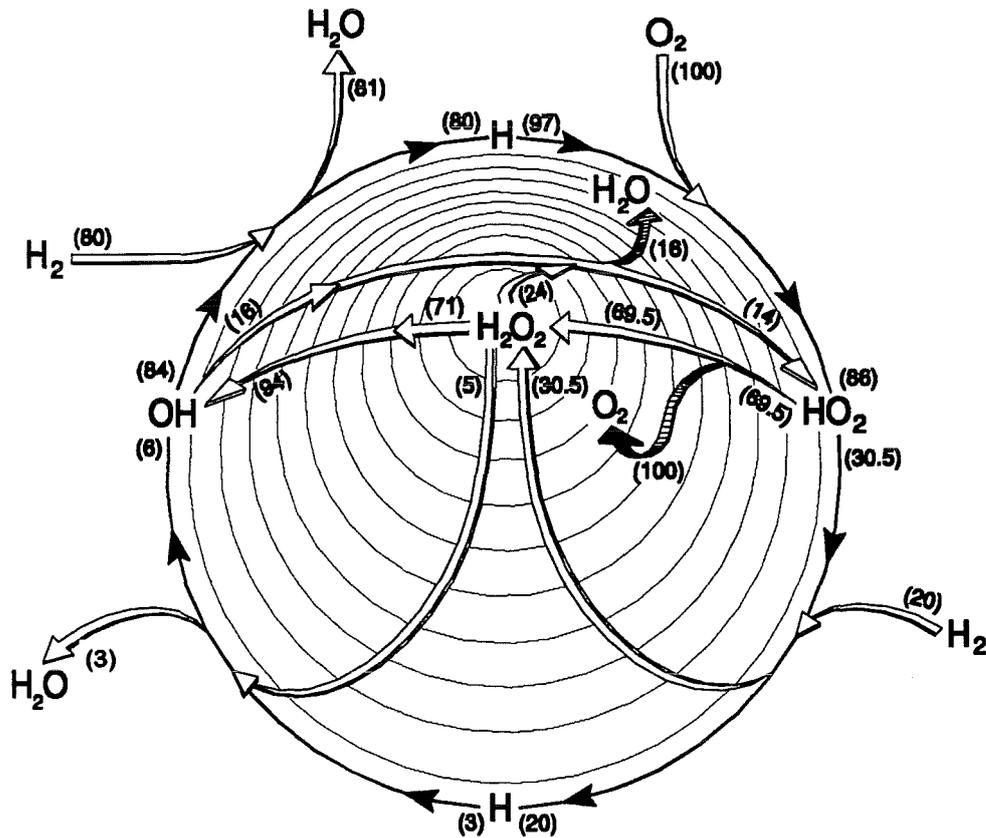
For all substances the calculation shows no pyrolysis for all temperatures and reaction times investigated.

# Isotherme Oxidationen im superkritischen Wasser von $H_2$ , $CO$ , $CH_4$ und $CH_3OH$

César Mas und Hanns Ederer

Institut für Technische Chemie - Chemisch-Physikalische Verfahren  
Forschungszentrum Karlsruhe, Herrmann von Helmholtz Platz 1,  
D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Email: mas@hchcmsun.fzk.de  
Email: ederer@hchcmsun.fzk.de  
WWW: <http://hchcmsun.fzk.de/>



Erläuterung im Text:  $H_2$ -Oxidation



0. Inhaltsverzeichnis	5
1. Einleitung	7
2. Ergebnisse	7
2.1 <u>Wasserstoff Oxidation</u>	7
2.1.1 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub	8
2.1.2 Höhere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub	14
2.1.3 Höhere Temperatur und O <sub>2</sub> Überschub	16
2.1.4 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub mit Ar	19
2.1.5 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub mit CO <sub>2</sub>	19
2.1.6 Zusammenfassung der H <sub>2</sub> Oxidation	20
2.2 <u>Kohlenmonoxid Oxidation</u>	20
2.2.1 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub	21
2.2.2 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Überschub	26
2.2.3 Höhere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub	30
2.2.4 Höhere Temperatur und O <sub>2</sub> Überschub	34
2.2.5 Zusammenfassung der CO Oxidation	39
2.3 <u>Methan Oxidation</u>	40
2.3.1 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub	41
2.3.2 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Überschub	45
2.3.3 Höhere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub	48
2.3.4 Höhere Temperatur und O <sub>2</sub> Überschub	52
2.3.5 Zusammenfassung der CH <sub>4</sub> Oxidation	56
2.4 <u>Methanol Oxidation</u>	56
2.4.1 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub	57
2.4.2 Höhere Temperatur und O <sub>2</sub> Unterschub	64
2.4.3 Niedrigere Temperatur und O <sub>2</sub> Überschub	68
2.4.4 Höhere Temperatur und O <sub>2</sub> Überschub	75
2.4.5 Zusammenfassung der CH <sub>3</sub> OH Oxidation	80
3. Literaturverzeichnis	80



## 1. Einleitung

Superkritische Wasser-Oxidation (SCWO) ist eine technologische Methode, um organische Substanzen im Wasser zu zerstören. Der Prozeß arbeitet über der Temperatur und über dem Druck des kritischen Punktes von Wasser (374 °C, 218 atm). In SCWO-Bedingungen bilden viele organischen Substanzen und Wasser in weiten Bereichen eine homogene Phase.

Bei der Oxidation von organischen Substanzen im SCW tritt als Zwischenprodukt in relativ großen Mengen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan auf. Die weitere Oxidation dieser Substanzen beeinflusst die Oxidationspfade der Mitpartner. Aus diesem Grund ist es wichtig Kenntnisse zu haben, welche Reaktionspfade vom H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> bevorzugt werden.

Die SCWO wird als radikalisches chemisches Reaktionssystem gesehen. Die Grundlagen bilden daher die „klassischen Verbrennungs-mechanismen“ bei niedrigen Drucken.

Diese Arbeit wird mittels der Flußanalyse der einzelnen Reaktionen versuchen, die Oxidationspfade des H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> aus dem in der Literatur vorhandenen, auf elementaren Reaktionen gebildeten und an die superkritischen Bedingungen des Wassers angepaßten Modell von Eric E. Brock und Phillip Savage (1995) zu erklären. Darüber hinaus wird auch die Oxidationsdynamik von Methanol mit Hilfe von Reaktionsflüssen interpretiert.

Dieser Mechanismus ist ein sogenannter vollständiger C<sub>1</sub>-Mechanismus (kritisch gesehen stimmt dies nicht genau, es fehlt die HCOOH-Chemie), der für SCWO-Bedingungen angepaßt wurde.

Angepaßt heißt: die kinetischen Konstanten der Elementarreaktionen (ER) sind an den experimentellen Daten passend gemacht worden; die ER bleiben dieselben wie im „klassischen“ Modell.

## 2. Ergebnisse

### 2.1 Wasserstoff Oxidation

Der Reaktionsmechanismus von Savage der C<sub>1</sub>-Substanzen umfaßt insgesamt 148 Elementarreaktionen, von denen 21 nur die Elemente Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) enthalten. Die Reaktionsgleichungen sind als Hin- und Rückreaktion dargestellt, wobei die Hinreaktionen mit einer modifizierten Arrheniusgleichung:

$$k = A * T^n * e^{(-E_a/RT)}$$

k = Geschwindigkeitskonstante der HIN-Reaktion

A = Präexponentieller Faktor

T = Temperatur

n = Potenz zur Temperatur

$E_a$  = Aktivierungsenergie  
 R = Gaskonstante

und die Rückreaktionen aus den thermodynamischen Daten der Einzelsubstanzen, die als NASA-Fits vorliegen, berechnet wurden:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K = -RT \ln \frac{k_{hin}}{k_{rück}}$$

Die  $\Delta G^\ominus$  = Die NASA-Fits sind die mit linearer Regression gewonnenen Koeffizienten aus den thermodynamischen JANAF-Tabellen (Chase et al. 1985). Es wurde als Solver für gekoppelte Differentialgleichungen das LARKIN Programmpaket von P. Deuflhard und U. Novak, (1985) für isothermische Bedingungen benutzt.

Die von uns eingesetzten Temperaturen waren: 650 °K und 873 °K.

Es wurde als Fluidmedium Wasser, Ar, und CO<sub>2</sub> verwendet.

Die Menge an O<sub>2</sub> wurde einmal unter- und ein anderes Mal überstöchiometrisch eingesetzt :



Es wurde der sogenannt Hochdruckmechanismus verwendet; dabei wird angenommen, daß alle Geschwindigkeitskonstanten sich bereits im Hochdruckplateau befinden.

### 2.1.1 Niedrigere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß

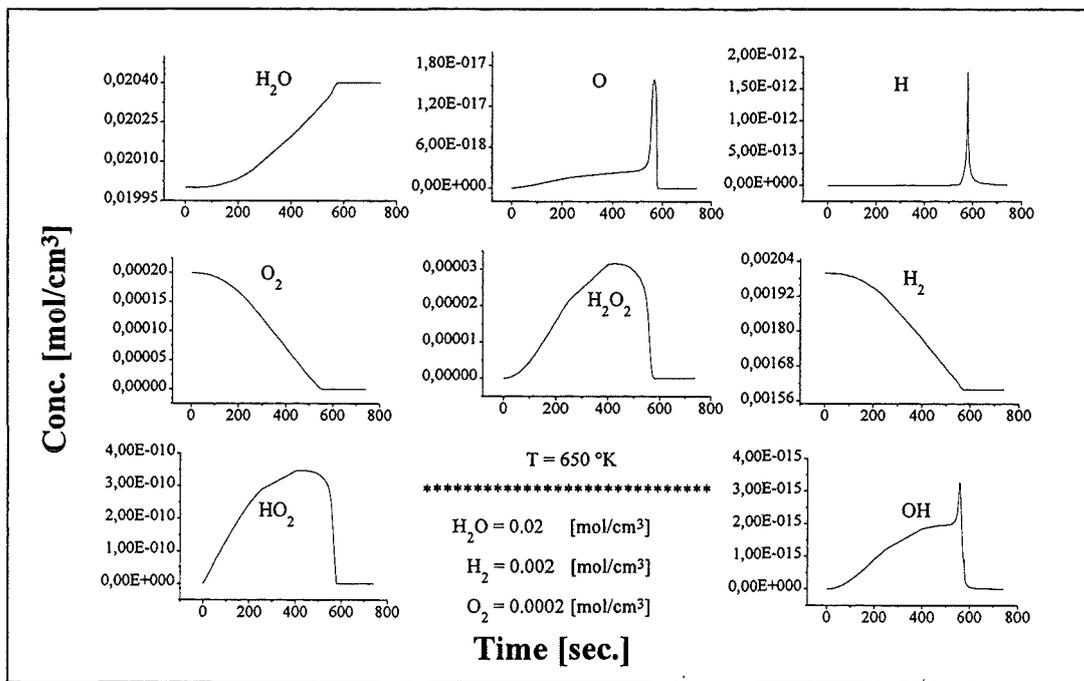


Abbildung 1. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von H<sub>2</sub> bei 650°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub>.

Für die Berechnung der Flüsse wurde die Zeit = 400 s. gewählt, da sich die meisten Radikalen und Substanzen in der Mitte ihrer

Oxidationsphase befinden. Siehe Abbildung 1. In dieser Abbildung fällt zunächst die Beschleunigungsphase des Umsatzes auf (bis ca. 150 s) und dann der quasi konstante Verbrauch von O<sub>2</sub> (Pseudo-Nullte Ordnung). Ein anderes immer wiederkehrendes Phänomen ist das Auftreten von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Zwischenprodukt.

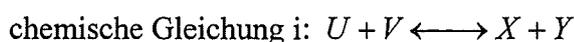
Es wurde folgendermaßen verfahren:

- Man löse mit dem Solver das Gleichungssystem. Man erhält für einen gewünschten Zeitpunkt sämtliche Konzentrationen und für jede chemische Gleichung den Fluß (die Reaktionsgeschwindigkeit)
- Aus den berechneten Flüssen wähle man eine Substanz aus dem Gleichungssystem.
- Man berechne den Nettofluß (der Nettofluß ist der Betrag der Differenz des Flusses für die Hinreaktion und die Rückreaktion) für jede chemische Gleichung, in der die ausgewählte Substanz vorkommt.
- Man teile die Nettoflüsse der ausgewählten Substanz in Produkte oder Edukte auf.
- Man berechne aus den Nettoflüssen der Produkte die Prozente für jede chemische Gleichung, in der die ausgewählte Substanz vorkommt. Genauso wird für die Substanz als Edukt verfahren.

In Abbildung 2 wie in die folgenden Flußbildern sind die Spezies mit einem Kästchen  eingerahmt. Der zu dem Kästchen führende

Pfeil  $\longrightarrow$  zeigt die als Produkt auftretende Substanz mit Prozentangabe des Flusses der betrachteten Reaktionen (alle Netto-Flüsse zu einem Produkt entsprechend jeweils 100%) und die Zahl des vom Kästchen abgehenden Pfeil  $\bigcirc\longrightarrow$  zeigt die Prozente des Netto-Flusses einer Reaktion, bezogen auf alle Reaktionen, in denen die Substanz als Edukt fungiert.

Zusammenfassend



$$r_{i,hin} = k_{i,hin} * [U][V]$$

$$r_{i,rück} = k_{i,rück} * [X][Y]$$

$$\text{Nettofluß } r_{i,netto} = |r_{i,hin} - r_{i,rück}|$$

Prozentualer Netto-Produkt-Fluß für die Bildung der Substanz X in chemischer Gleichung i, falls X Produkt in i ist.

$$P_{rel}(X, i) = \frac{r_{i,netto} \text{ (wenn X Produkt in Nettoreaktion i)}}{\sum_{\forall j} r_{j,netto}} * 100$$

in denen X nach Berechnung des Nettoflusses Produkt ist.

Prozentualer Netto-Edukt-Fluß für den Abgang der Substanz X in chemischer Gleichung k, falls X Edukt in k ist.

$$E_{rel}(X, k) = \frac{r_{k, netto} \text{ (wenn X Edukt in Nettoreaktion k)}}{\sum_{\substack{\forall j \\ \text{in denen X nach Berechnung} \\ \text{des Nettoflusses Edukt ist.}}} r_{j, netto}} * 100$$

Anschließend wurde eine Größe G ausgerechnet, welche angibt, wieviel vom gesamten Fluß einer chemischen Gleichung (Hin- und Rückreaktion) in die vom Pfeil angegebene Richtung fließt.

$$G(i) = \frac{\max(r_{i, hin}, r_{i, r\ddot{u}ck})}{r_{i, hin} + r_{i, r\ddot{u}ck}} * 100$$

Diese Größe ist mit dem Prozentzeichen angegeben (50% = Gleichgewichtseinstellung).

Und zuletzt wurde eine Größe  $F_{rel}$  berechnet, welche angibt, wieviel Fluß in Prozent aus den gesamten Flüssen in jeder chemischen Gleichung fließt.

$$F_{rel}(i) = \frac{r_{i, netto}}{\sum_{\forall j} r_{j, netto}} * 100$$

Dafür wurde der Nettofluß einer chemischen Gleichung dividiert durch die Summe aller Nettoflüsse aller chemischen Gleichungen. Diese Größe ist in einem schattierten Kästchen präsentiert. Die wichtigeren Reaktionen sind hier zusammengestellt, so daß die Summe der Prozente nahezu 100% ergibt. In diesem Ausdruck sind jedoch nicht die Flüsse enthalten, die ein Gleichgewicht darstellen.

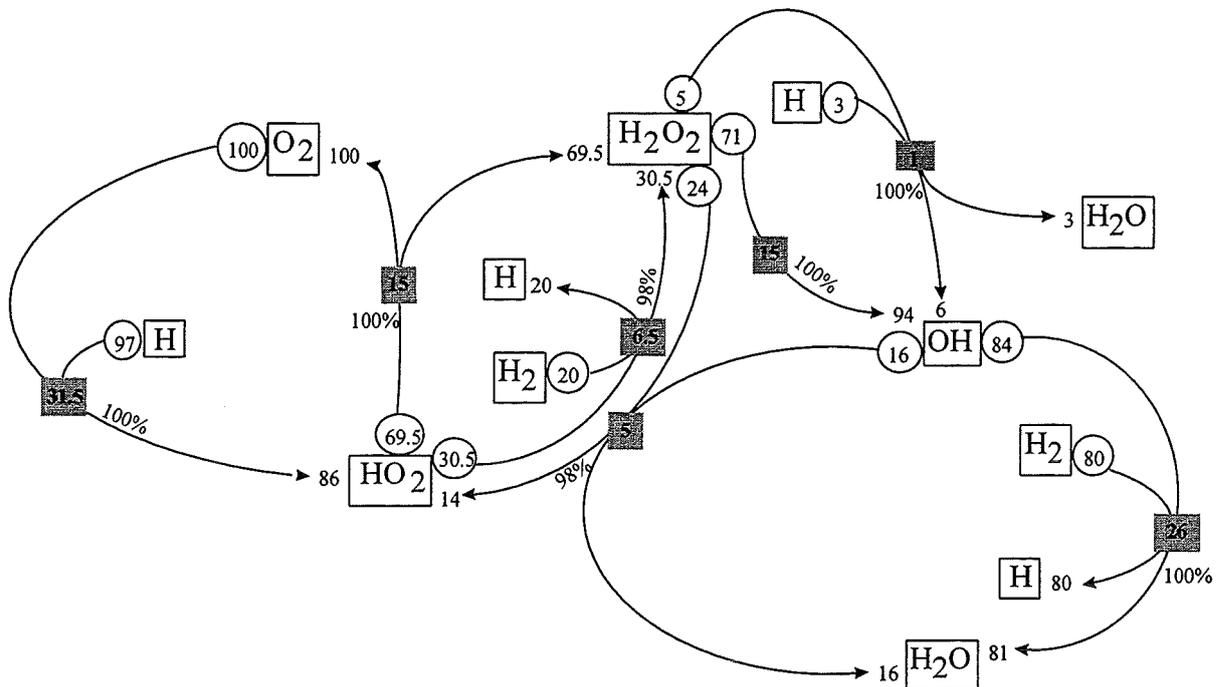
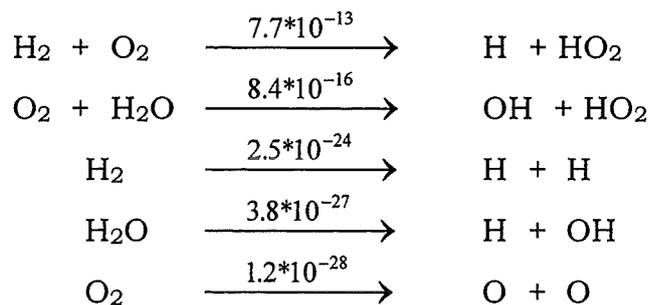
Reaktionspfade der SCWO von H<sub>2</sub>

Abbildung 2. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text). Modellbedingungen: Temp. = 650 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub> = 0.002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup>, t = 400 s

Der Solver ermittelt zur Zeit t = 0 s die Flüsse [mol/(cm<sup>3</sup>\*s)] für alle chemischen Gleichungen des Reaktionssystems. Die Ergebnisse sind hier kurz zusammengestellt:



Man sieht, daß die erste Reaktion die wichtigste Startreaktion ist. Damit läßt sich ein zusammenfassender Reaktionsmechanismus aus den wichtigsten Reaktionen aufstellen:

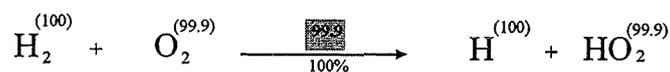
Zuerst einige Erläuterungen zu den Zahlen im Mechanismus:

- An Fuße des Reaktionspfeils bedeutet die eingeklammerte Zahl, wieviel von der als Edukt auftretenden Substanz in Prozent bei der angegebenen Reaktionsgleichung weiterreagiert.  $E_{\text{rel}}(X,i)$

- Die Hochzahl nach dem Reaktionspfeilspitze bedeutet, wieviel von der als Produkt gebildeten Substanz in Prozent bei der angegebenen Reaktionsgleichung gebildet wird.  $P_{\text{rel}}(X,i)$
- Die auf dem Reaktionspfeil befindliche unterlegte Zahl bedeutet den gesamten Nettofluß in Prozent aus allen chemischen Reaktionen  $F_{\text{rel}}(i)$  und letztlich
- Die am Reaktionspfeil mit dem Prozentzeichen angegebene Zahl gibt den Anteil des Flusses in der angezeigten Richtung an.  $G(i)$  (100% = nur Hinreaktion; 50% = Gleichgewicht).

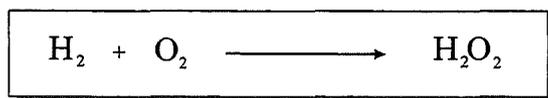
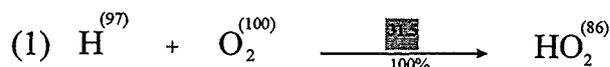
In den Kästen sind die formalen globalen Reaktionen zusammengefaßt. Sie ergeben sich aus den Elementarreaktionen darüber. Dieses vereinfachte Schema ist zusätzlich als „Zyklenbild“ wiedergegeben.

INITIIERUNG (gilt nur bei  $t = 0$  s.):

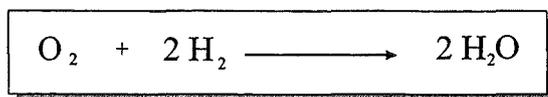
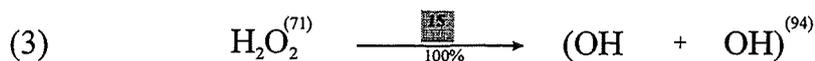
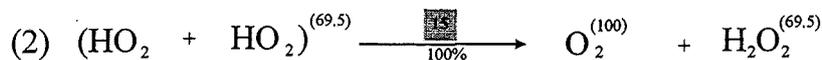
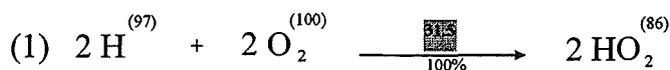


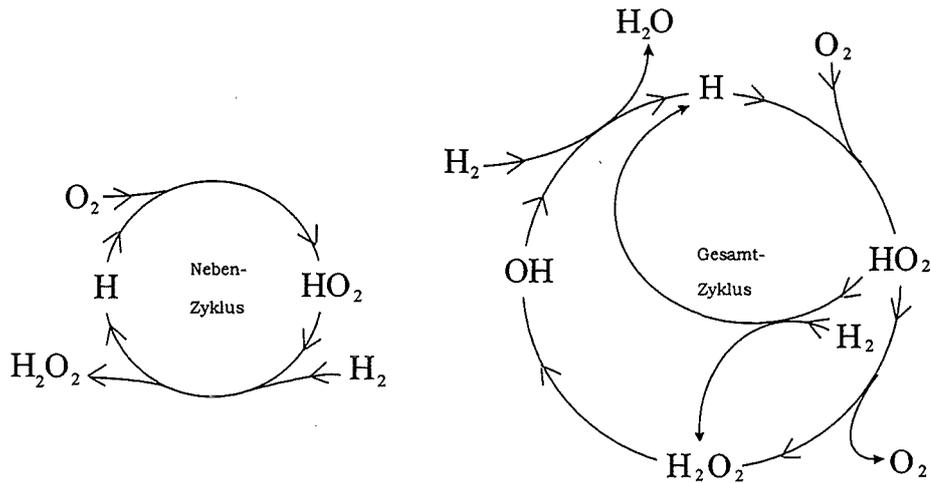
bei  $t = 400$  s.

NEBENZYKLUS FÜR DIE BILDUNG VON  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



HAUPTREAKTION:





Typisch für diese Niedertemperaturoxidationen ist der ausschließlich „Verbrauch“ von  $O_2$  durch Anlagerung eines H-Atoms unter Bildung des relativ stabilen und reaktionsträgen  $HO_2$  Radikals.

Der „Verbrauch“ von  $H_2$  findet dagegen hauptsächlich mit  $OH$  Radikalen zu Wasser und H-Atome statt. Weiterhin ist charakteristisch, daß der Übergang von  $HO_2$  zu  $OH$  zum größten Teil über  $H_2O_2$  führt.

Die lineare  $O_2$ -Abnahme in Abbildung 1 bis zu  $C = 0$  zeigt, daß nach einer Anlaufzeit die formale Ordnung für  $O_2$  gleich Null oder ziemlich klein ist. Aus dieser Abb. 1 sieht man ebenfalls, daß das „Radikal-Inventar“ fast vollständig in den  $HO_2$ -Radikalen sitzt - versteckt auch in den  $H_2O_2$  Molekülen.

Die scharfen Spitzen in den Radikalkonzentrationen, nachdem  $O_2$  verbraucht ist, sind nur Ausdruck der „Nachreaktion“ von  $H_2O_2$  und sind für den Gesamtmechanismus von geringerer Bedeutung.

Um ein vollständiges Bild der Oxidation von Wasserstoff zu erhalten, wurden zwei Computer-Experimente bei höheren Temperaturen und zwei verschiedenen Sauerstoffgehalten durchgeführt. Dabei wurde die bei niedriger Temperatur verwendete Wasserkonzentration rein rechnerisch konstant gehalten. Es sollte überprüft werden, ob der bei den niedrigeren Temperaturen ermittelte Mechanismus auch bei höheren Temperaturen erhalten bleibt oder ob er sich verändert.

## 2.1.2 Höhere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß

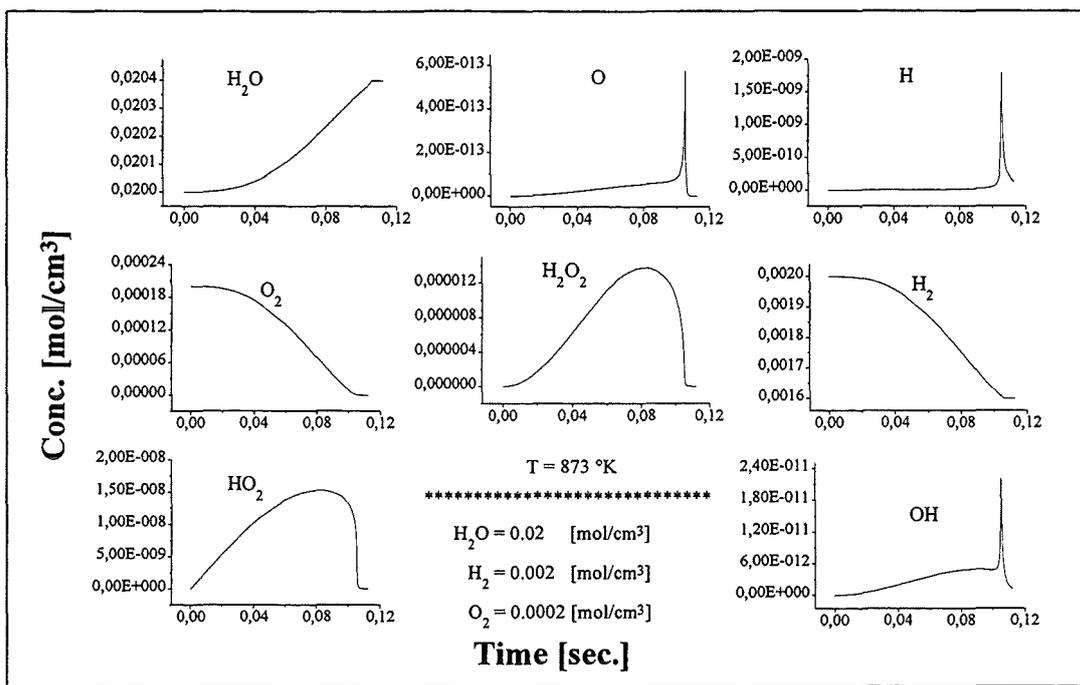


Abbildung 3. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von H<sub>2</sub> bei 873°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

Für die Berechnung der Flüsse wurde die Zeit = 0.08 s gewählt. Siehe Abbildung 3.

### Reaktionspfade der SCWO von H<sub>2</sub>

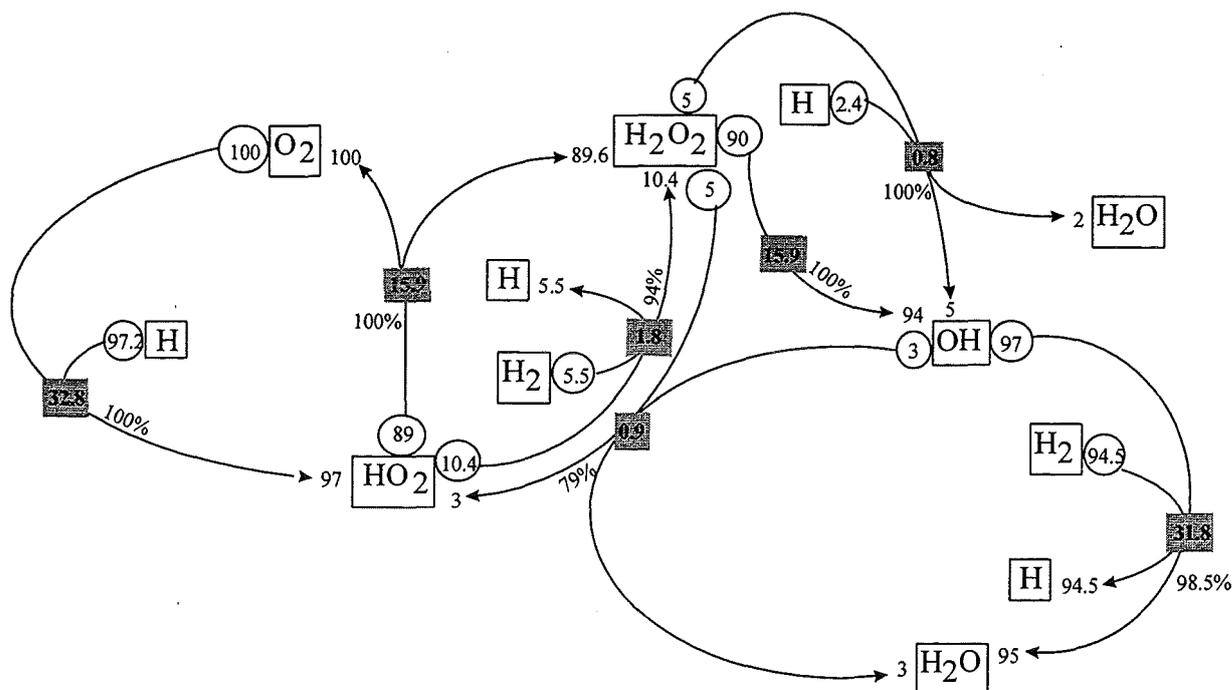
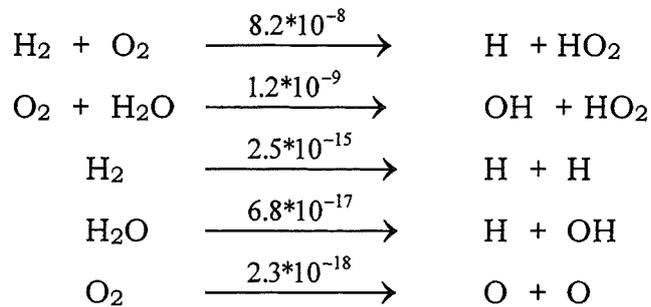


Abbildung 4. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen:

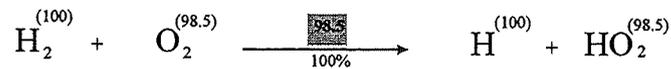
Temp. = 873 °K,  $\text{H}_2\text{O} = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ,  $\text{H}_2 = 0.002 \text{ mol/cm}^3$  und  $\text{O}_2 = 0.0002 \text{ mol/cm}^3$ ,  $t = 0.08 \text{ s}$

Die Initiierungsreaktionen ( $t = 0 \text{ sec.}$ ) sind hier zusammengestellt:



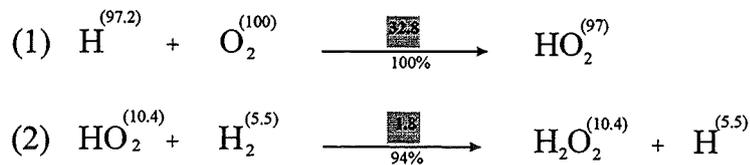
Man sieht, daß die erste Reaktion die wichtigste Startreaktion ist. So läßt sich ein zusammenfassender Reaktionsmechanismus von den wichtigsten Reaktionen aufstellen :

INITIIERUNG (gilt nur bei  $t = 0 \text{ s.}$ ):

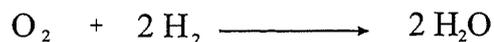
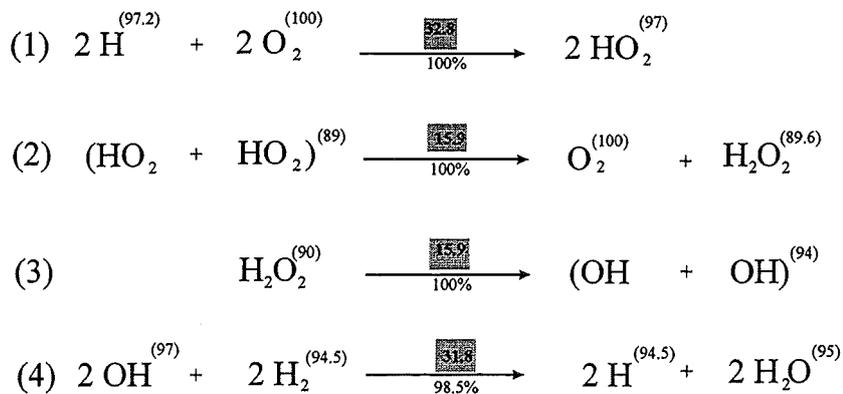


bei  $t = 0.08 \text{ s.}$

NEBENZYKLUS FÜR DIE BILDUNG VON  $\text{H}_2\text{O}_2$  :



HAUPTREAKTION:



Die Temperatur-Erhöhung hat keine Veränderung in dem Mechanismus verursacht. In den Flüssen der  $\text{HO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  Chemie sind kleineren Verschiebungen zu sehen. Dies macht auch verständlich, warum die Konzentrationsverläufe in Abb. 1 und Abb. 3 sehr ähnlich sind. Nur die Zeitachse ist deutlich verändert.

### 2.1.3 Höhere Temperatur und $\text{O}_2$ Überschuß

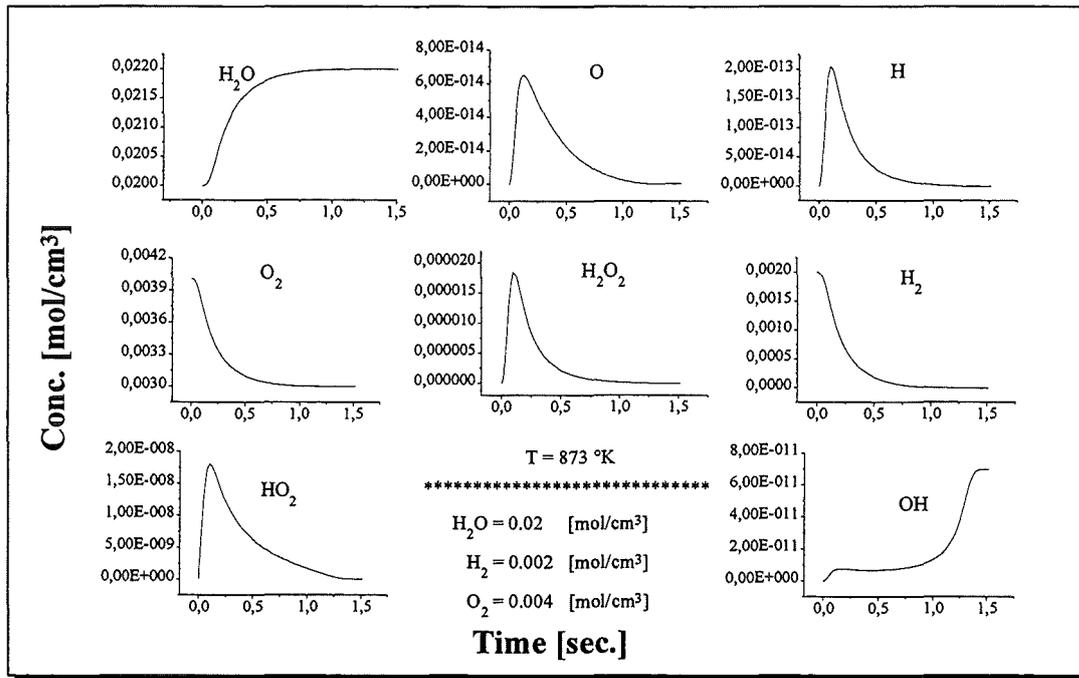


Abbildung 5. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{H}_2$  bei  $873^\circ\text{K}$  und übererstöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

Aus der Abbildung 5 ist zu sehen, daß die  $\text{OH}$ -Konzentration nicht gegen Null strebt, sondern daß sie auf einem Wert von  $7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$  konstant bleibt. Das ist der Gleichgewichtswert bei den Modellbedingungen.

Wenn man die Abnahme des  $\text{H}_2$  in Abb. 3 und in Abb. 5 vergleicht, bemerkt man, daß sie von der  $\text{O}_2$ -Konzentration nahezu unabhängig ist. Das heißt wiederum, daß die  $\text{O}_2$ -Ordnung in der Reaktion fast Null ist, wie es auch experimentell von Webley and Tester (1991); Tester et. al. (1993); Holgate und Tester (1994a) gefunden worden ist. Das  $\text{H}_2$  geht dagegen asymptotisch gegen 0, was bei den großen  $\text{O}_2$ -Überschuß auf eine Ordnung deutlich größer als Null schließen läßt. Wenn man noch beachtet, daß die  $\text{OH}$  in etwa stationär sind und an den Flüssen sieht, daß  $\text{H}_2$  hauptsächlich mit  $\text{OH}$  reagiert, kommt man zu einer  $\text{H}_2$ -Ordnung von ungefähr 1.

Für die Berechnung der Flüsse wurde die Zeit = 0.25 s gewählt. Siehe Abbildung 5.

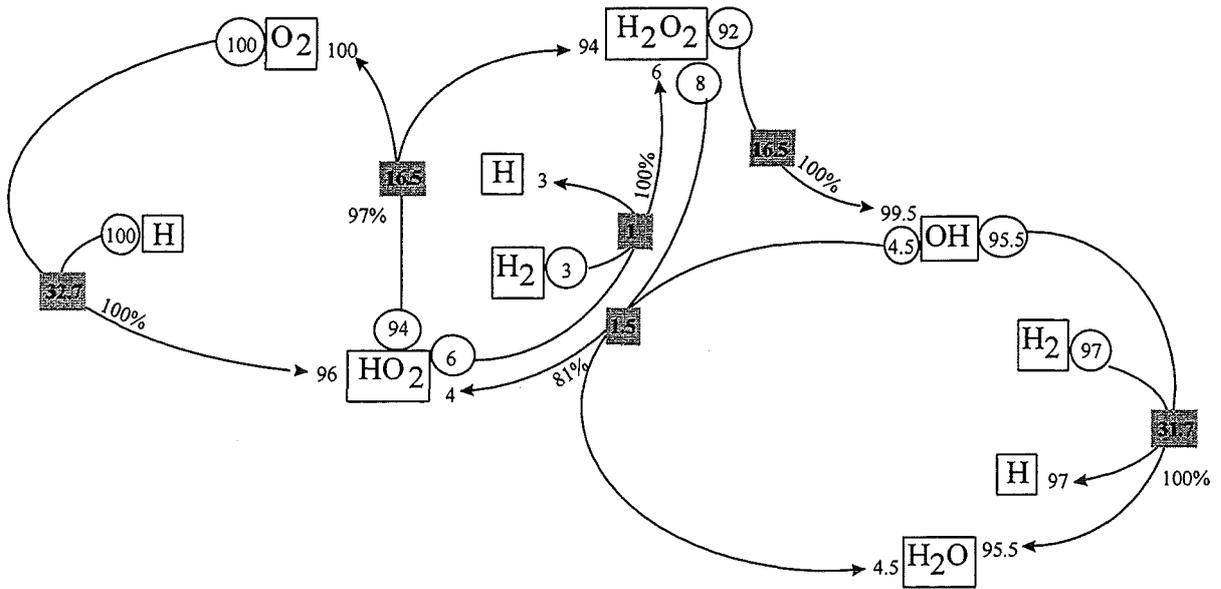
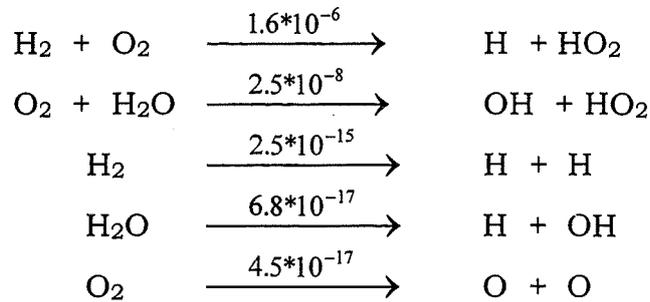
Reaktionspfade der SCWO von H<sub>2</sub>

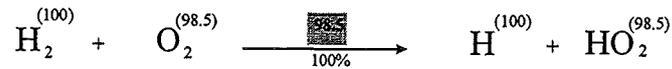
Abbildung 6. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 873 °C, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub> = 0.002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.004 mol/cm<sup>3</sup>, t = 0.25 s

Die Initiierungsreaktionen (t = 0 sec.) sind hier zusammengestellt:



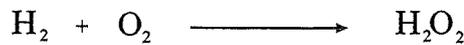
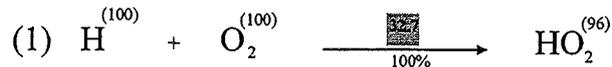
Man sieht, daß die erste Reaktion die wichtigste Startreaktion ist. So läßt sich ein zusammenfassender Reaktionsmechanismus von den wichtigsten Reaktionen aufstellen:

INITIIERUNG (gilt nur bei  $t = 0$  s.):

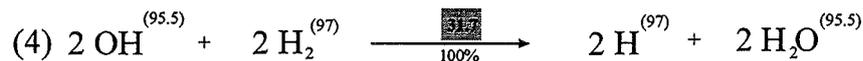
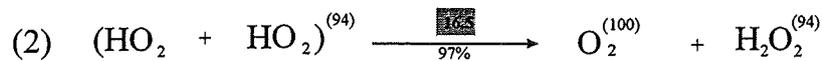
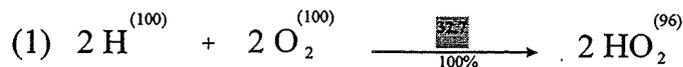


bei  $t = 0.25$  s.

NEBENZYKLUS FÜR DIE BILDUNG VON  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



HAUPTREAKTION:



In den vorher gezeigten Computer-Experimenten wurde die Temperatur von 650 auf 873°K und die  $\text{O}_2$  Konzentration von einem unter- zu einem überstöchiometrischen Verhältnis gegenüber der  $\text{H}_2$ -Konzentration geändert.

Bei den hier gezeigten Bedingungen läßt sich dasselbe wie vorher sagen: 'Der Reaktionsmechanismus ist derselbe geblieben'.

Anschließend wurde das überkritische Medium ausgetauscht, anstatt  $\text{H}_2\text{O}$  wurde Ar und  $\text{CO}_2$  benutzt. Hier die Ergebnisse:

### 2.1.4 Niedrigere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß mit Ar

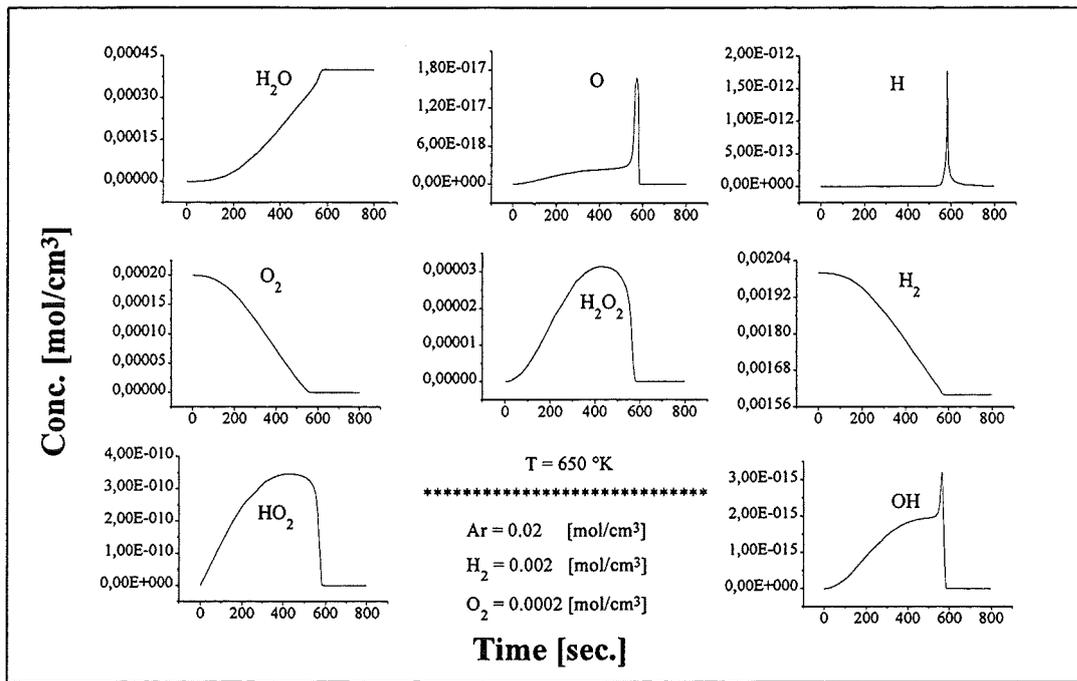


Abbildung 7. Konzentration-Zeit Kurven der Oxidation von H<sub>2</sub> bei 650°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub> mit Argon als Medium.

### 2.1.5 Niedrigere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß mit CO<sub>2</sub>

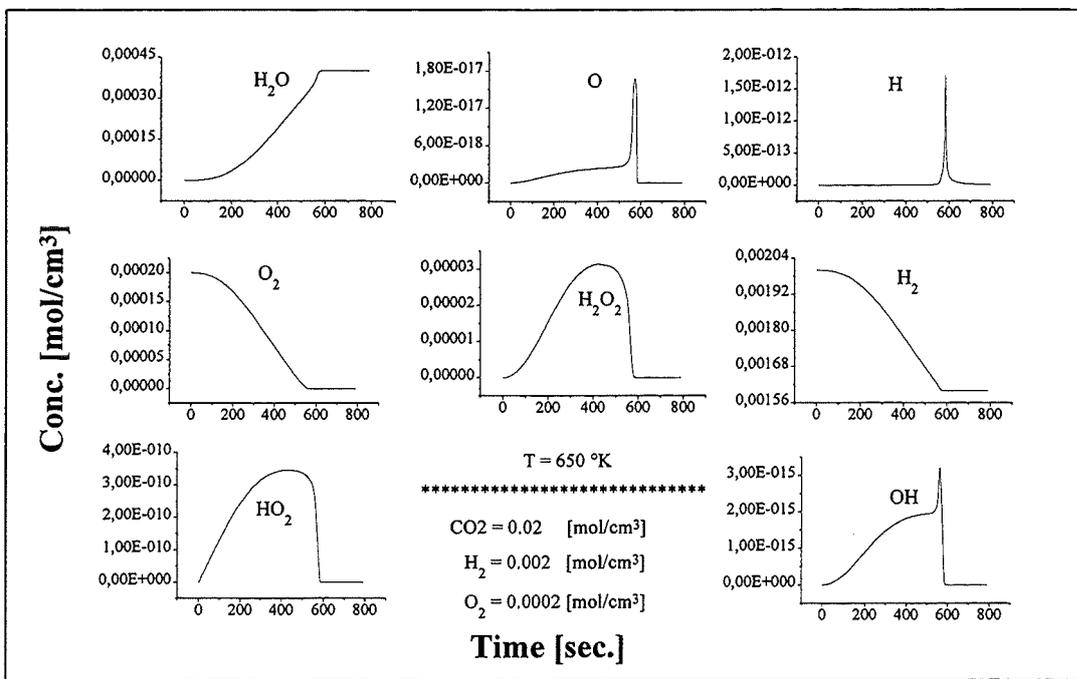


Abbildung 8. Konzentration-Zeit Kurven der Oxidation von H<sub>2</sub> bei 650°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub> als Medium.

Die letzten zwei Abbildungen zeigen, daß es praktisch keinen Unterschied in der Produktverteilung der verschiedenen Substanzen gibt, ob Ar, CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O (Abb. 1) als Medium verwendet wird.

Dieses Verhalten läßt sich auch in den Flüssen erkennen, daß das Wasser nur sehr wenig am Reaktionsgeschehen teilnimmt. Das oben gezeigte Verhalten bedeutet aber nicht, daß bei deuterierten Substanzen ein H-D Austausch mit H<sub>2</sub>O langsam verlaufen würde, denn im Mechanismus fehlen Gleichungstypen wie  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ . In diesem Fall müßte man den Reaktionsmechanismus um einige Reaktionen ergänzen.

### 2.1.6 Zusammenfassung der H<sub>2</sub> Oxidation

Es wurde eine kritische chemische Beurteilung der Oxidationsdynamik von H<sub>2</sub> in überkritischem Wasser bei isothermischen Bedingungen vorgestellt. Dabei wurde ein Reaktionsmechanismus von Eric E. Brock und Phillip E. Savage aus der Literatur entnommen.

In dem Mechanismus von Savage wird eine Anpassung einiger der kinetischen Parameter an die höheren Drucke (in der Nähe des kritischen Druckes von Wasser) unter Zuhilfenahme einer modifizierten Lindemann-Theorie erzielt. Wir verwendeten die Werte, die für die hohen Drucke veröffentlicht waren.

Die kinetischen Untersuchungen der Oxidation von H<sub>2</sub> anhand einer genaueren Flußanalyse zeigen, daß die Oxidationsdynamik in zwei relativ einfachen Oxidationszyklen verständlich gemacht werden kann, in denen die 3 Radikale H (für den Sauerstoffverbrauch), OH (für den H<sub>2</sub>-Verbrauch und H<sub>2</sub>O-Bildung) und HO<sub>2</sub> die zentrale Rolle spielen.

Man beobachtet auch, daß ein Austausch des superkritischen Mediums keinen Unterschied in der Oxidationsdynamik verursacht.

Dies ist natürlich unter dem Vorbehalt zu sehen, daß wir nur den chemischen Einfluß bei einem vorgegebenen Mechanismus untersuchen. Wegen der isothermischen Verfahrensweise sehen wir auch keine thermischen Effekte (wie zum Beispiel Zündungen). Auch eventuelle Einflüsse des Mediums auf die Geschwindigkeitskonstante der einzelnen Elementarreaktionen sind in dieser Studie nicht berücksichtigt.

### 2.2 Kohlenmonoxid Oxidation

Es wurden Computer-Experimente bei zwei verschiedenen Temperaturen 650 °K und 873 °K, sowie auch bei zwei verschiedenen O<sub>2</sub> Gehalten durchgeführt. Die O<sub>2</sub> Konzentration lag über und unter der Stöchiometrie der vollständigen Verbrennung:



In dem Mechanismus von Savage umfaßt die C<sub>1</sub>-Chemie 148 Reaktionen mit 22 Spezies. In den nächsten Bildern werden alle Spezies gezeigt. Die Konzentrationen der Spezies, welche kleiner oder gleich als  $1 \cdot 10^{-20} \text{ mol/cm}^3$  werden in den Abbildungen ausgeblendet.

### 2.2.1 Niedrigere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß

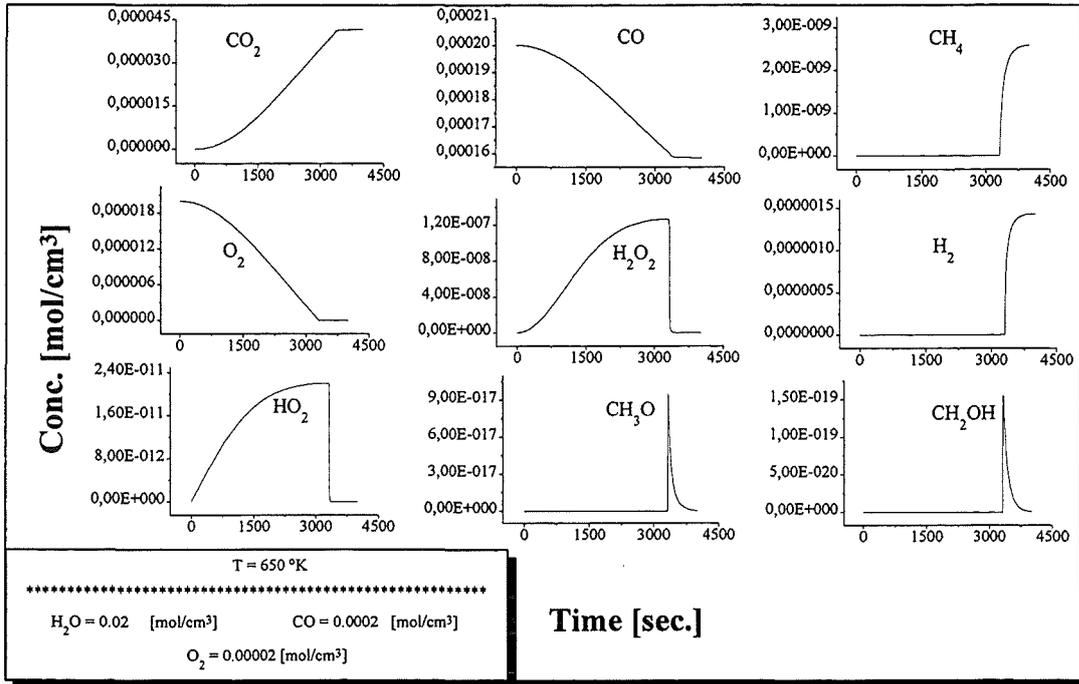


Abbildung 9a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 650°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

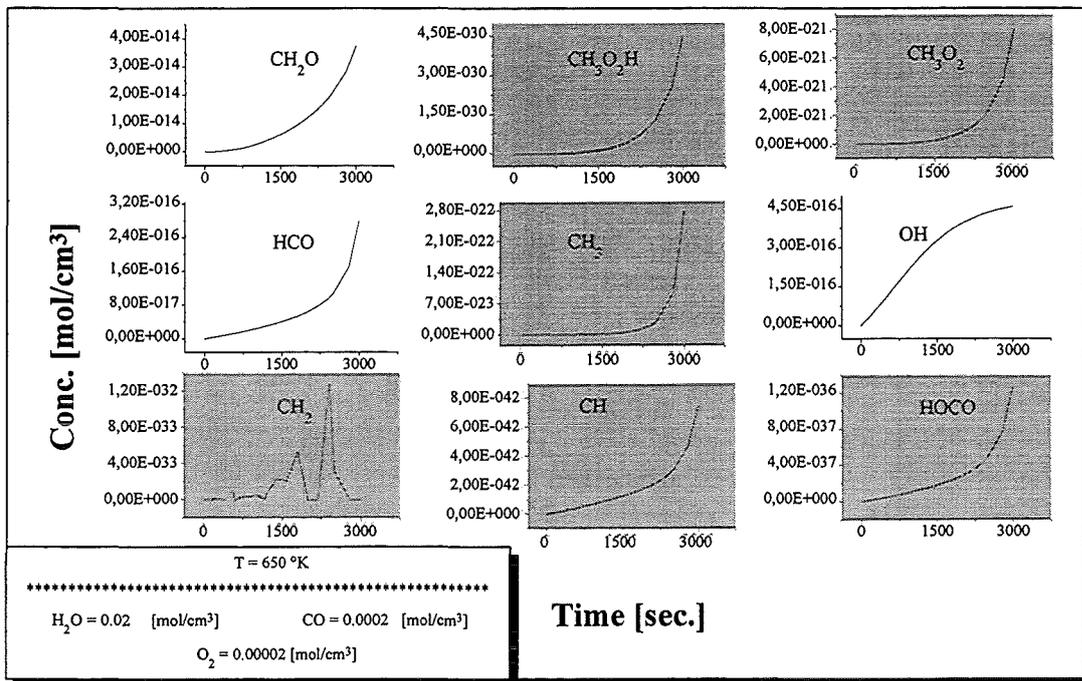


Abbildung 9b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 650°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

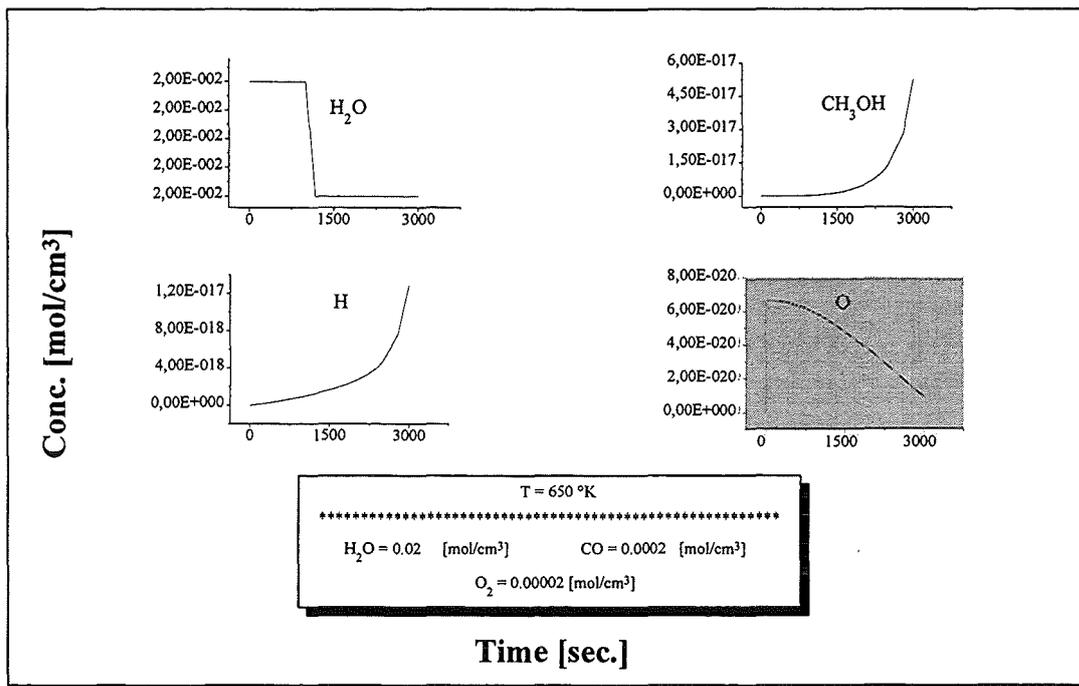
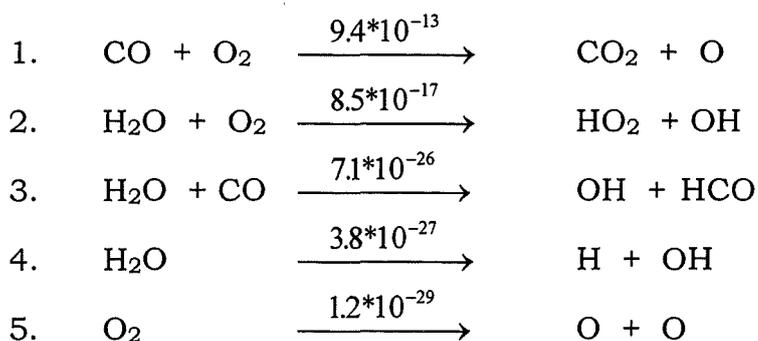


Abbildung 9c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 650°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

Aus den Abbildungen beobachtet man, daß Substanzen wie CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH sich in Spuren bilden bzw. H<sub>2</sub>O abnimmt, wenn der O<sub>2</sub> verbraucht wird; genauso die Zu- und Abnahme bestimmter Radikalen. Dieses Verhalten wird im folgenden erklärt.

Die Initiierungsreaktionen bzw. die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [(mol/cm<sup>3</sup>\*s)] sind hier kurz zusammengestellt :



Man kann „de facto“ die erste Reaktion als die einzige Startreaktion betrachten.

Für die Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde die Zeit = 2100 s gewählt. Siehe Abbildungen 9a bis 9c.

## Reaktionspfade der SCWO von CO

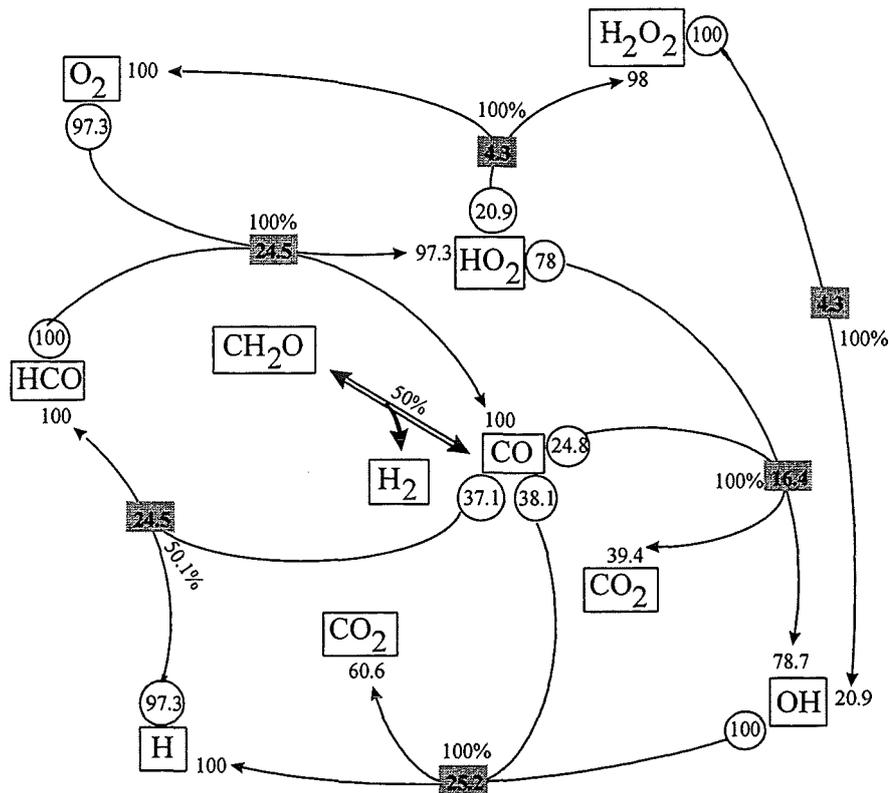


Abbildung 10. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 650 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CO = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.00002 mol/cm<sup>3</sup>, t = 2100 s

In der Abb. 10 ersieht man, daß CH<sub>2</sub>O sich im Gleichgewicht mit CO und H<sub>2</sub> befindet. Aus diesem Grund wird es bei der Berechnung von  $F_{rel(i)}$  nicht mit einbezogen. Prinzipiell wurden  $G(i)$  kleiner als 50.1% ( $< 0.5010 \pm 0.0001$ ) als Gleichgewichtseinstellung betrachtet. Die Berechnungen wurden mit einer Mindest-Genauigkeit von 0.0001 durchgeführt.

Es gibt Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit der Hin- und Rück-Reaktion einen sehr großen Wert haben, so daß die Differenz zweier großer Zahlen (Nettofluß) einen Wert liefern würde, der nicht repräsentativ wäre, wenn man das  $F_{rel(i)}$  direkt berechnen würde. Deswegen wurde zuerst eine Entscheidung anhand des  $G(i)$  vorgenommen und dann die  $F_{rel(i)}$  berechnet.

Aus den Abb. 9a bis 9c ersieht man, daß das mit der größten Konzentration vorhandene Radikal HO<sub>2</sub> eine Art „Depot“ ist. Außerdem ersieht man aus Abb. 9a und 9b, daß die HO<sub>2</sub> und OH Radikale praktisch von Anfang an stark ansteigen. Es stellt sich natürlich die Frage, welche Reaktionen sind für dieses Verhalten verantwortlich?. Es kommen nur solche Reaktionen in Frage, die für die Radikal-Vervielfachung zuständig sind, da eine Radikal-Metathese kein Gewinn an Radikalen darstellt, geschweige denn eine Radikalrekombination.

Hier sind die wichtigsten Reaktionen zur Zeit  $t = 2100\text{s}$ . Es wird der Fluß in  $\text{mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$  gezeigt:

R.N.	chemische Gleichung	
110.	$\text{CO} + \text{O}_2$	$\xrightarrow{4.11 \cdot 10^{-13}} \text{CO}_2 + \text{O}$
131.	$\text{H} + \text{O}_2$	$\xrightarrow{1.27 \cdot 10^{-14}} \text{O} + \text{OH}$
144.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$\xrightarrow{2.47 \cdot 10^{-14}} \text{OH} + \text{OH}$
148.	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\xrightarrow{3.42 \cdot 10^{-11}} \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$

Die R.N. 148 wird als Vervielfachung von Radikalen angesehen, da das  $\text{H}_2\text{O}_2$  als eine Art „Depot“ für die OH Radikale betrachtet werden kann (Siehe Abb. 9a). Der Netto-Fluß-Anteil dieser Reaktion liegt unterhalb von 1% und das aus dieser Reaktion stammende  $\text{H}_2\text{O}_2$  liegt weit unterhalb von 1%, deswegen erscheint es nicht in Abbildung 10. Man sieht aus Abbildung 10, daß das gesamte System auf Radikale hinweist, die Wasserstoffatome enthalten. Nach der Startreaktion wird das O Radikal nach Gleichung 144 das Wasser angreifen, wodurch zwei OH Radikale entstehen, die für die Einspeisung von H Atomen ins System verantwortlich sind. Das heißt, daß die Oxidation von CO ohne  $\text{H}_2\text{O}$  anders verläuft als der hier gezeigte Oxidationsverlauf.

Wenn man die nettoflußreicheren Reaktionen (in  $\text{mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$ ) für die Reaktionen von CO aus Abb.10 gegenüberstellt (CO als Edukt, oder als Produkt), ersieht man folgendes:

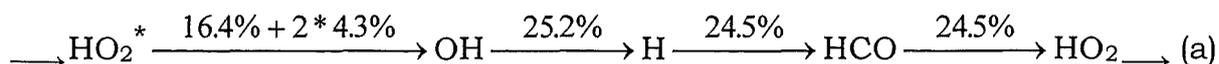
R.N.	chemische Gleichung	
104.	$\text{HCO} + \text{O}_2$	$\xrightarrow{9.31 \cdot 10^{-9}} \text{HO}_2 + \text{CO}$
109.	$\text{CO} + \text{H}$	$\xrightarrow{9.00 \cdot 10^{-9}} \text{HCO}$
112.	$\text{CO} + \text{OH}$	$\xrightarrow{9.57 \cdot 10^{-9}} \text{CO}_2 + \text{H}$
118.	$\text{CO} + \text{HO}_2$	$\xrightarrow{6.23 \cdot 10^{-9}} \text{CO}_2 + \text{OH}$

Addiert ergeben sie zusammen einen Fluß von  $1.55 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$ . Man kann sagen, daß für jedes durch die Startreaktion gebildeten Radikal der Zyklus (Siehe Abb. 10) :



100000 mal läuft.  $1.55 \cdot 10^{-8}$  gegenüber  $4.11 \cdot 10^{-13} \text{ mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$ . Das heißt eine Turnover Number = 40000

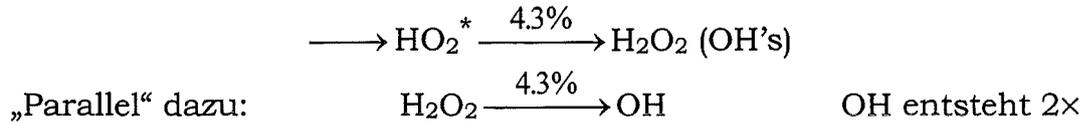
Das gesamte System befindet sich in einer quasi-Stationären Zyklus der Radikale (Siehe Abb. 10) :



\* bedeutet, daß eine Verzweigung in mehreren Reaktionen stattfindet.

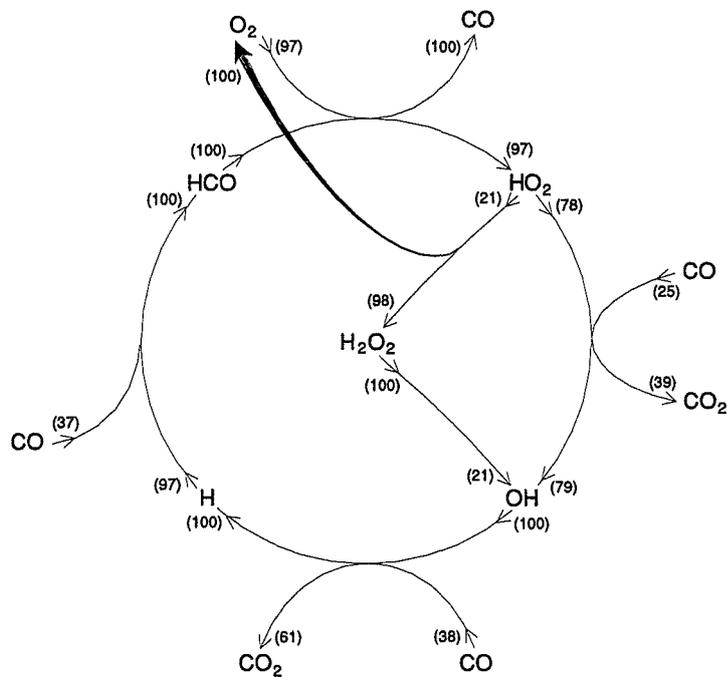
■ Parallel zur Bildung von OH :

Das  $\text{H}_2\text{O}_2$  hat die Wirkung wie eine Art „Depot“ für die OH Radikale, als ob das  $\text{HO}_2$  eine zusätzliche direkte parallele Verbindung zu OH hätte.



Insgesamt es gibt sich parallel dazu  $4.3 + 4.3 = 8.6\%$  . Der gesamte Fluß zur Bildung von OH ergibt sich aus  $8.6\% + 16.4\%$  (Siehe (a)) = 25% praktisch genau entsprechend den anderen Flüssen.

Eine Übersicht in Reaktionszyklen wird im folgenden dargestellt :



Modellbedingungen:  $650^\circ\text{K}$ , unterstöchiometrisch, 2100s

Bei jedem Zyklusdurchlauf wurde netto  $2\text{CO}$  mit  $1\text{O}_2$  zu  $2\text{CO}_2$  oxidiert.

2.2.2 Niedrigere Temperatur und O<sub>2</sub> Überschuß

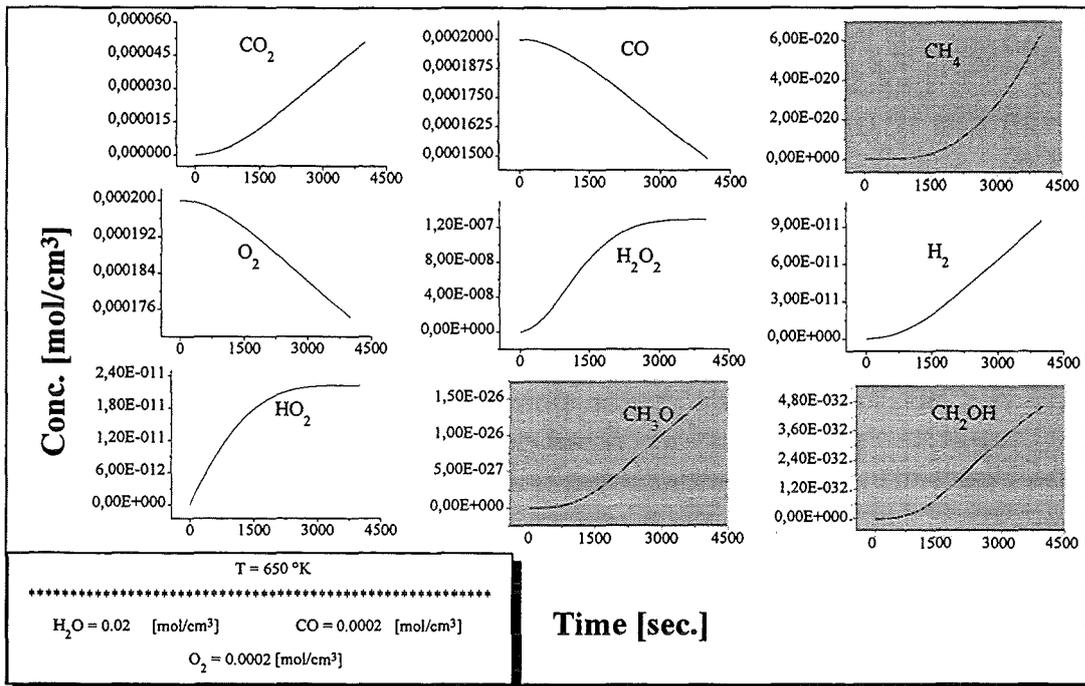


Abbildung 11a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

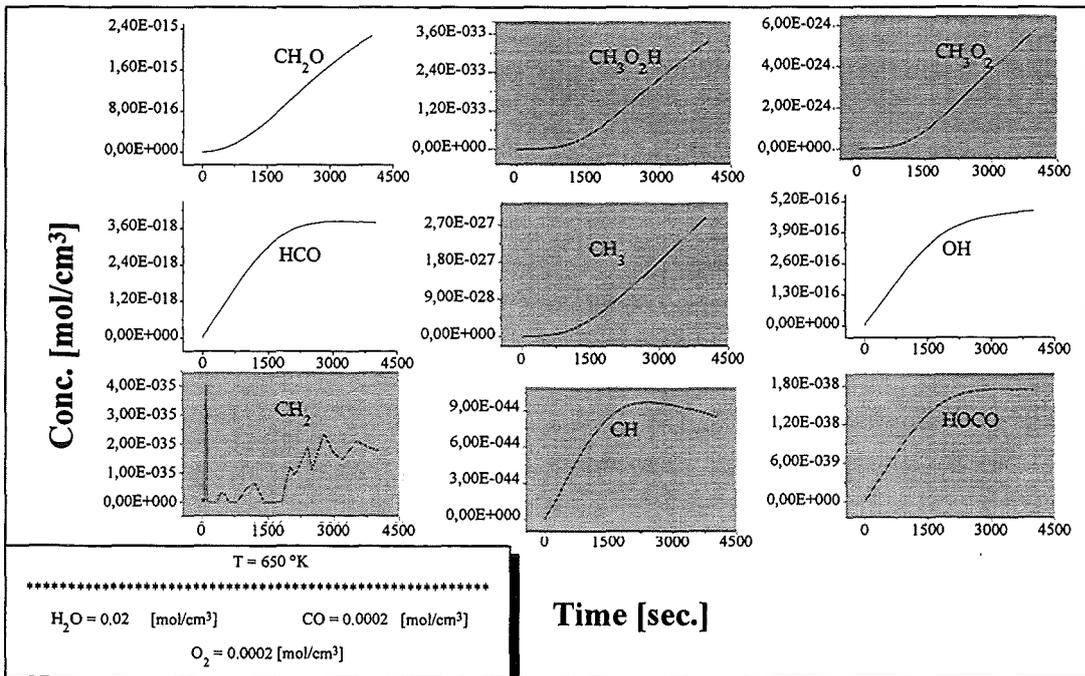


Abbildung 11b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

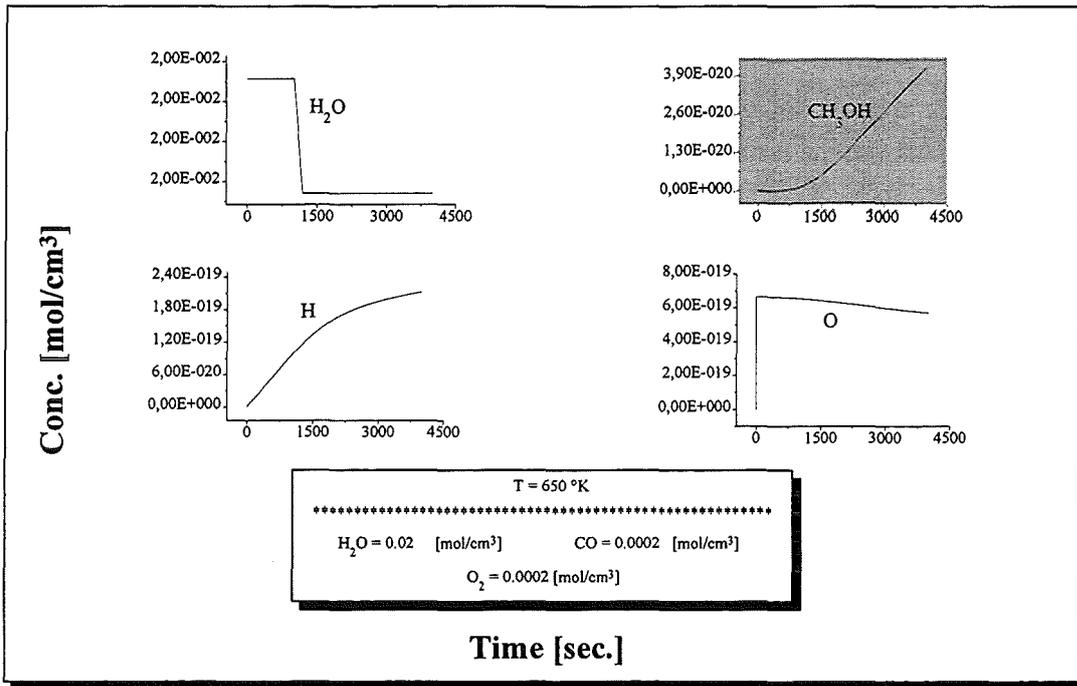


Abbildung 11c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

Für die Darstellung der Reaktionspfade wurde die Zeit = 2100 s gewählt. Siehe Abbildungen 11a bis 11c.

Reaktionspfade der SCWO von CO

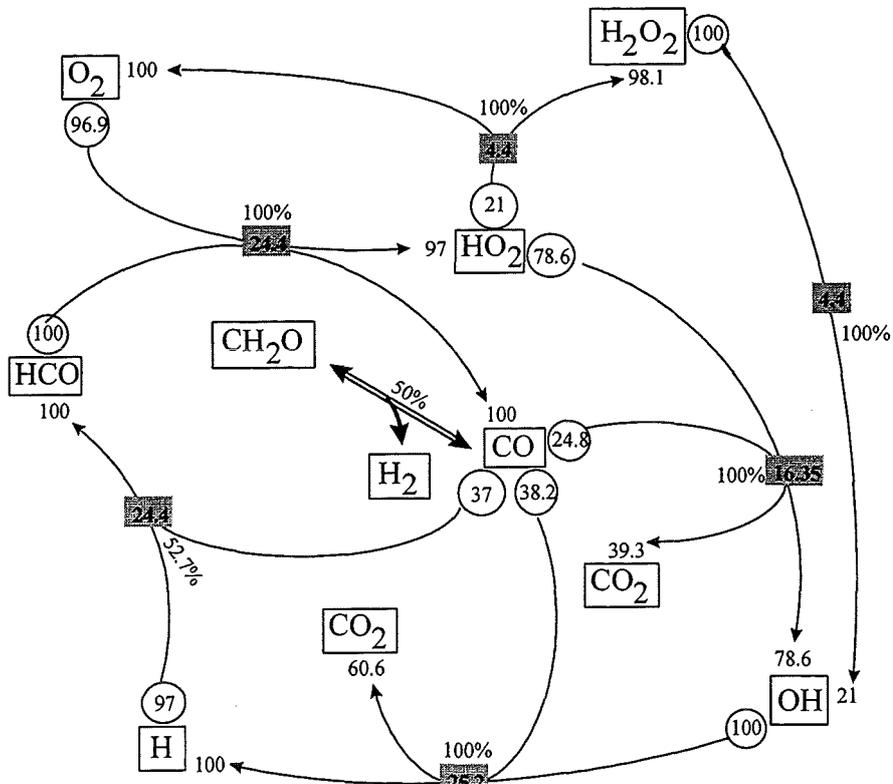


Abbildung 12. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen:

Temp. = 650 °K,  $H_2O = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ,  $CO = 0.0002 \text{ mol/cm}^3$  und  $O_2 = 0.0002 \text{ mol/cm}^3$ ,  $t = 2100 \text{ s}$

Wenn man die Abbildungen 10 und 12 vergleicht, sieht man, daß in der Dynamik der Oxidation praktisch keine deutlichen Unterschiede feststellbar sind. Auffallend ist nur erstens, bei 10 mal mehr  $O_2$  wird keine Zunahme des Oxidationsprodukts ( $CO_2$ ) angezeigt, zweitens die Netto-Flüsse der verschiedenen Pfade sind praktisch identisch, und drittens die Konzentration der Radikale  $HO_2$  und  $OH$  im Hauptzyklus:



sind praktisch gleich geblieben (Abb. 9a und 11a), während die Radikale  $H$  und  $HCO$  um einen Faktor 10 abgenommen haben (Abb. 9b, 9c und 11b, 11c), aus diesem Grund sollten beide Radikale als ein einziger Block betrachtet werden. Wegen der Stationarität in den Flüssen im gesamten System muß eine Zunahme an  $O_2$  um einen Faktor 10 eine Abnahme in den Radikalen  $H$  und  $HCO$  hervorrufen, welche die geringste Konzentration in dem ganzen Zyklus aufweisen und zwar um genau denselben Faktor wie die der Zunahme von  $O_2$ . Der Einfluß des  $O_2$  wird auf diese Weise kompensiert. Das heißt, daß die Oxidation von  $CO$   $O_2$  unabhängig ist, anders gesagt, ist sie von Nullter-Ordnung oder quasi Nullter-Ordnung wie von Richard K. Helling und Jefferson W. Tester (1987) experimentell und von E. Brock und E. Savage (1995) rechnerisch gefunden worden ist.

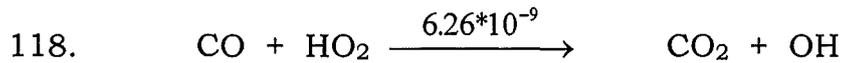
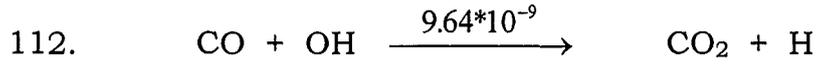
Hier sind die wichtigsten Radikalvervielfachungs-Reaktionen zur Zeit  $t = 2100\text{s}$ . Es wird der Fluß in  $\text{mol/cm}^3\text{s}$  gezeigt:

R.N.	chemische Gleichung	
110.	$CO + O_2$	$\xrightarrow{7.96 \cdot 10^{-12}}$ $CO_2 + O$
131.	$H + O_2$	$\xrightarrow{1.41 \cdot 10^{-14}}$ $O + OH$
144.	$H_2O + O$	$\xrightarrow{4.65 \cdot 10^{-13}}$ $OH + OH$
148.	$HO_2 + H_2O$	$\xrightarrow{3.23 \cdot 10^{-11}}$ $OH + H_2O_2$

Die R.N. 148 wird aus demselben Grund wie in 2.2.1 in der Rechnung nicht einbezogen. Wie bei unterstöchiometrischem  $O_2$  ist es auch hier die Startreaktion, die über 90% für die Genese (Entstehungsvorgeschichte) der Radikale verantwortlich ist.

Wenn man die nettoflußreicheren Reaktionen für die sowohl als Edukt als auch als Produkt auftretenden Reaktionen von  $CO$  aus Abb.10 gegenüberstellt, ersieht man folgendes:

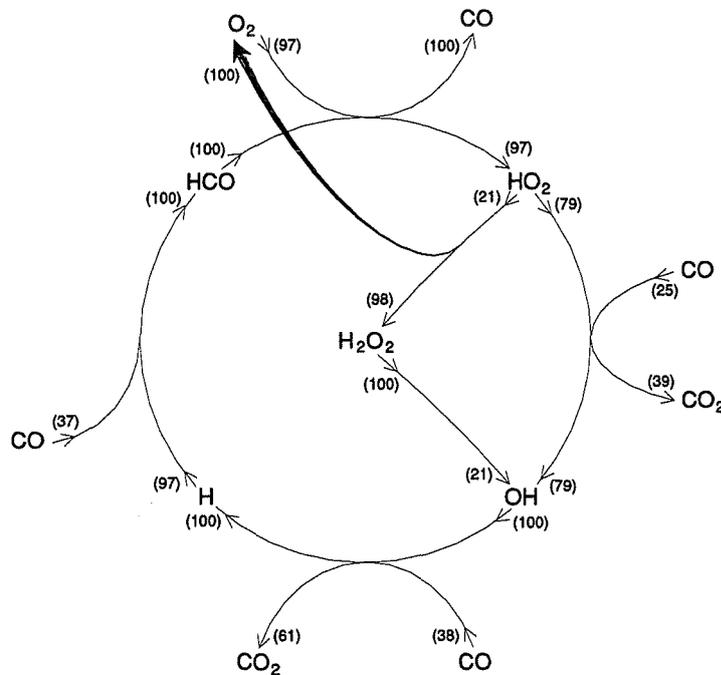
R.N.	chemische Gleichung	
104.	$HCO + O_2$	$\xrightarrow{9.36 \cdot 10^{-9}}$ $HO_2 + CO$
109.	$CO + H$	$\xrightarrow{9.35 \cdot 10^{-9}}$ $HCO$



alle Flüsse machen zusammen einen Fluß von  $1.59 \cdot 10^{-8}$  mol/cm<sup>3</sup>\*s. Man kann sagen, daß für jedes gebildete HO<sub>2</sub>-Radikal der Zyklus (Siehe Abb. 10) :



10000 mal läuft. ( $1.59 \cdot 10^{-8}$  gegenüber  $7.96 \cdot 10^{-12}$  mol/cm<sup>3</sup>\*s). Das heißt eine Turnover Number = 2000. Bei 10 mal mehr O<sub>2</sub> und derselben Temperatur erhält man 20 mal kleinere Turnover Number. Die Übersicht der verschiedenen Zyklen ist praktisch gleich geblieben, wie im folgenden zu sehen ist :



Modellbedingungen: 650°K, überstöchiometrisch, 2100s

### 2.2.3. Höhere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß

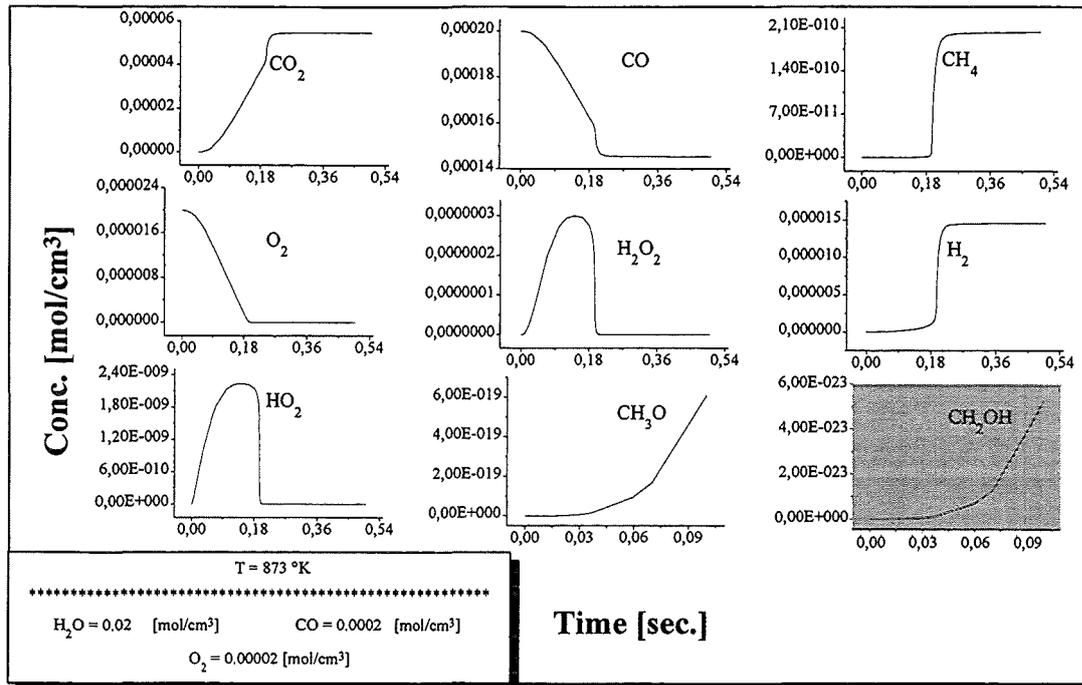


Abbildung 13a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 873°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub>.

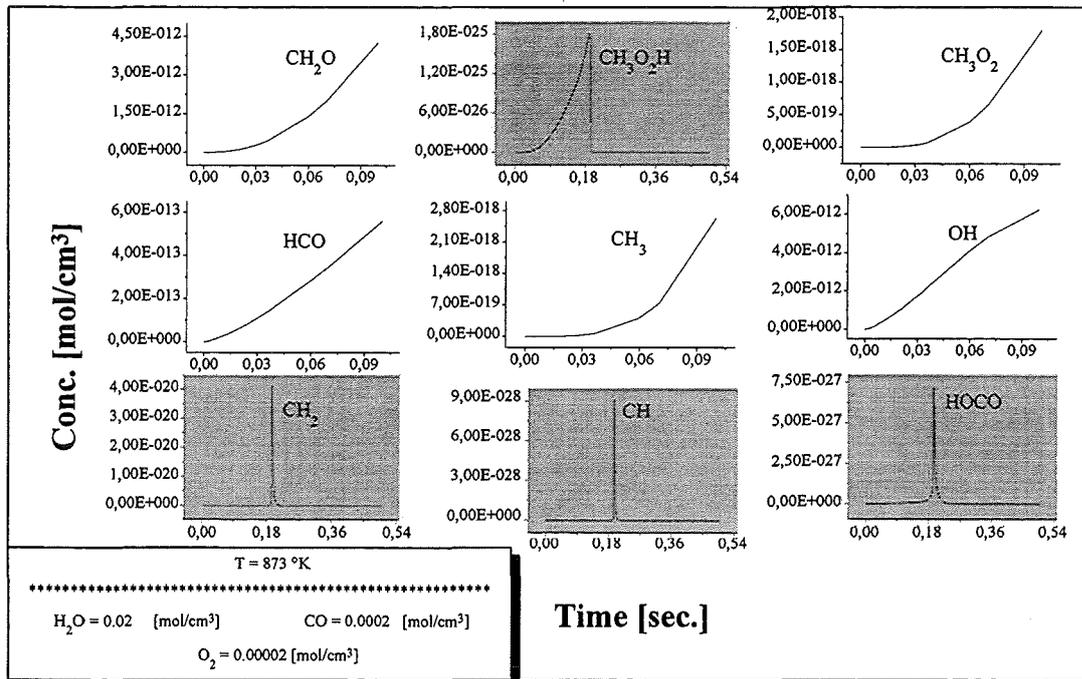


Abbildung 13b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 873°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub>.

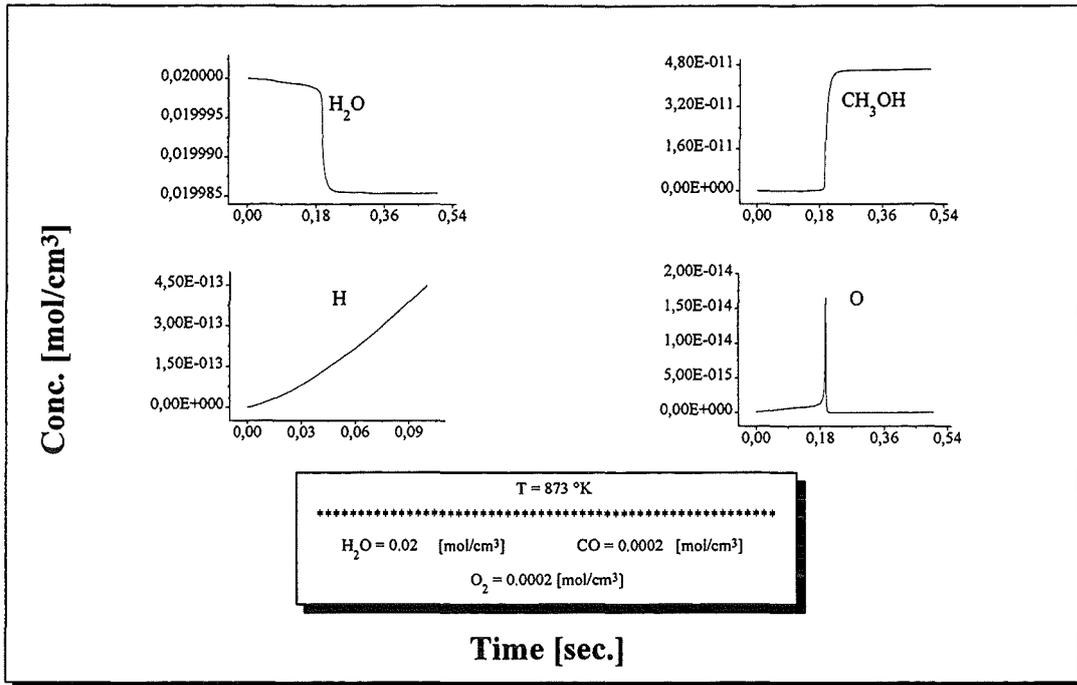
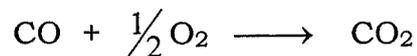


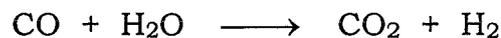
Abbildung 13c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 873°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub>.

Man beobachtet in Abb. 13a kurz nach einer Verweilzeit von 0.18s einen fast senkrechten Anstieg von CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>, wenn praktisch das O<sub>2</sub> verschwunden ist. Gleichzeitig eine Abnahme des Wassers in Abb. 13c, und alle in derselben Größen-Ordnung ( $1.5 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>).

Man kann feststellen, daß die Oxidation von CO indirekt mit dem O<sub>2</sub> (Genese der Radikale. Siehe 2.2.2) reagiert :



Wenn das O<sub>2</sub> zu Ende geht, wird das Wasser, durch eine andere sich einstellende Reaktionsdynamik, für die Oxidation von CO verantwortlich sein, und zwar nach der globalen Gleichung („Homogene-Wasser-Gas-Reaktion“ oder „Konvertierungsreaktion“):



Das heißt, daß die „Homogene-Wasser-Gas Reaktion“ erst nach dem Verbrauch von O<sub>2</sub> einsetzt.

Für die Darstellung der Reaktionsdynamik wurde die Zeit = 0.1 s gewählt. Siehe Abbildung 13a bis 13c.

Reaktionspfade der SCWO von CO

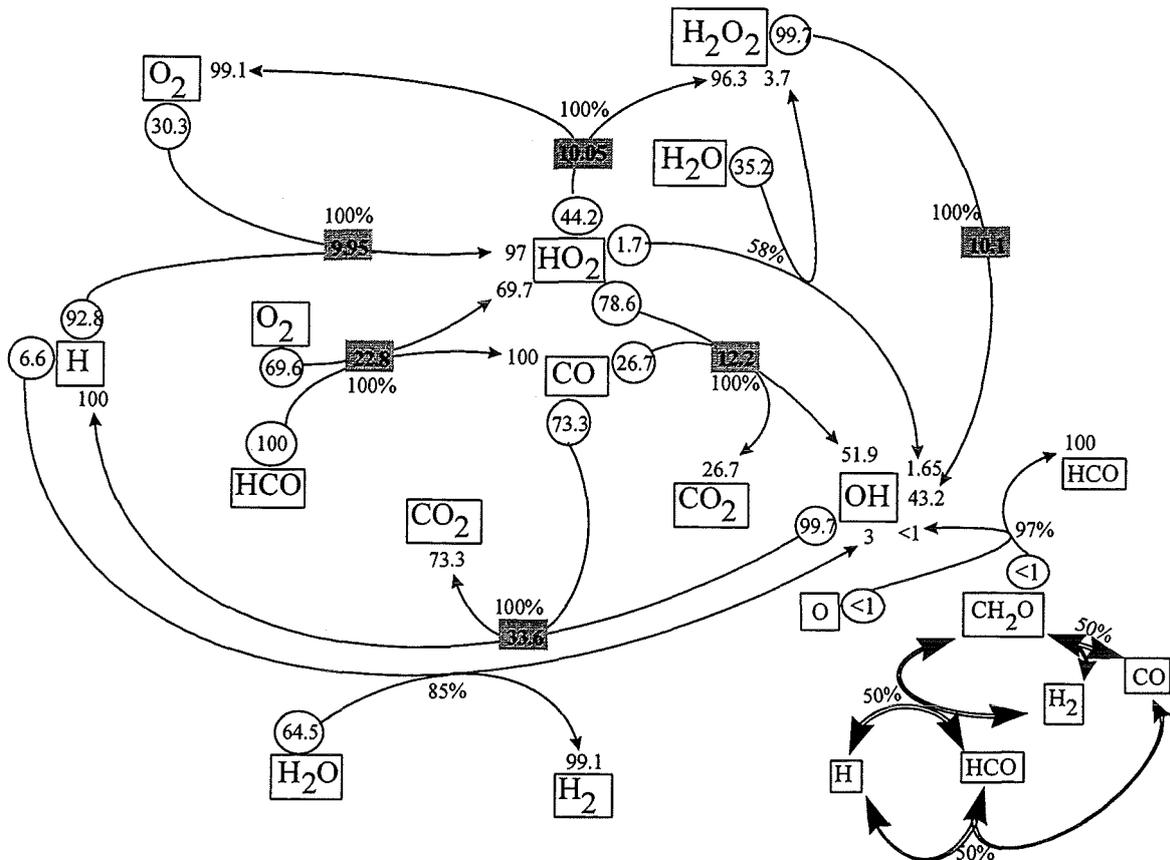
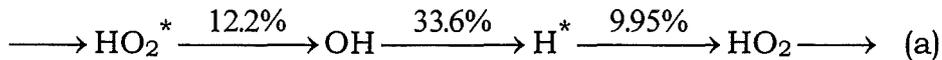


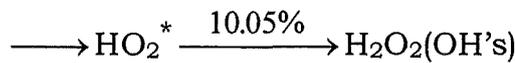
Abbildung 14. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 873 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CO = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.00002 mol/cm<sup>3</sup>, t = 0.1 s

Alles bisher Gesagte bleibt im Prinzip gleich:

Das gesamte System befindet sich in einer quasi-Stationarität (Siehe Abb. 14) :



■ Parallel zur Bildung von OH (Siehe 2.2.1) aus HO<sub>2</sub>



Insgesamt 10.05% + 10.1% = 20.15% . Der gesamte Fluß zur Bildung von OH ergibt sich aus 20.15% + 12.2% (Siehe (a)) = 32.35%.

■ Parallel zur Bildung von HO<sub>2</sub> aus H ein vorgelagertes Gleichgewicht

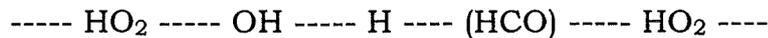


Der gesamte Fluß zur Bildung von HO<sub>2</sub> ergibt sich aus 9.95% (Siehe (a)) + 22.8% = 32.75% praktisch genau den anderen Flüssen.

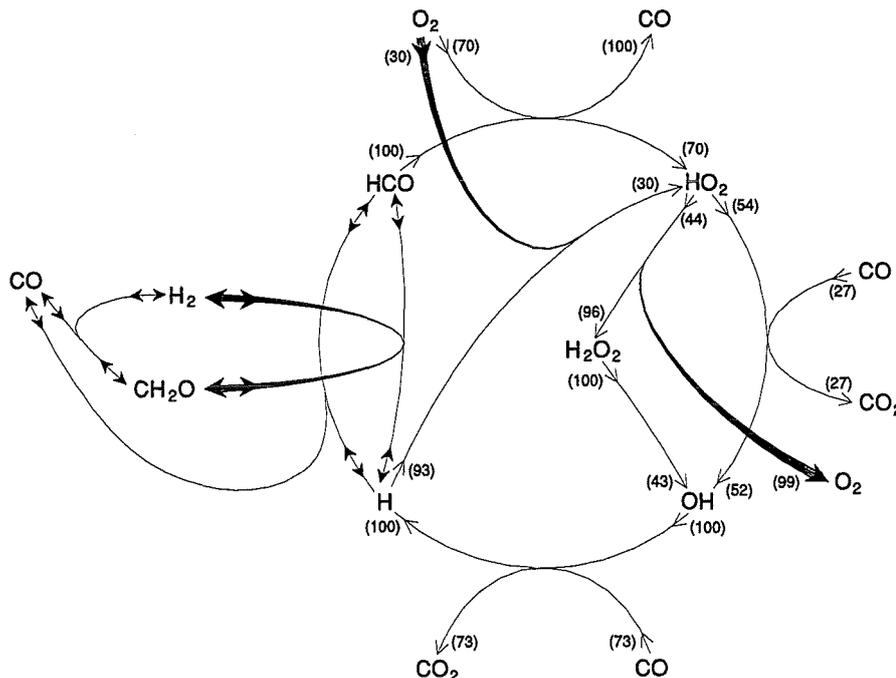
Das H mit dem HCO sind durch Gleichgewichte gekoppelt (Siehe Abb.14), wo das Formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  auch mitgekoppelt wird. Hier sind die wichtigsten Radikalvervielfachungs-Reaktionen zur Zeit  $t = 0.1\text{s}$ . Es wird der Fluß in  $\text{mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$  angegeben :

R.N.	chemische Gleichung	
110.	$\text{CO} + \text{O}_2$	$\xrightarrow{6.70 \cdot 10^{-9}} \text{CO}_2 + \text{O}$
131.	$\text{H} + \text{O}_2$	$\xrightarrow{6.85 \cdot 10^{-8}} \text{O} + \text{OH}$
132.	$\text{O} + \text{H}_2$	$\xrightarrow{8.15 \cdot 10^{-12}} \text{O} + \text{OH}$
144.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$\xrightarrow{2.10 \cdot 10^{-8}} \text{OH} + \text{OH}$
148.	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\xrightarrow{2.27 \cdot 10^{-6}} \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$

Die R.N. 148 wird in die Rechnung nicht einbezogen (Siehe 2.2.1). Außerdem sieht man aus Abbildung 14, daß sie nur 3.7% zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung beiträgt und an dem gesamten Netto-Fluß einen sehr geringen Anteil, der viel kleiner als 1% ist, ausmacht. Die R.N.110 hat (Initiierungsreaktion) einen Anteil von 7%, die R.N. 131 71% und die R.N. 144 22%. Zusammen wachsen sie zu einem Radikal-Bildungsfluß von  $9.62 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$ . Dieser Fluß wird den wichtigsten Reaktionen, an denen CO beteiligt ist, gegenübergestellt (Gesamt-Netto-Fluß =  $2.69 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$ ). Man kann sagen, daß für jedes gebildete Radikal der Zyklus 3000 mal läuft (Siehe Abb. 14) :



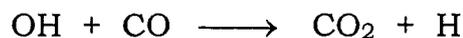
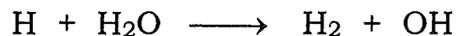
Eine Übersicht der verschiedenen Zyklen sei hier dargestellt :



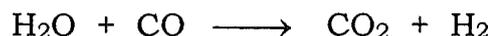
Modellbedingungen: 873°K, unterstöchiometrisch, 0.1s

Nachdem das  $O_2$  verbraucht ist, sind immer noch Radikale vorhanden beziehungsweise aus dem  $H_2O_2$  generiert. Der Zyklus muß modifiziert weiter laufen, weil dem H sein bisheriger Reaktionspartner ( $O_2$ ) fehlt.

Die Reaktionen



bilden eine Radikalkette und summieren sich auf zu :



und die „Homogene-Wasser-Gas-Reaktion“ läuft ab solange noch Radikale vorhanden sind.

#### 2.2.4. Höhere Temperatur und $O_2$ Überschuß

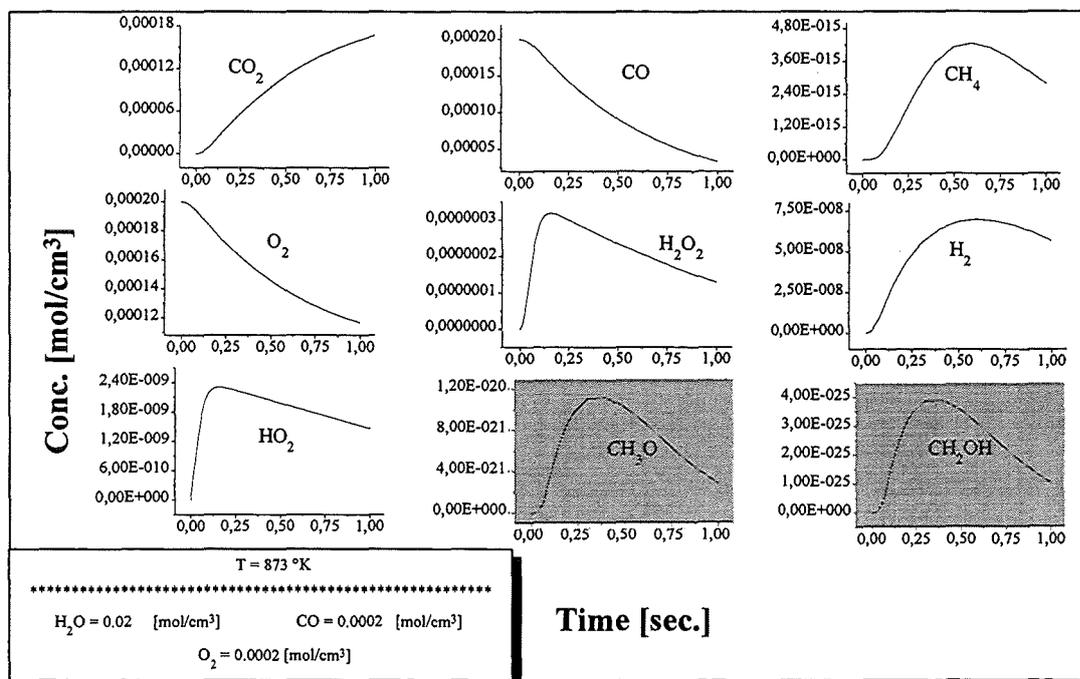


Abbildung 15a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $CO$  bei  $873\text{ °K}$  und überstöchiometrischem  $O_2$ .

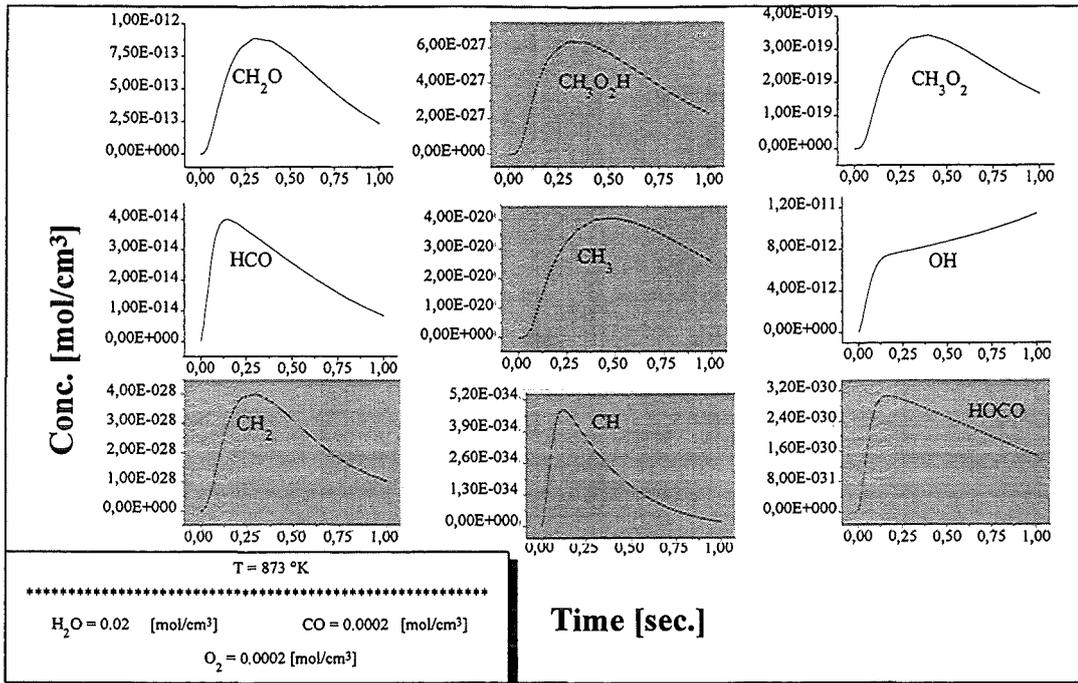


Abbildung 15b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 873°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

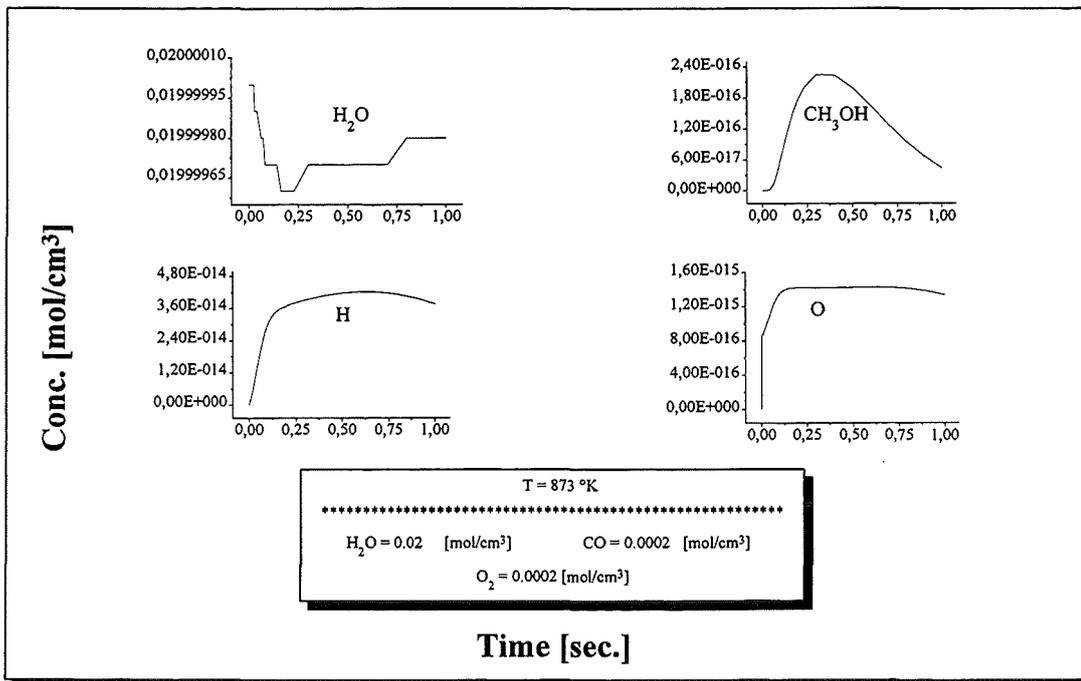


Abbildung 15c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CO bei 873°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

Für die Darstellung der Reaktionsdynamik wurde die Zeit = 0.4 s gewählt. Siehe Abbildungen 15a bis 15c.

Reaktionspfade der SCWO von CO

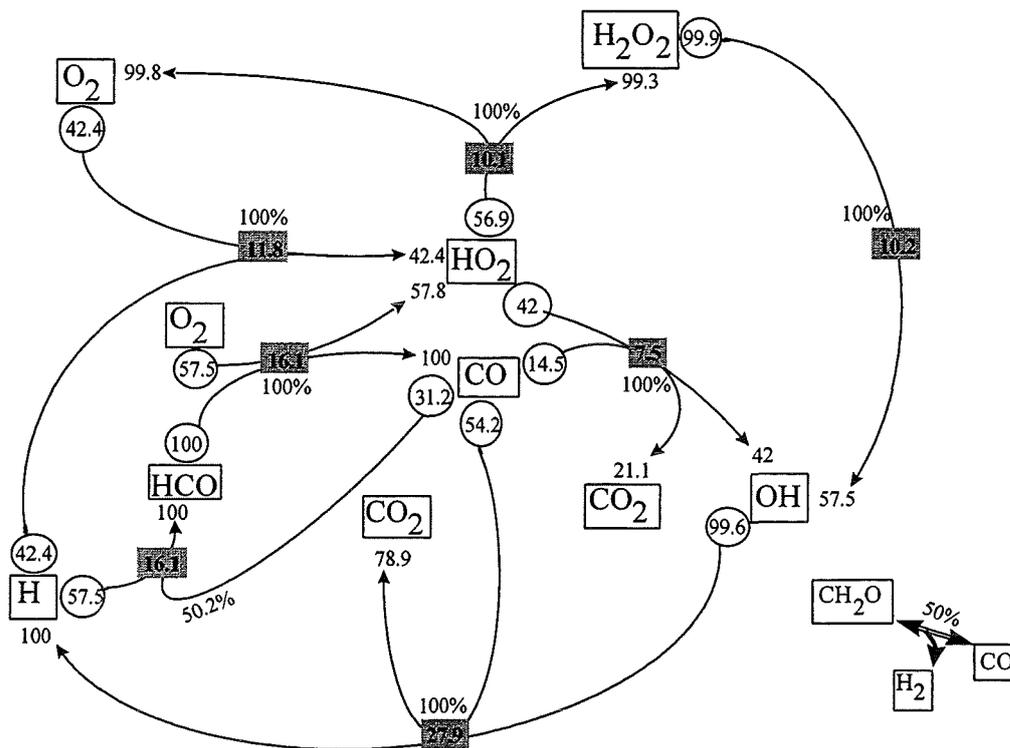
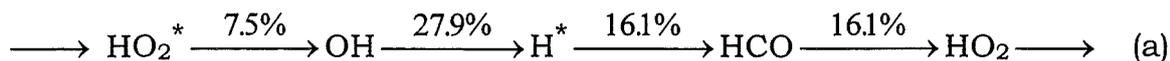
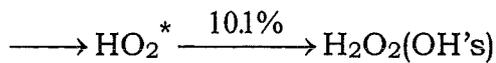


Abbildung 16. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 873 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CO= 0.0002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup>, t= 0.4 s

In Abbildung 16 erkennt man die Stationarität wieder, diesmal mit einer kleineren Variante :

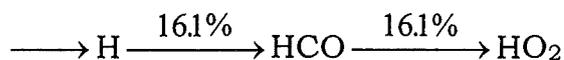


■ Parallel zur Bildung von OH (Siehe 2.2.1) :

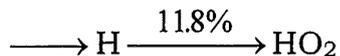


Insgesamt 10.1% + 10.2% = 20.3% . Der gesamte Fluß zur Bildung von OH ergibt sich aus 20.3% + 7.5% (Siehe (a)) = 27.5%

■ Das H\* spaltet sich auf, wie oben gezeigt (a), in einen indirekten Weg über HCO zu HO<sub>2</sub> :



plus einen direkten Weg :



So daß sich insgesamt ein Netto-Fluß für den Übergang von H nach HO<sub>2</sub> ergibt : 16.1% (Siehe (a)) + 11.8% = 27.9%

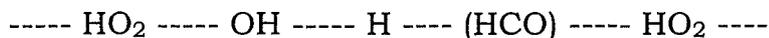
Wenn man die Abbildungen 13a bis 13c mit 15a bis 15c für die Radikale HO<sub>2</sub>, HCO und H vergleicht, sieht man, daß die Oxidation mit 10 mal mehr O<sub>2</sub> keinen Einfluß auf quasi-Stationarität der Flüsse hat (Siehe Erklärung 2.2.2). Das bedeutet, daß auch bei höheren Temperaturen die Ordnung der Reaktion Null oder quasi-Null in Bezug auf O<sub>2</sub> ist, wie auch bei niedrigeren Temperaturen (Siehe 2.2.2) festgestellt worden ist. Ein grober Hinweis für die Sauerstoff Unabhängigkeit der Oxidation wird geliefert, wenn man die Menge an CO<sub>2</sub> in Abbildung 13a bei 0.2s =  $\approx 5.5 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup> abliest und es mit Abb. 15a vergleicht (10 mal mehr O<sub>2</sub>) bei 0.4s =  $\approx 1.1 \cdot 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>.

Hier sind die wichtigsten Radikalvervielfachungs-Reaktionen zur Zeit t = 0.4s. Es wird der Fluß in mol/cm<sup>3</sup>\*s gezeigt:

R.N.	chemische Gleichung	
110.	CO + O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{4.97 \cdot 10^{-8}}$ CO <sub>2</sub> + O
131.	H + O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{7.76 \cdot 10^{-8}}$ O + OH
132.	O + H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{6.17 \cdot 10^{-12}}$ O + OH
144.	H <sub>2</sub> O + O	$\xrightarrow{4.52 \cdot 10^{-8}}$ OH + OH
148.	HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$\xrightarrow{3.80 \cdot 10^{-7}}$ OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Die R.N. 148 wird in die Rechnung nicht einbezogen (Siehe 2.2.1).

Zusammen wachsen sie zu einem gesamten Radikal-Genese-Fluß von  $1.72 \cdot 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>\*s. Dieser Fluß wird den Reaktionen mit großem Nettofluß für CO aus Abb.16 gegenübergestellt (Gesamt-Netto-Fluß =  $1.98 \cdot 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>\*s. Man kann sagen, daß für jedes gebildete Radikal der Zyklus (Siehe Abb. 16) :



1000 mal abläuft. Das heißt eine Radikal-Kettenlänge = 1000

Die globale Ordnung einer Reaktion, die in Wirklichkeit ein komplexes Reaktionsschema ist, ist nicht genau definiert. Sie hängt von den behandelten Bereich ab, über den sie mitteln soll und sie hängt von der Methode der Mittelung ab. Wir wollen hier einer globale Ordnung benutzen, die auf der Sensitivitätsrechnung beruht. Unser Beispiel sei die globale Ordnung bezüglich der CO-Konzentration bei der CO-Oxidation mit O<sub>2</sub> :

X = Die Substanz, deren Ordnung bestimmt werden soll.

Y = Die Substanz, die als Reaktionspartner zu X im Überschuß vorhanden sein soll.

Ansatz :

$$X = \text{CO} \quad \frac{d(X)}{dt} = k * (X)^n \quad Y = \text{bei O}_2\text{-Überschuß}$$

Die Integrierte Form für  $t_0 \mapsto (X)_0$  bis  $t \mapsto (X)$  sieht so aus :

$$(X)^{-n+1} = (k * t) * (-n+1) + (X)_0^{-n+1}$$

Bei einer vorgegebenen Zeit bildet man die Ableitung :

$$\frac{d(X)}{d(X)_0} = \left( \frac{X}{(X)_0} \right)^n$$

$$\frac{d \ln(X)}{d \ln(X)_0} = \left( \frac{X}{(X)_0} \right)^{n-1} = S([X], [X]_0)$$

Dieser Ausdruck ist die Definition von der relativen Sensitivität S bei vorgegebenen Bedingungen.

Daraus entnimmt man die Ordnung durch direkte explizite Angabe von n :

$$\ln(S([X], [X]_0)) = (n-1) \ln \left( \frac{X}{(X)_0} \right)$$

$$n = \frac{\ln \left( \frac{\frac{\Delta X}{X}}{\frac{\Delta (X)_0}{(X)_0}} \right)}{\ln \left( \frac{X}{(X)_0} \right)} + 1$$

Es wurde die Ordnung bei zwei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen O<sub>2</sub>/CO Verhältnissen bestimmt. Die  $\Delta(\text{CO})_0/(\text{CO})_0$  wurden als 1% vorgegeben. Der Umsatz wurde > 20% gelegt, da die anfängliche CO-Oxidation, ein kleines „Plateau“, eine Art Induktionsperiode entstehen läßt, die durch die anfängliche Vermehrung der Radikale bis zur Quasistationarität hervorgerufen wird.

T [°K]	[O <sub>2</sub> /CO] <sub>0</sub>	Umsatz [%]	n(CO)
650	100 <sup>a</sup>	27.3	0.76
873	100 <sup>a</sup>	52.9	0.75
873	10 <sup>a</sup>	51.5	0.74
873	1 <sup>b</sup>	45	0.85

873	0.1 <sup>b</sup>	13	0.84
770	1 <sup>c</sup>	55.8	<u>0.82</u>

Tab. Nr.1: Modell-Bedingungen: Das  $[\Delta(\text{CO})_0]/(\text{CO})_0 = 1\%$  nach obiger Gleichung.

a  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ;  $[\text{CO}]_0 = 2\text{E-}5 \text{ mol/cm}^3$

b  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ;  $[\text{CO}]_0 = 2\text{E-}4 \text{ mol/cm}^3$

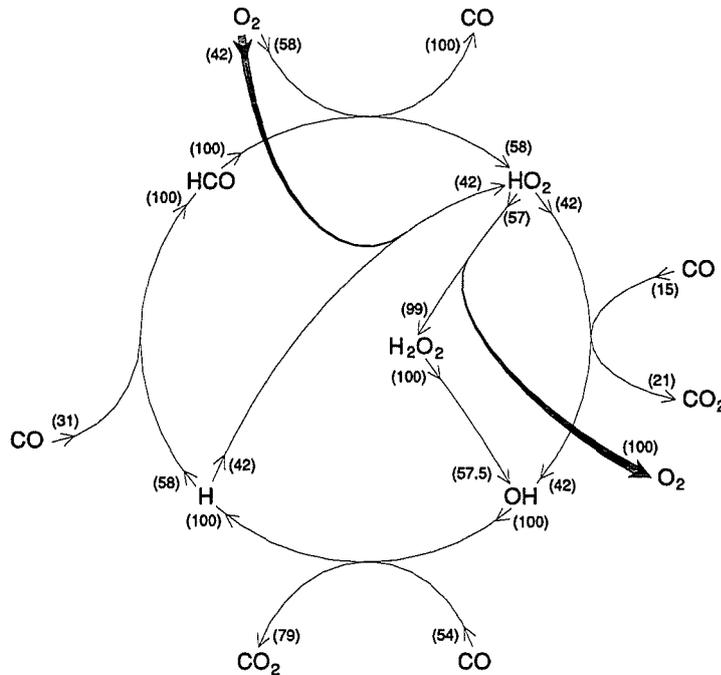
Zum Vergleich aus Eric E. Brock und Phillip Savage (1995) :

c  $[\text{H}_2\text{O}] = 4.93\text{E-}3 \text{ mol/cm}^3$ ;  $[\text{CO}]_0 = 1.5\text{E-}6 \text{ mol/cm}^3$

berechnet : n = 0.86, aus Experiment : n = 0.96

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß von unterstöchiometrischen ( $[\text{O}_2/\text{CO}]_0 = 0.1$ ) Verhältnissen bis zur größeren Überstöchiometrie ( $[\text{O}_2/\text{CO}]_0 = 100$ ) die Ordnung sich wenig ändert. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen der mit einer anderen Auswertemethode gewonnenen Ordnung  $n = 0.86$  von Eric E. Brock und Phillip Savage (1995) und dem hier präsentierten Ergebnis  $n = 0.82$  gefunden.

Eine Übersicht in Reaktionszyklen wird im folgenden dargestellt :



Modellbedingungen: 873°K, überstöchiometrisch, 0.4s

### 2.2.5 Zusammenfassung der CO Oxidation

Es wurde die Oxidationsdynamik von CO in SCWO Bedingungen anhand einer analytischen Betrachtung der Netto-Flüsse ( $F_{\text{rel}}(i)$ ) diskutiert. Es stellte sich heraus, daß der Prozeß der Oxidation durch die Bildung eines stationären Zyklus - eines Radikal-Ketten-Zyklus - erklärt werden kann. In diesem Zyklus fungiert das HO<sub>2</sub> Radikal als eine Art „Depot“ oder „Puffer“ gegenüber einer Veränderung der „Einspeisung ( $\delta$ -Konzentration)“ von O<sub>2</sub>. Dadurch wird die Oxidation unempfindlich gegenüber Änderung der O<sub>2</sub>-Konzentration, mit dem

Ergebnis, daß die Oxidation in Bezug auf das O<sub>2</sub> von nullter Ordnung ist.

Diese Unempfindlichkeit gegenüber einer Änderung der Konzentration von O<sub>2</sub> um den Faktor 10 kann man direkt aus den Abbildungen 13 und 15 sehen. Die Radikalkonzentration H und HCO wird um einen Faktor 10 kleiner, so daß die Netto-Flüsse der Reaktion von H und HCO mit O<sub>2</sub> konstant bleibt.

Die aus der Sensitivität abgeleitete Gleichung für die Ordnung einer Reaktion liefert Werte, die mit anderen Methoden sehr ähnlich sind. Es wurde festgestellt, daß die globale Ordnung der Oxidation in Bezug auf das CO bei leichter Überstöchiometrie (O<sub>2</sub>/CO = 1) 0.85 beträgt. Dieselbe Ordnung sinkt bei starker Überstöchiometrie (O<sub>2</sub>/CO = 100) auf einen Wert von 0.75.

Außerdem wurden Radikalkettenlängen (Turnover Number) bei unterschiedlichen O<sub>2</sub>-Gehalten von 40000 bis 2000 bei 650°K und von 3000 bis 1000 bei 873°K abgeschätzt, das heißt, daß der Zyklus für jedes neu gebildete Radikal entsprechend oft durchläuft. Zuletzt wurde festgestellt, daß die „Konvertierungsreaktion“ einsetzt, wenn das O<sub>2</sub> zu Ende geht, aber noch Radikale vorhanden sind.

### 2.3 Methan Oxidation

Bei der Methanoxidation ergeben sich als Produkte CO und H<sub>2</sub>. Daher sind die Reaktionsnetze erheblich komplizierter als bisher, weil zur eigentlichen Oxidation von CH<sub>4</sub> noch die Oxidationspfade für die Oxidation von H<sub>2</sub> und CO hinzukommen. Es wurden Computer-Experimente bei zwei verschiedenen Temperaturen 650 °K und 873 °K, sowie auch bei zwei verschiedenen O<sub>2</sub>-Gehalten durchgeführt. Die O<sub>2</sub> Konzentration lag über und unter der Stöchiometrie der vollständigen Verbrennung:



### 2.3.1 Niedrigere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß

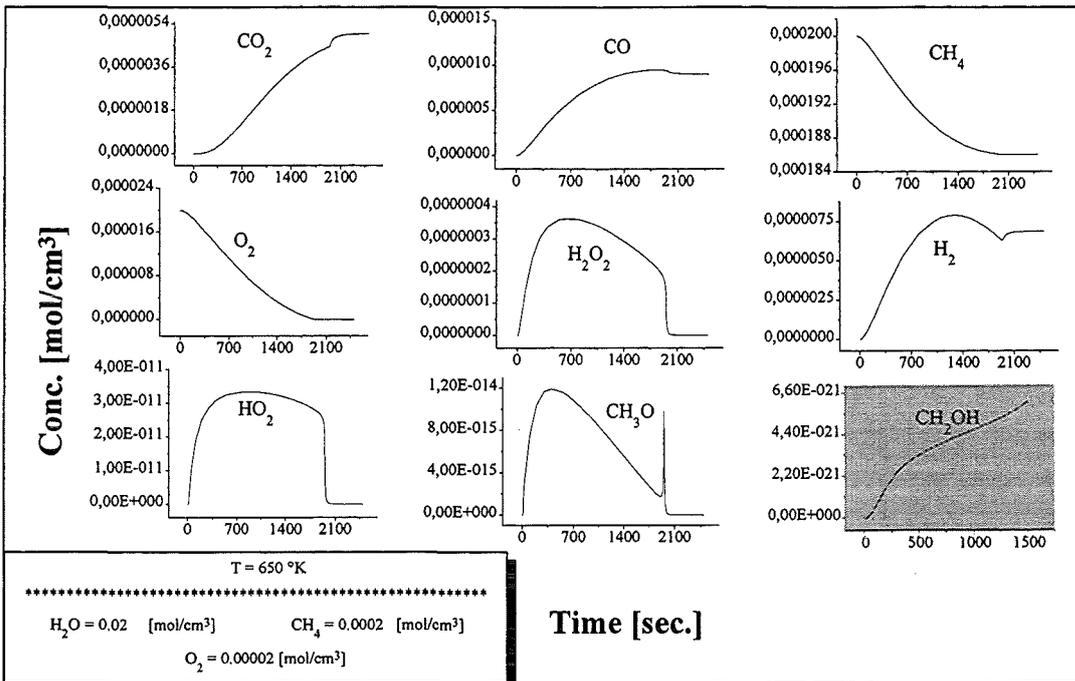


Abbildung 17a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>4</sub> bei 650°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub>.

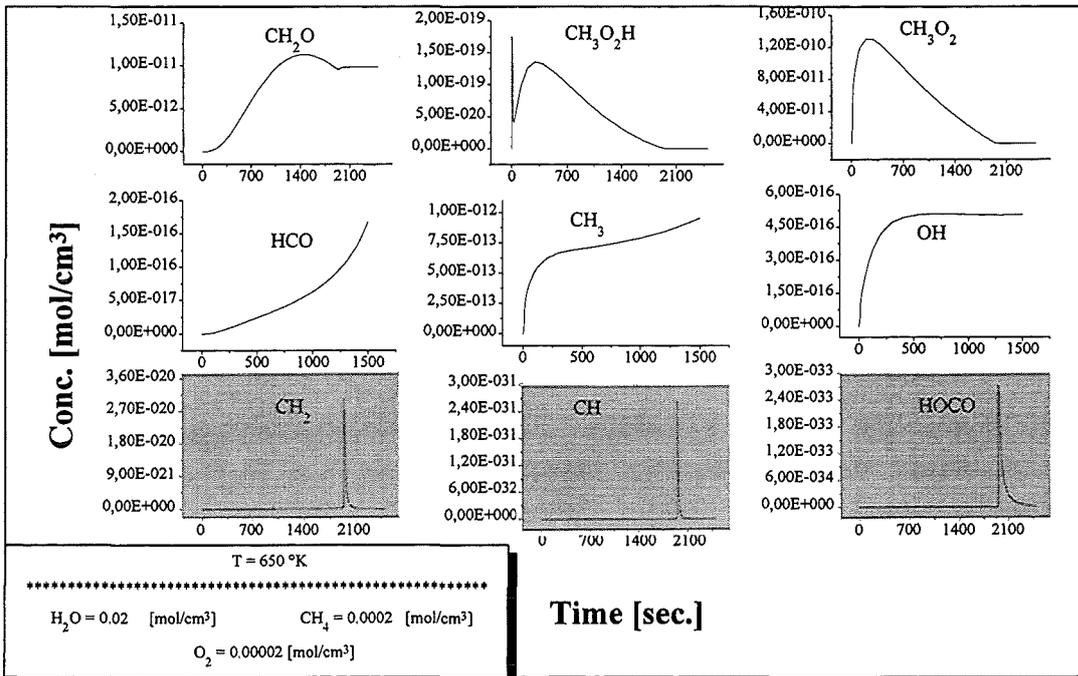


Abbildung 17b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>4</sub> bei 650°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub>.

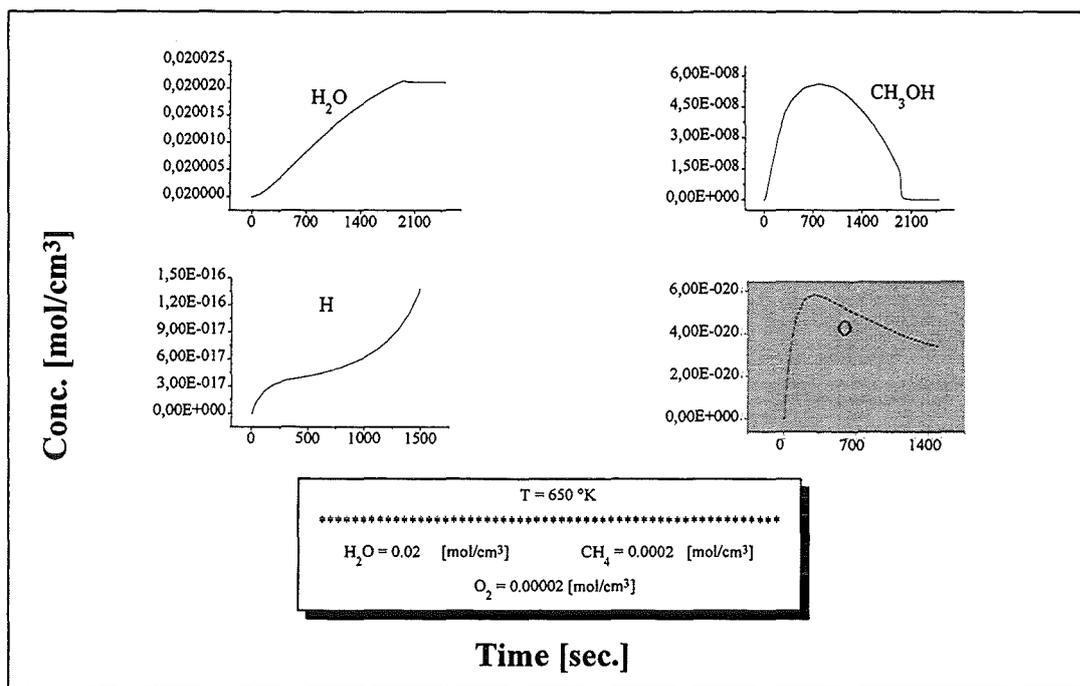
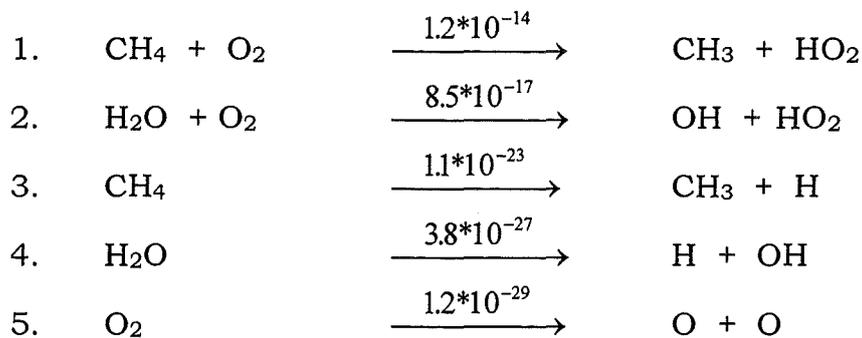


Abbildung 17c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_4$  bei  $650^\circ\text{K}$  und unterstöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

Die Initiierungsreaktionen bzw. die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [ $\text{mol/cm}^3 \cdot \text{s}$ ] sind hier kurz zusammengestellt :



Man kann die erste Reaktion (99.3%) als die einzige relevante Startreaktion betrachten, die zweite Reaktion hat nur einen Anteil von 0.7%.

Für die Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde die Zeit = 1000 s gewählt. Siehe Abbildungen 17a bis 17c.

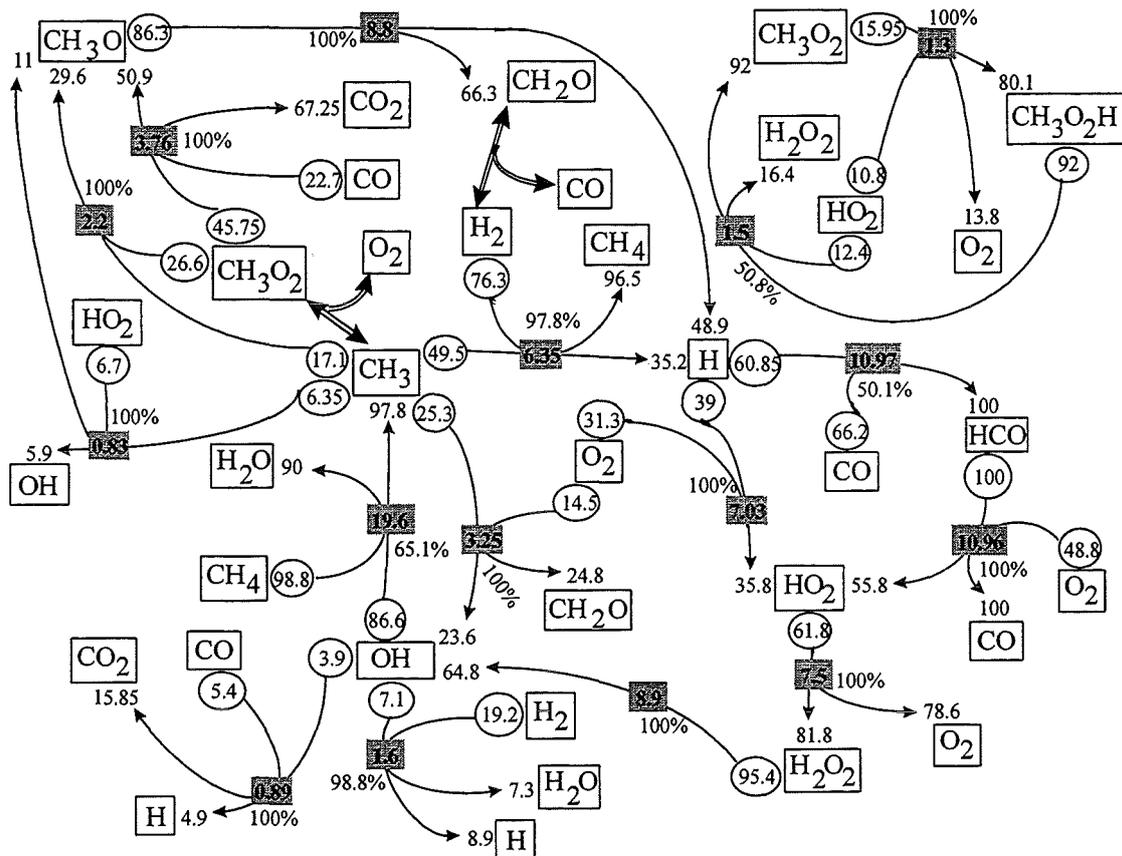
Reaktionspfade der SCWO von CH<sub>4</sub>

Abbildung 18. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 650 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CH<sub>4</sub> = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.00002 mol/cm<sup>3</sup>, t = 1000 s

Aus den Abbildungen 17a und 17b ist zu sehen, daß die HO<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Radikale mit der höchsten Konzentration auftreten. Aus Abbildung 18 ersieht man, daß die Reaktion CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> ↔ CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> im Gleichgewicht ist (Pufferwirkung), so wie die von CH<sub>2</sub>O ↔ CO + H<sub>2</sub>. Das HO<sub>2</sub> ist mit dem als „Depot“ zu betrachtenden OH-Lieferanten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verknüpft durch die Reaktion 2HO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>. Die Konkurrenzreaktion CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> → OH + CH<sub>2</sub>O spielt bei diesen Bedingungen keine große Rolle. Aus dem Reaktionsschema kann man einen Hauptzyklus:

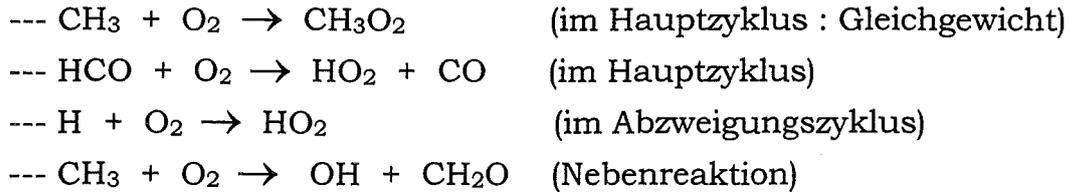


und eine „Abkürzung“ :

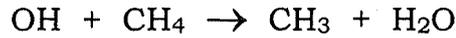


Diese Zyklensuchen ist subjektiv und dient nur zur Vereinfachung und zur besseren Veranschaulichung.

Die einzigen Reaktionen, die O<sub>2</sub> sowohl im Hauptzyklus als auch im Abzweigungszyklus plus einer Nebenreaktion verbrauchen, sind:



Methan wird nur in der Hauptreaktion verbraucht:



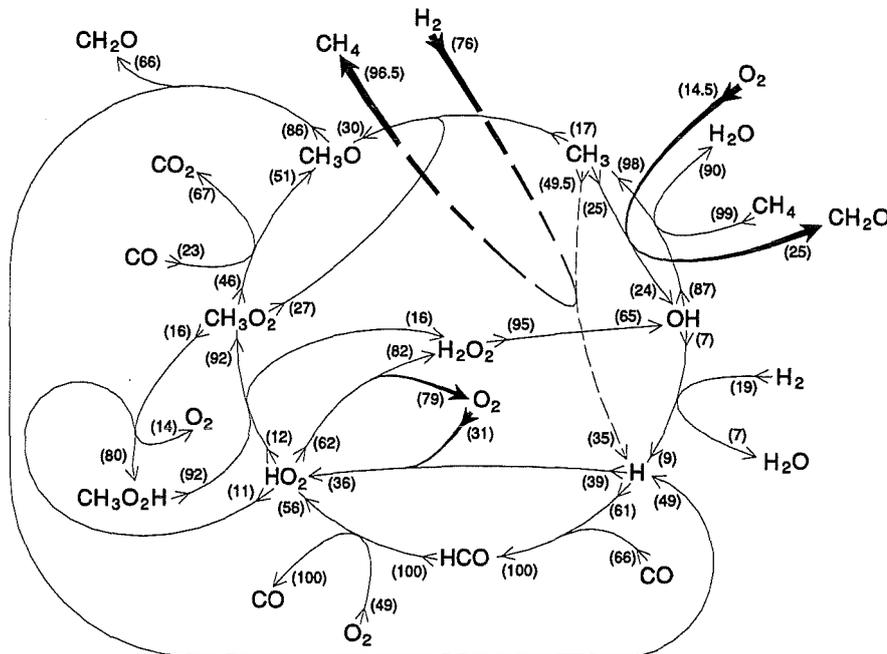
Es ist gleichwertig den Übergang von  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3$ .

Der Übergang von  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}$  geht einmal direkt über  $\text{H}_2$  Verbrauch und  $\text{CH}_4$  Neubildung. Aber er geht auch über  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  verbunden mit  $\text{CO}$ -,  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Bildung. Dabei fungiert in einem Pfad das  $\text{CO}$  als eine Art Katalysator.

Der Übergang  $\text{H} \rightarrow \text{HO}_2$  wird durch  $\text{O}_2$  Anlagerung erhalten, aber auch als Umweg  $\text{H} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{HO}_2$ , den man auch als die  $\text{CO}$ -katalysierte  $\text{O}_2$  Anlagerung bezeichnen kann.

Der  $\text{HO}_2 \rightarrow (\text{H}_2\text{O}_2) \rightarrow \text{OH}$  Übergang ist im Vergleich zur  $\text{CO}$  oder  $\text{H}_2$  Oxidation noch komplizierter geworden, weil jetzt auch  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$  Reaktion daran beteiligt sind.

Eine Übersicht in Zyklen wird im folgenden dargestellt :



Modellbedingungen: 650°K, unterstöchiometrisch, 1000s

### 2.3.2 Niedrigere Temperatur und O<sub>2</sub> Überschuß

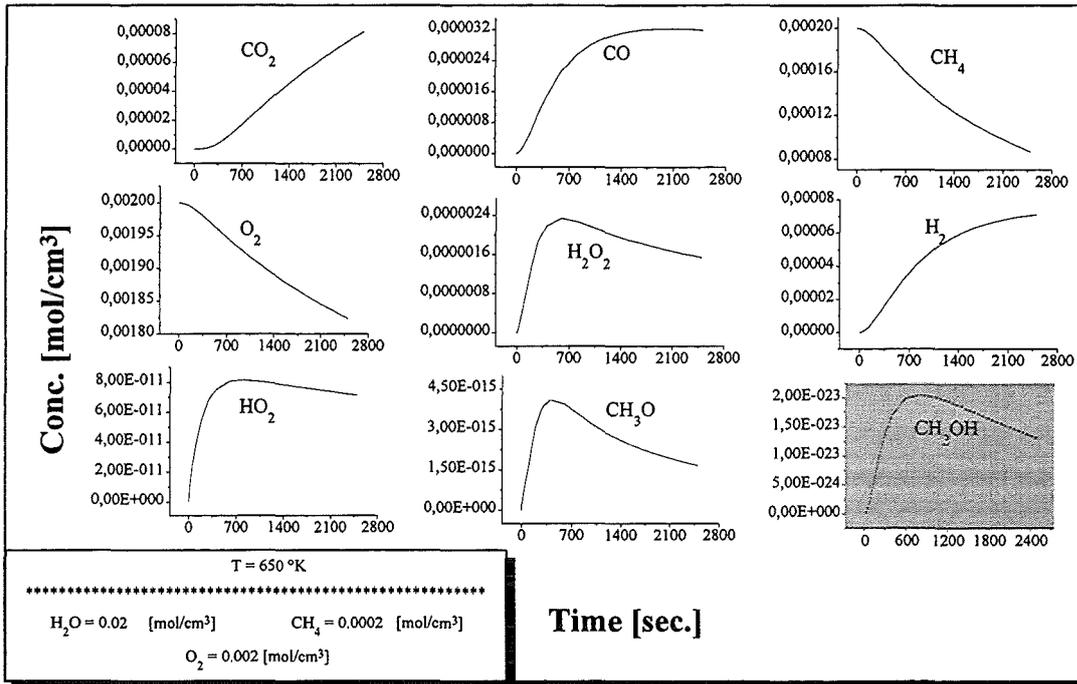


Abbildung 19a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>4</sub> bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

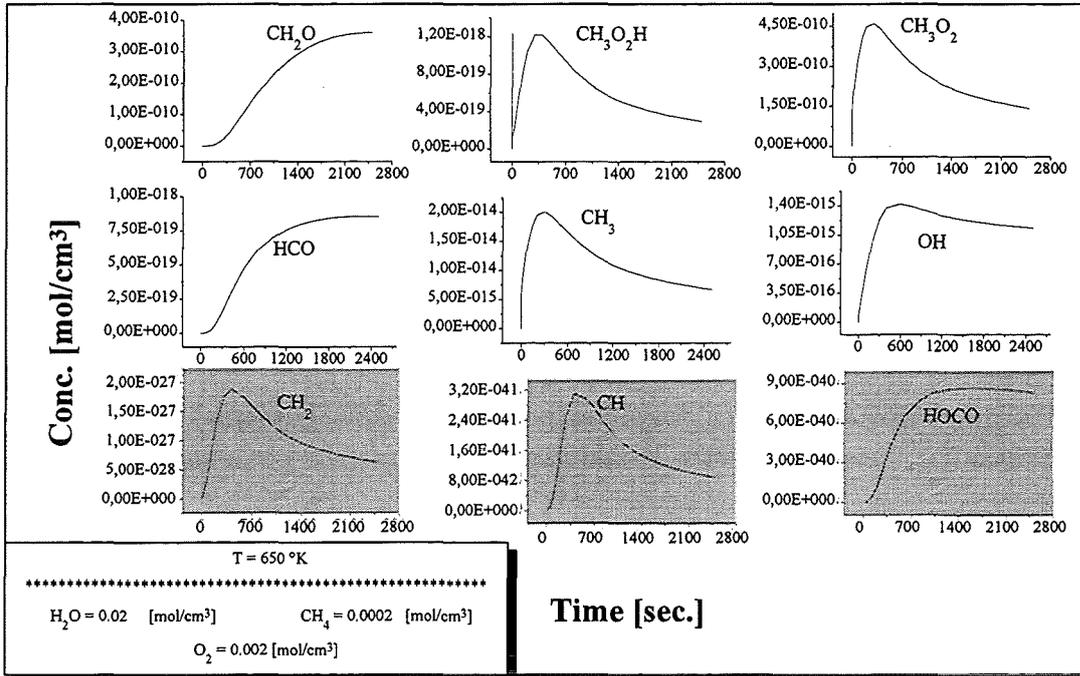


Abbildung 19b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>4</sub> bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

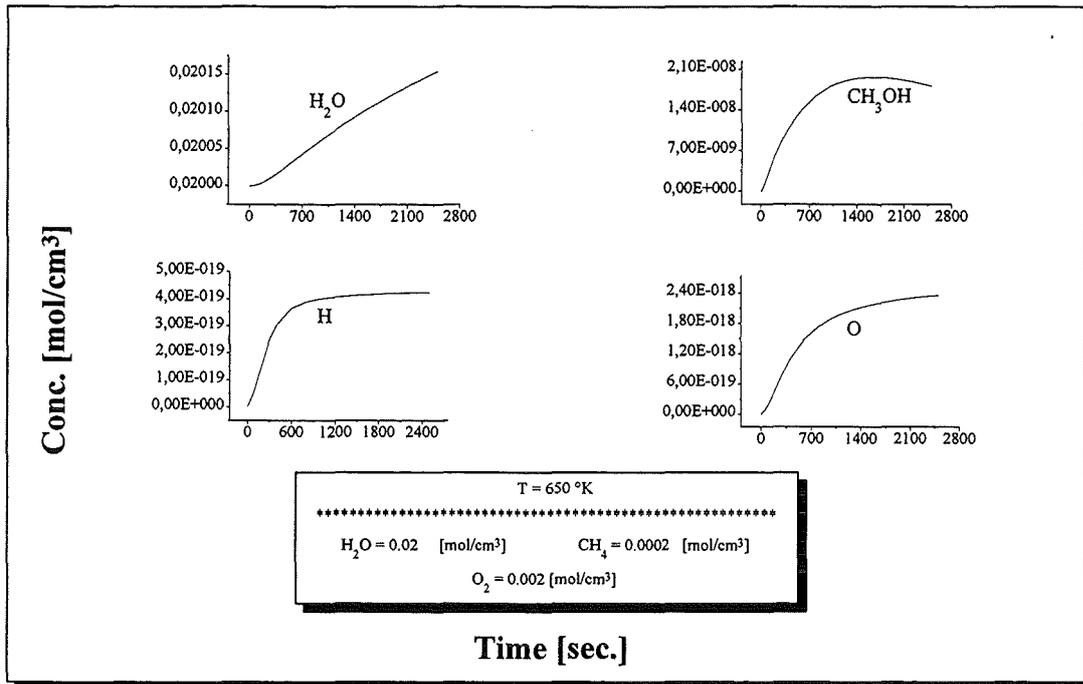
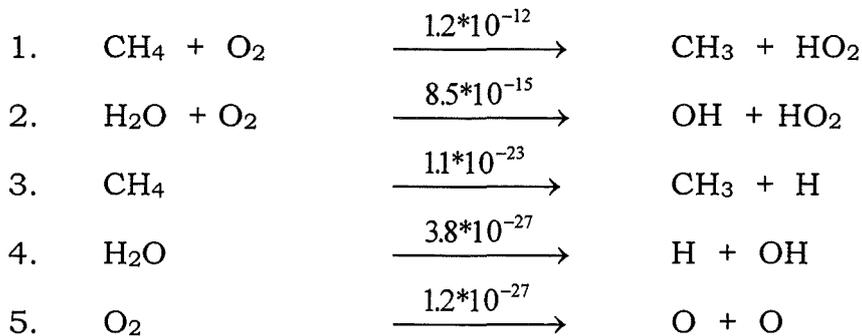


Abbildung 19c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_4$  bei  $650^\circ\text{K}$  und überstöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

Die Initiierungsreaktionen bzw. die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [(mol/cm<sup>3</sup>\*s)] sind hier kurz zusammengestellt :



Auch hier sind die Verhältnisse wie bei den unterstöchiometrischen Umsätzen so, daß die erste Reaktion die Hauptinitiierungsreaktion ist.

Durch Vergleich der Abbildungen 19a und 19b mit 17a, 17b erkennt man, daß die  $\text{HO}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Radikale die Radikale mit den höchsten Konzentrationen geblieben sind. Außerdem sieht man deutlich den Zwischenproduktcharakter des  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ . Beide produkte werden erst verzögert wieder abgebaut.

Für die Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde ebenfalls die Zeit = 1000 s gewählt. Siehe Abbildungen 19a bis 19c.

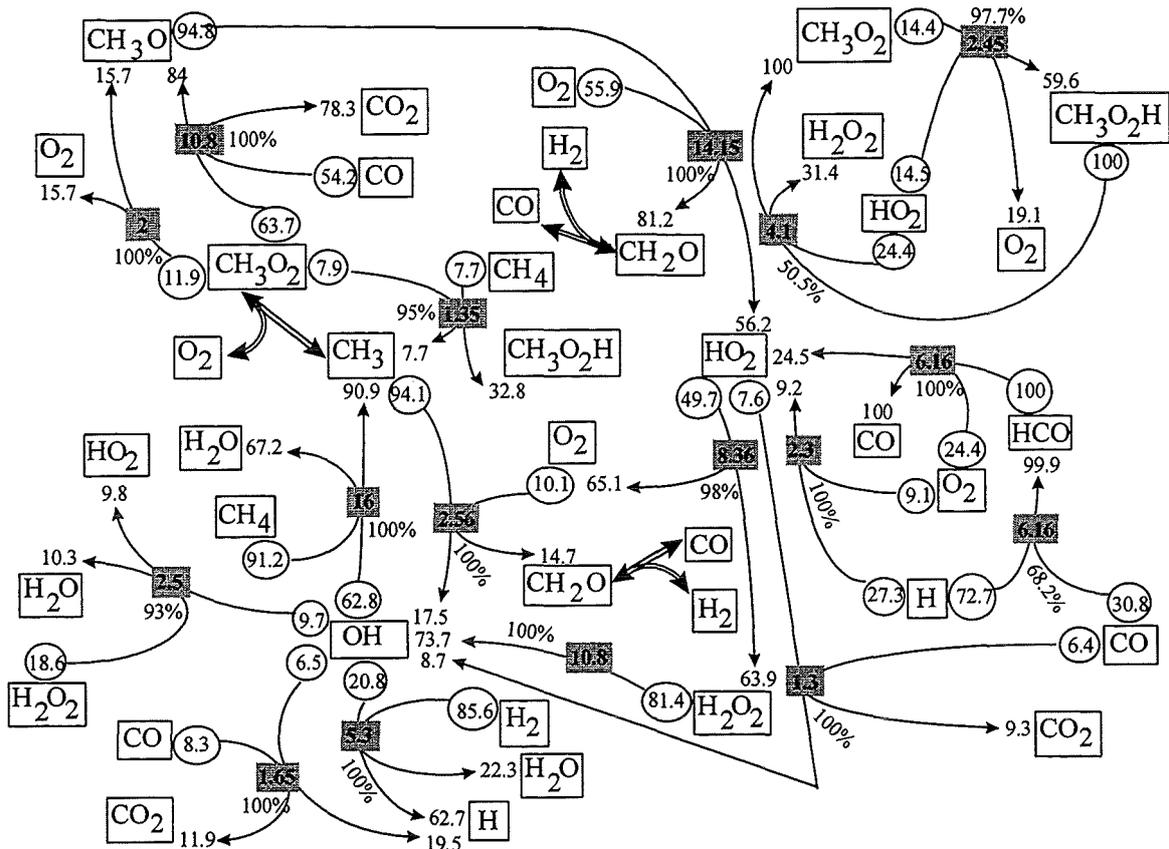
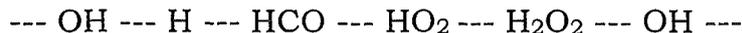
Reaktionspfade der SCWO von CH<sub>4</sub>

Abbildung 20. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 650 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CH<sub>4</sub> = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.002 mol/cm<sup>3</sup>, t = 1000 s

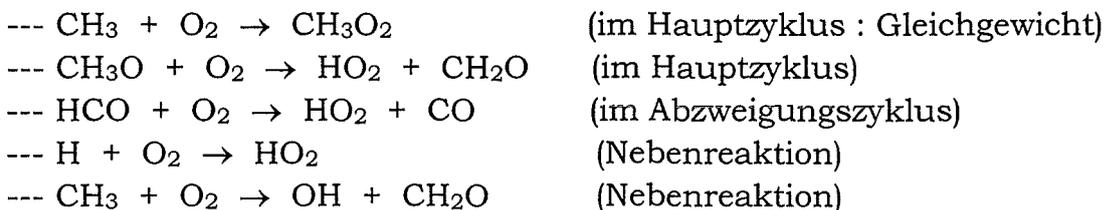
Die Erhöhung des O<sub>2</sub> hat zur Folge, daß das CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> zu- und das CH<sub>3</sub> abgenommen hat. Durch die Zunahme des CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> steigt auch der Netto-Fluß der Reaktion  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CO}_2$  auf  $(F_{\text{rel}}) = 10.82\%$  an. Der Netto-Fluß der Konkurrenzreaktion  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$  hat sich unwesentlich verändert (2.56 gegen 3.25% (Abb. 18)). Als Hauptzyklus läßt sich deuten :



und ein Abzweigungszyklus :



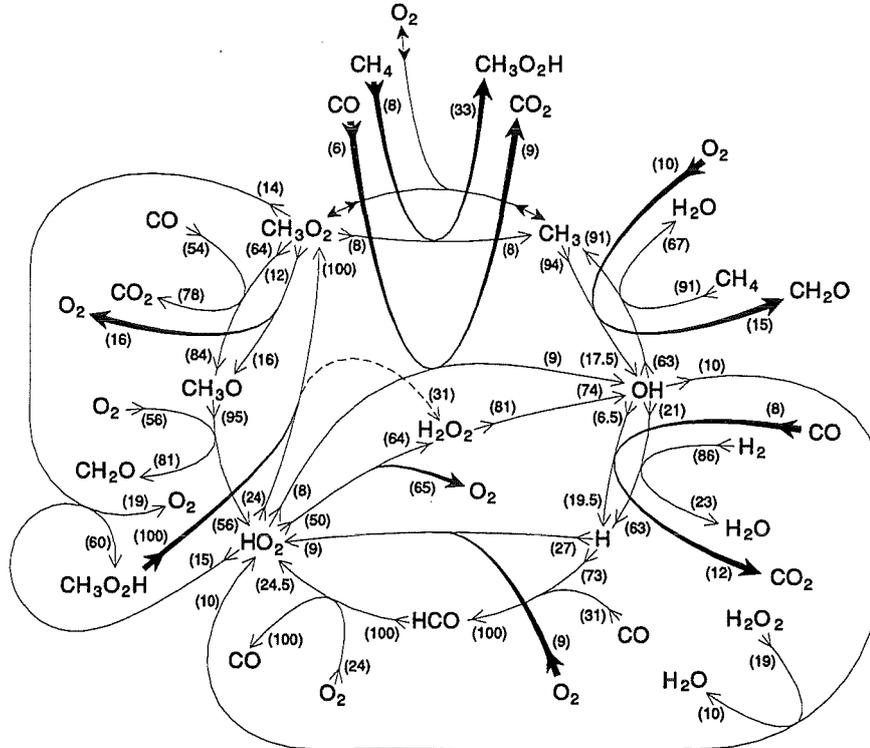
Die einzigen Reaktionen, die das O<sub>2</sub> sowohl im Hauptzyklus als auch im Abzweigungszyklus plus zwei Nebenreaktionen verbrauchen, sind:



Methan wird hauptsächlich in der Hauptreaktion des Hauptzyklus verbraucht:



CO und H<sub>2</sub> werden in den anderen Reaktionen der Zyklen verbraucht. Eine Übersicht in Reaktionszyklen wird im folgenden dargestellt:



Modellbedingungen: 650°K, überstöchiometrisch, 1000s

### 2.3.3 Höhere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß

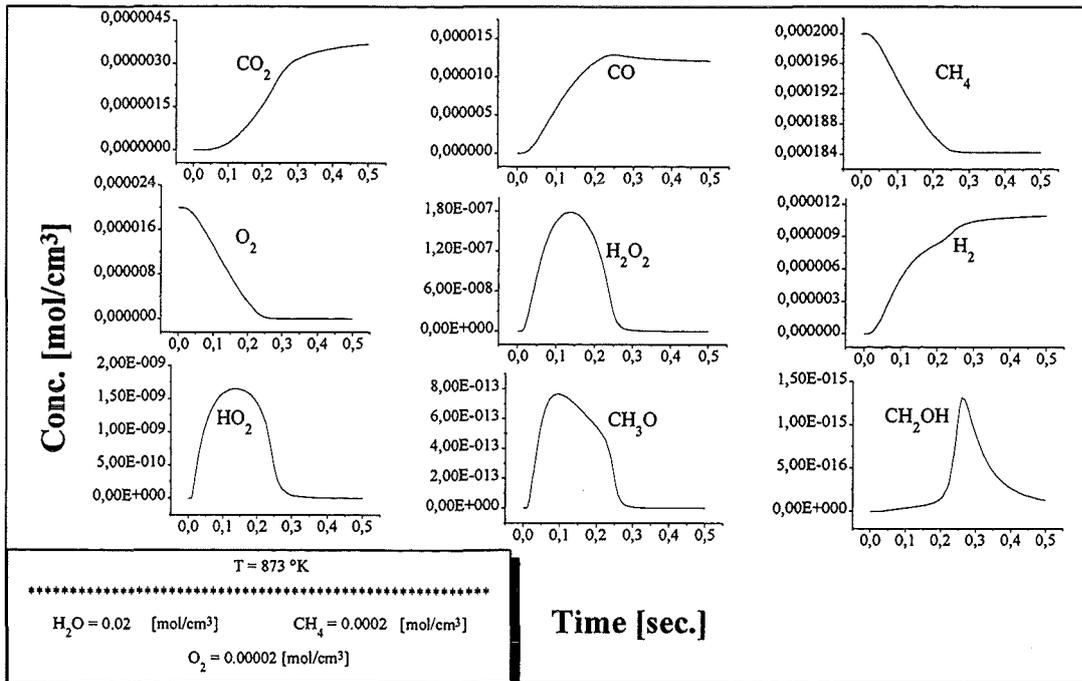


Abbildung 21a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>4</sub> bei 873°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

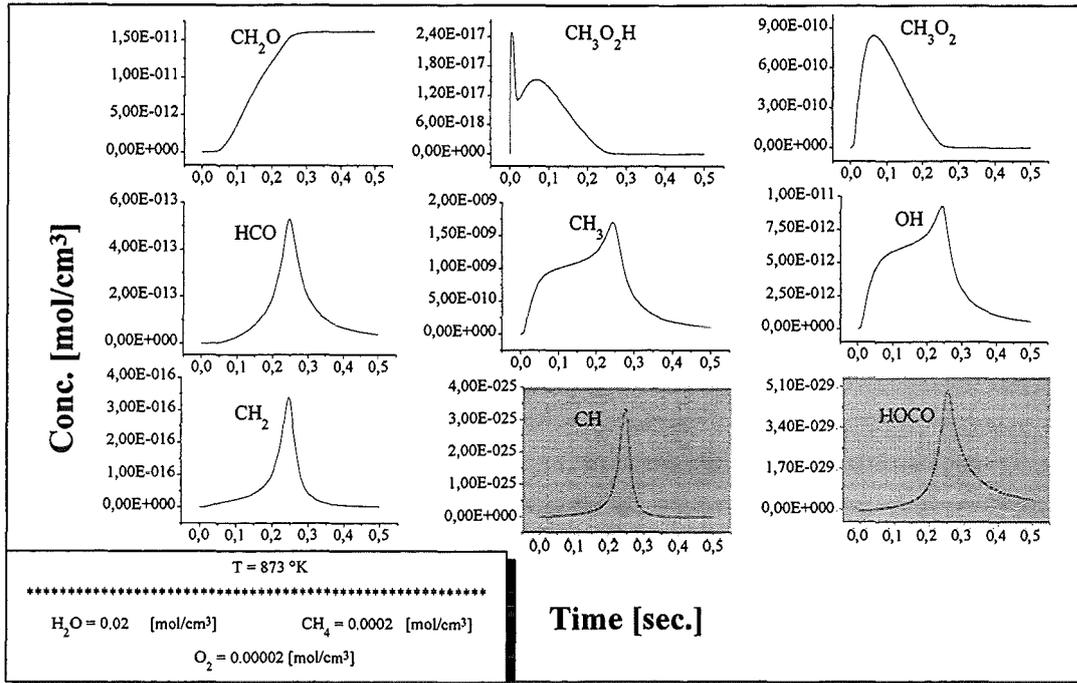


Abbildung 21b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_4$  bei  $873^\circ\text{K}$  und unterstöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

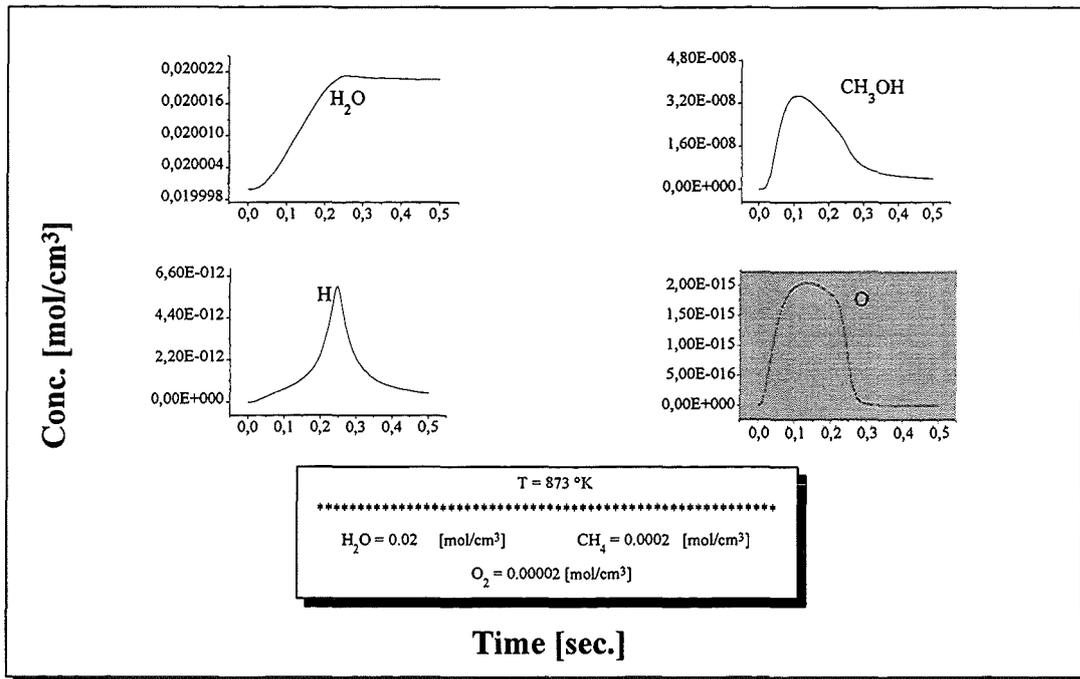
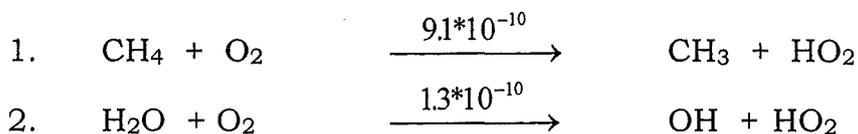
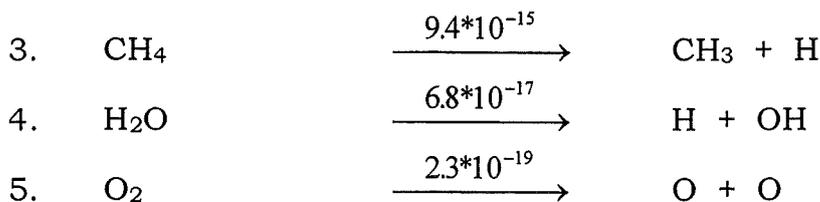


Abbildung 21c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_4$  bei  $873^\circ\text{K}$  und unterstöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

Die Initiierungsreaktionen bzw. die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [(mol/cm<sup>3</sup>\*s)] sind hier kurz zusammengestellt :





Man kann die erste Reaktion (87.9%) als die Hauptinitiierungsreaktion betrachten, die zweite Reaktion hat einen Anteil von 12.1%. Für die Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde die Zeit = 0.15 s gewählt. Siehe Abbildungen 21a bis 21c.

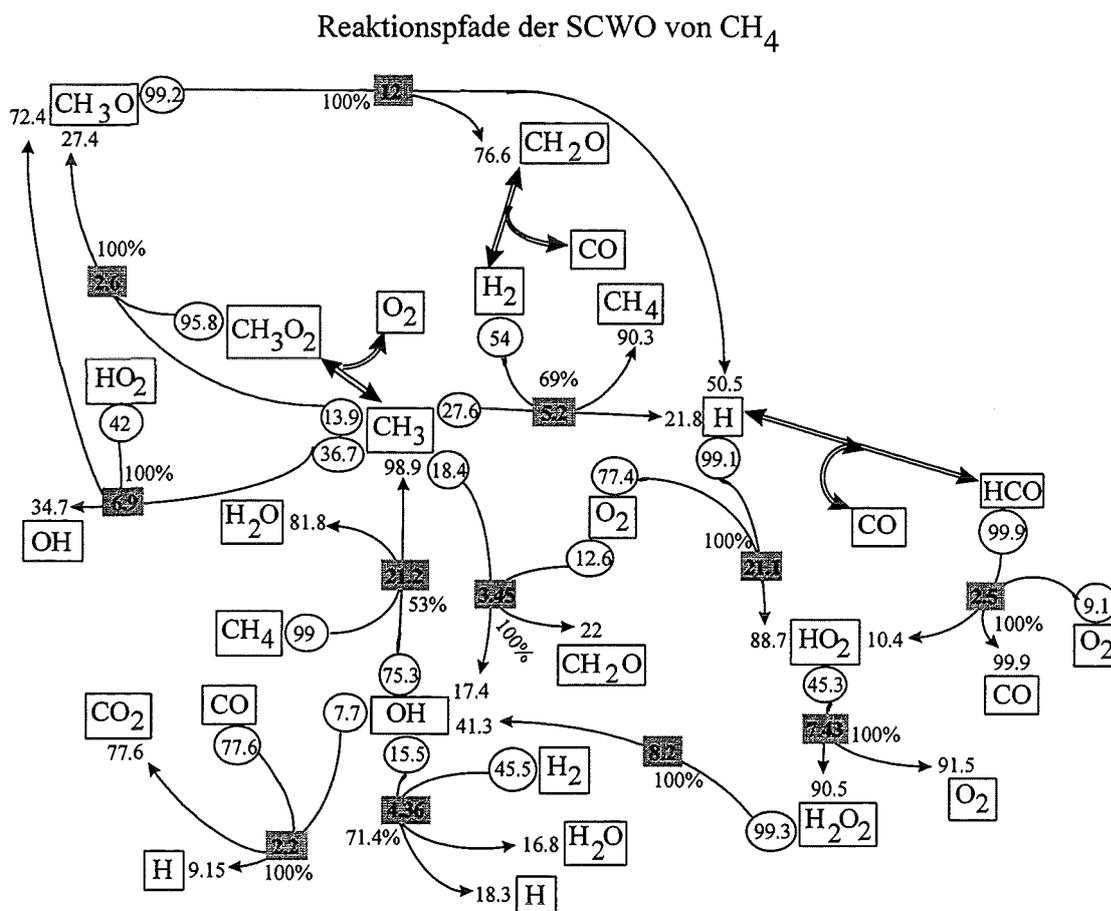
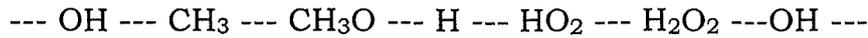


Abbildung 22. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 873 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CH<sub>4</sub> = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.00002 mol/cm<sup>3</sup>, t = 0.15 s

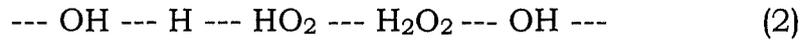
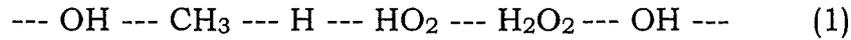
Im Gegensatz zu niedriger Temperatur treten hier zusätzlich zu den HO<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Radikalen noch die CH<sub>3</sub>-Radikale mit deutlich erhöhten Konzentrationen auf. Das CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Radikal befindet sich im Gleichgewicht mit dem CH<sub>3</sub>-Radikal und dem O<sub>2</sub>. Das CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ist eine Spezies, die sich als Edukt in den Netto-Fluß-Reaktionen, außer der Reaktion mit CH<sub>3</sub> ( $F_{\text{rel}} = 2.6\%$ ), nicht bemerkbar macht (< als 1%). Es ist ein „Zwischenkomplex“ in der zusammengefaßten Reaktion :



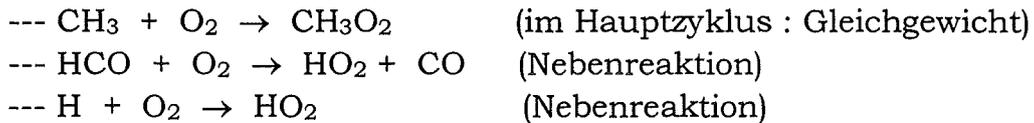
Der Hauptzyklus hier lautet:



und zwei Abzweigungszyklen :



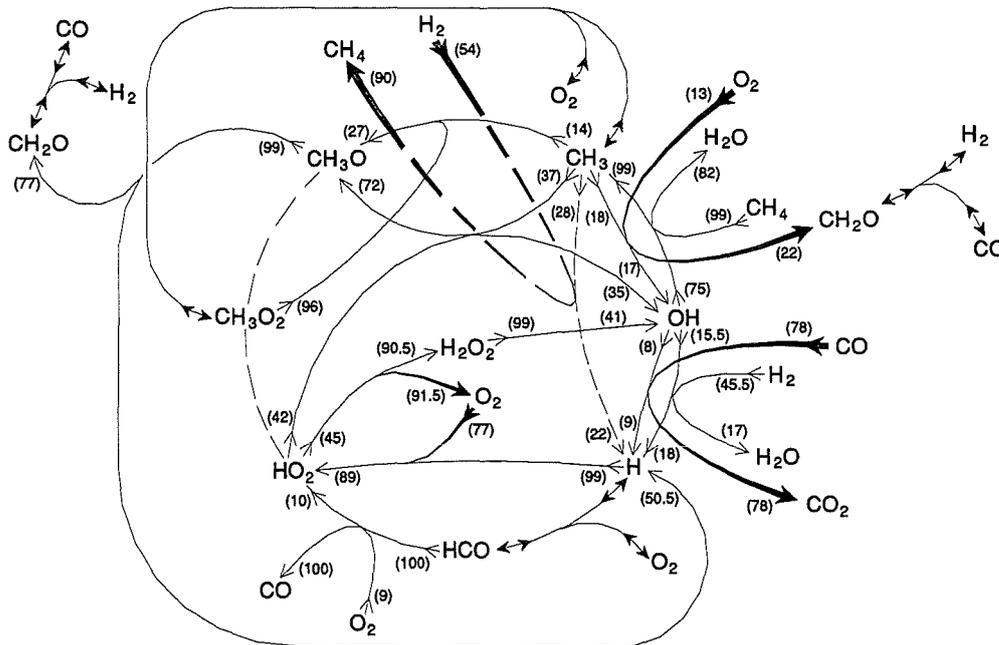
die einzigen Reaktionen, die  $\text{O}_2$  sowohl im Hauptzyklus als auch in den Abzweigungszyklen verbrauchen, sind:



Methan wird hauptsächlich in der Hauptreaktion des Hauptzyklus verbraucht:



$\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  werden in den anderen Reaktionen der Zyklen verbraucht. Eine Übersicht in Zyklen wird im folgenden dargestellt:



Modellbedingungen: 873°K, unterstöchiometrisch, 0.15s

### 2.3.4 Höhere Temperatur und O<sub>2</sub> Überschuß

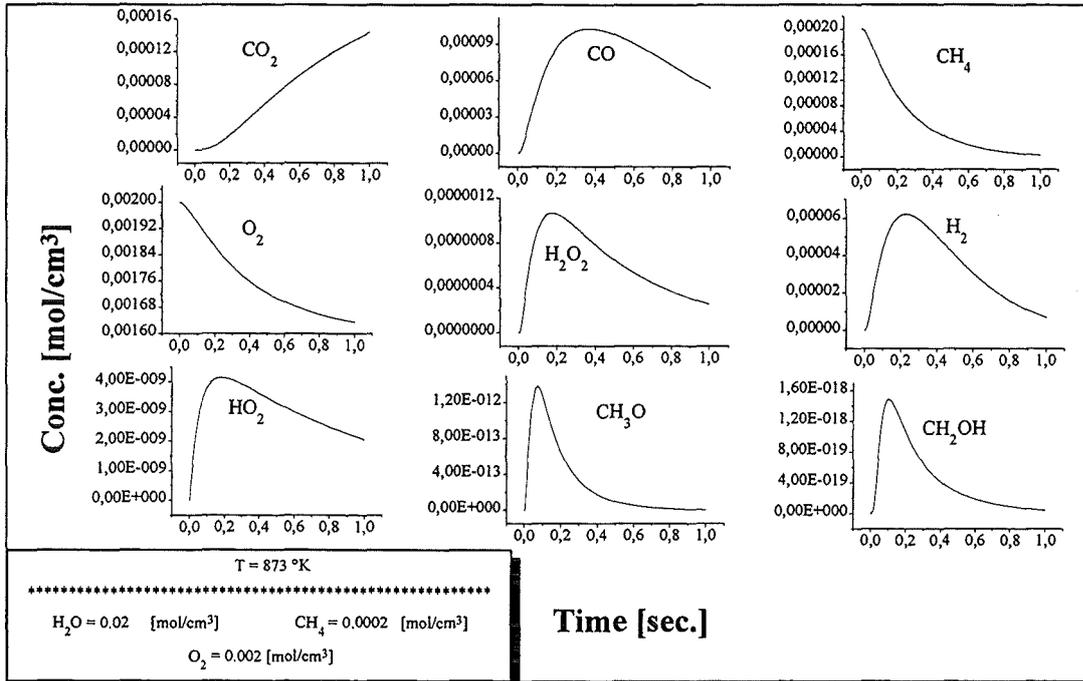


Abbildung 23a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>4</sub> bei 873°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

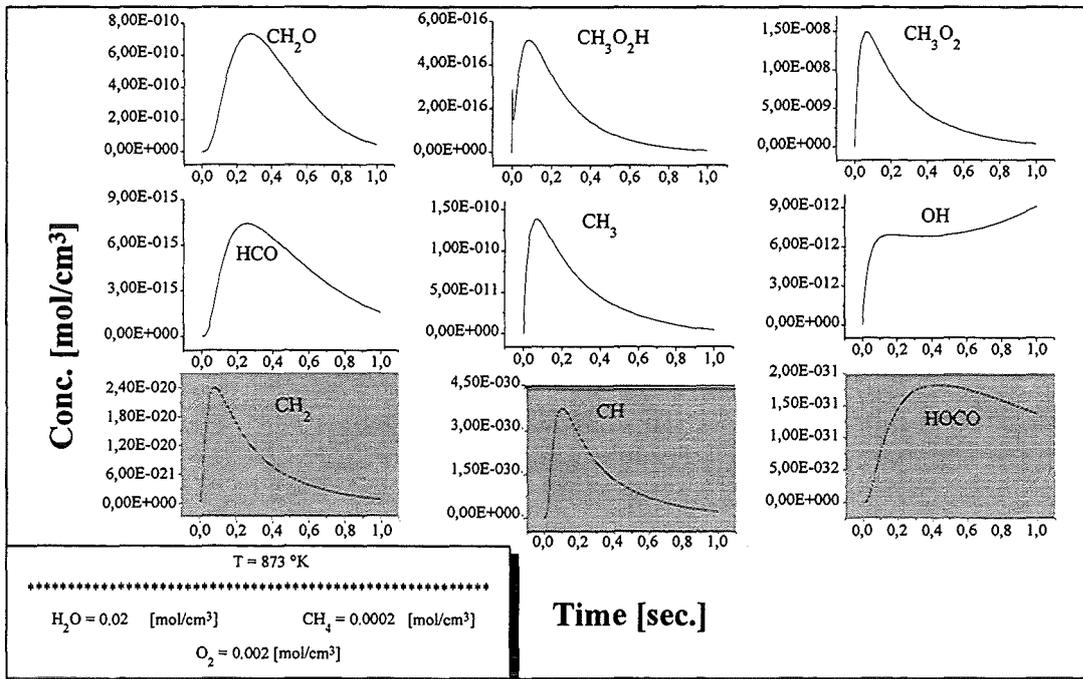


Abbildung 23b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>4</sub> bei 873°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

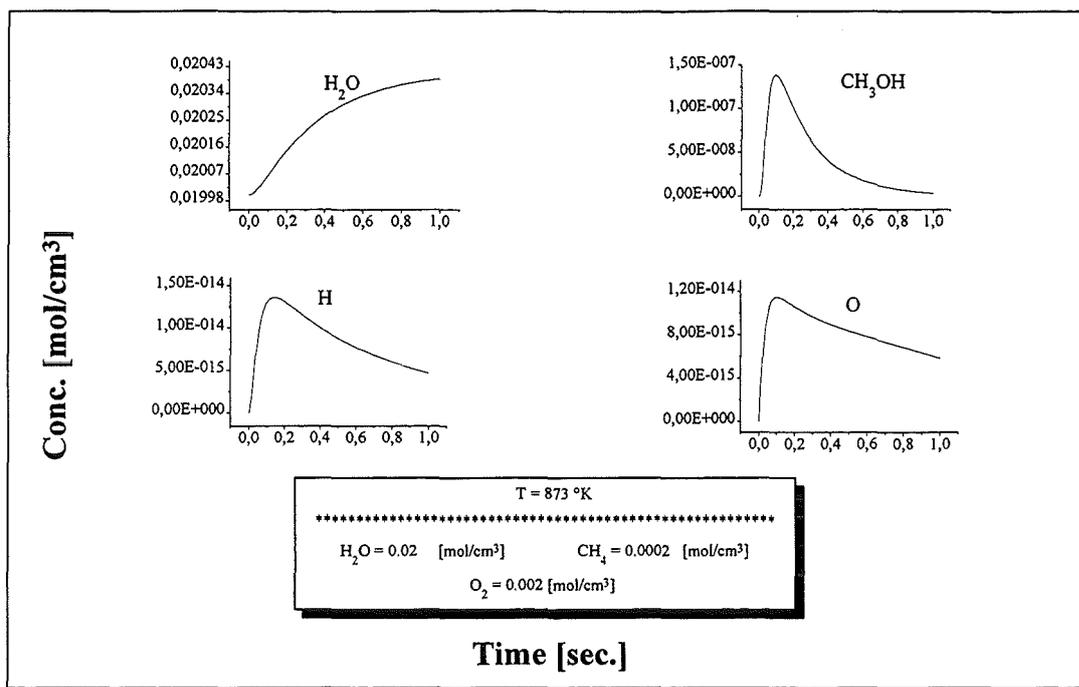
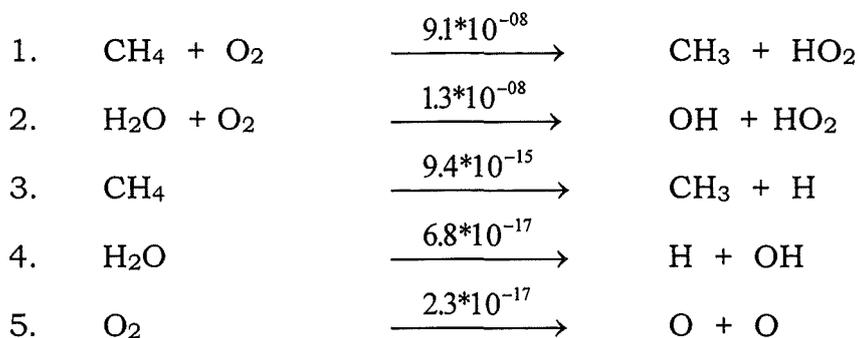


Abbildung 23c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_4$  bei  $873 \text{ °K}$  und überstöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

Die Initiierungsreaktionen bzw. die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [ $\text{mol/cm}^3 \cdot \text{s}$ ] sind hier kurz zusammengestellt :



Man kann die erste Reaktion (87,9%) als die Hauptinitiierungsreaktion betrachten, die zweite Reaktion hat einen Anteil von 12,1%. Für die Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde die Zeit = 0,3s gewählt. Siehe Abbildungen 23a bis 23c.

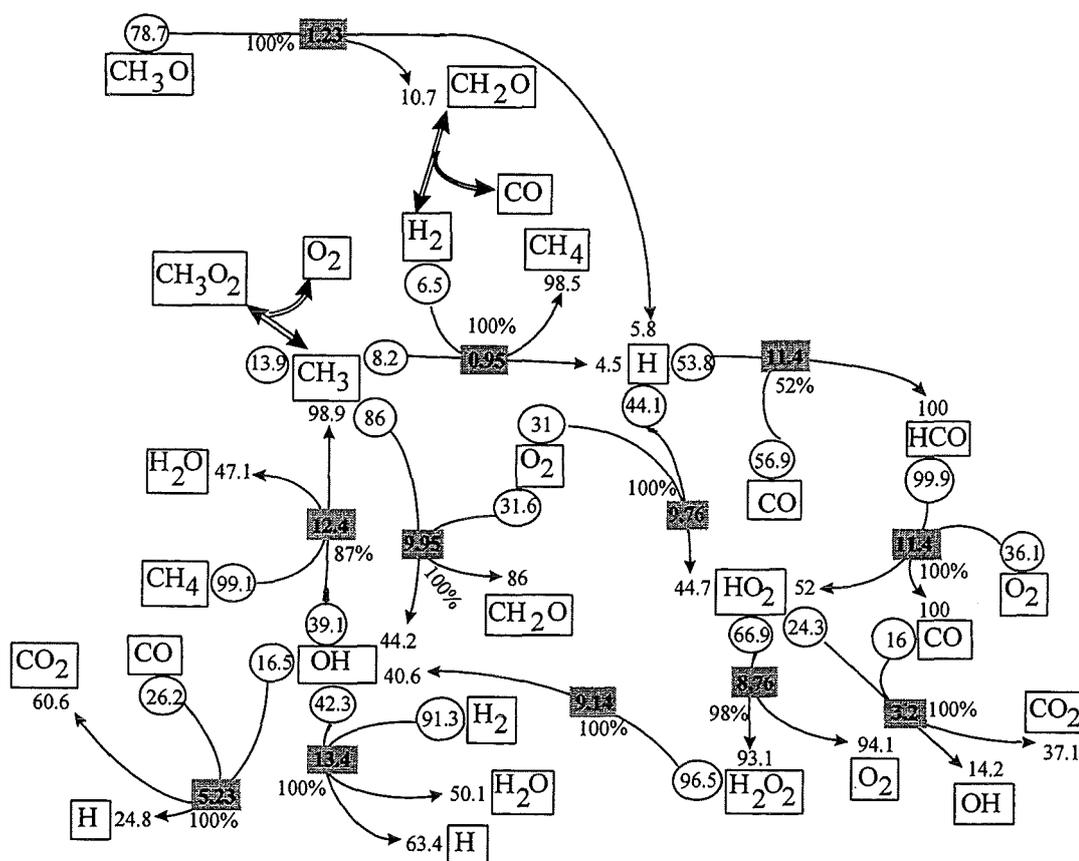
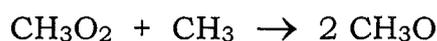
Reaktionspfade der SCWO von CH<sub>4</sub>

Abbildung 24. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 873 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CH<sub>4</sub> = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.002 mol/cm<sup>3</sup>, t = 0.3 s

Das CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Radikal befindet sich im Gleichgewicht mit dem CH<sub>3</sub>-Radikal und dem O<sub>2</sub>. Das CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> reagiert „nicht“ weiter, d.h. es ist aus unserem „Wichtigkeits-Filter“ herausgefallen.

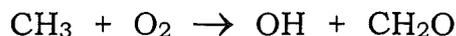
Wegen der Gleichgewichtsbedingungen muß eine Zunahme an O<sub>2</sub> um einen Faktor 100 gegenüber den Bedingungen von Abbildung 21b zu einer Abnahme des CH<sub>3</sub> um fast einen Faktor 10 und einer Zunahme für das CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> um denselben Faktor führen, was anhand des Bildes 23b zu ersehen ist.

Die bisherigen wichtigen Reaktionen von CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> wie



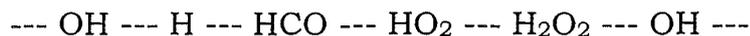
haben nur noch verhältnismäßig geringere Flüsse.

Der Hauptgrund dafür ist darin zu sehen, daß eine Konkurrenzreaktion wie

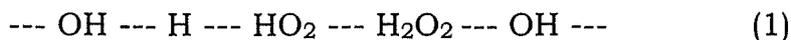


stark zugenommen hat.

Der Hauptzyklus läßt sich aus Abbildung 24 herauslesen :



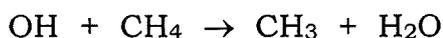
und zwei Abzweigungszyklen :



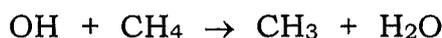
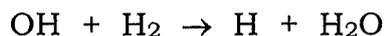
die einzigen Reaktionen, die das  $\text{O}_2$  sowohl im Hauptzyklus als auch in den Abzweigungszyklen verbrauchen, sind :



Methan wird hauptsächlich in dem Abzweigungszyklus (2) verbraucht :



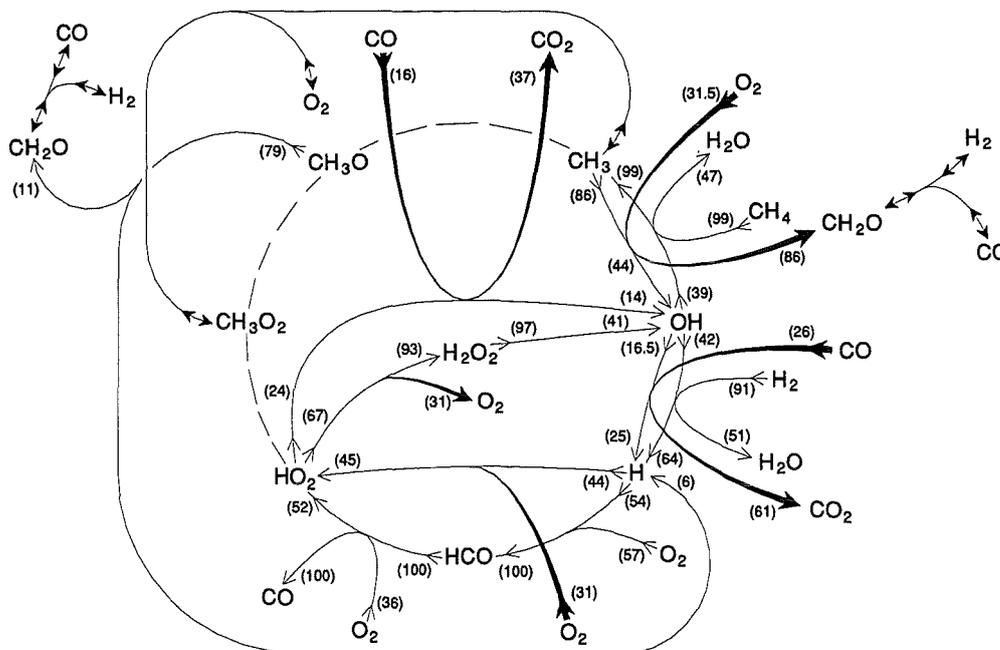
Der Verbrauch von  $\text{H}_2\text{O}$  ist praktisch gegenüber der Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}$  in den Reaktionen :



zu vernachlässigen, da er nur in der zweiten Initiierungsreaktion vorkommt.

$\text{H}_2$  wird hauptsächlich im  $\text{OH} \rightarrow \text{H}$  Übergang verbraucht;  $\text{CO}$  jedoch in verschiedenen Übergängen wie z.B. in  $\text{OH} \rightarrow \text{H}$  oder  $\text{HO}_2 \rightarrow \text{OH}$ .

Eine Übersicht in Reaktionszyklen wird im folgenden dargestellt :



Modellbedingungen:  $873^\circ\text{K}$ , überstöchiometrisch,  $0.3\text{s}$

Es wurde die Ordnung der  $\text{CH}_4$ -Oxidation in Bezug auf  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$  nach 2.2.4 bestimmt.

T [°K]	[O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ] <sub>0</sub>	Umsatz [%]	n(CH <sub>4</sub> )	n(O <sub>2</sub> )
873	10 <sup>a</sup>	43.5	1.08	-----
873	0.1 <sup>a</sup>	39.5	-----	0.53

Tab. Nr.2: Modell-Bedingungen: Das  $[\Delta(\text{CH}_4)_0] = 1\%$  nach Gleichung 2.2.4.

<sup>a</sup> [H<sub>2</sub>O] = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>; [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 2E-4 mol/cm<sup>3</sup>

Zum Vergleich aus Eric E. Brock und Phillip Savage (1995) :

T = 873°K; [H<sub>2</sub>O] = 3.85E-3 mol/cm<sup>3</sup>

[O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 4.0E-6 mol/cm<sup>3</sup>; [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 3.0E-6 mol/cm<sup>3</sup>

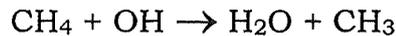
berechnete n(CH<sub>4</sub>) = 1.09, aus Experiment : n(CH<sub>4</sub>) = 0.99

berechnete n(O<sub>2</sub>) = 0.34, aus Experiment : n(O<sub>2</sub>) = 0.66

Man erkennt die gute Übereinstimmung trotz der unterschiedlichen Rechenmethoden.

### 2.3.5 Zusammenfassung der CH<sub>4</sub> Oxidation

Die Interpretation der Oxidationsdynamik von CH<sub>4</sub> in SCW anhand der Analyse der Netto-Fluß-Reaktionen wird durch die Überlagerung der Oxidationsdynamik der Folgeprodukte erschwert. Es wurde bei niedriger und bei höherer Temperatur festgestellt, daß sowohl CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> als auch HO<sub>2</sub> eine „Depot“ Funktion ausüben. Dies äußert sich einmal für das CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, als „Depot“ für das CH<sub>3</sub>, über das Gleichgewicht  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$  und zum anderen Mal für das HO<sub>2</sub>, als „Depot“ für die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, welches wiederum als eine Art „Depot“ für die OH-Radikale fungiert. Die Bildung einer quasi-Stationarität in den Flüssen führt dazu, daß das CH<sub>4</sub> nur durch die Reaktion :

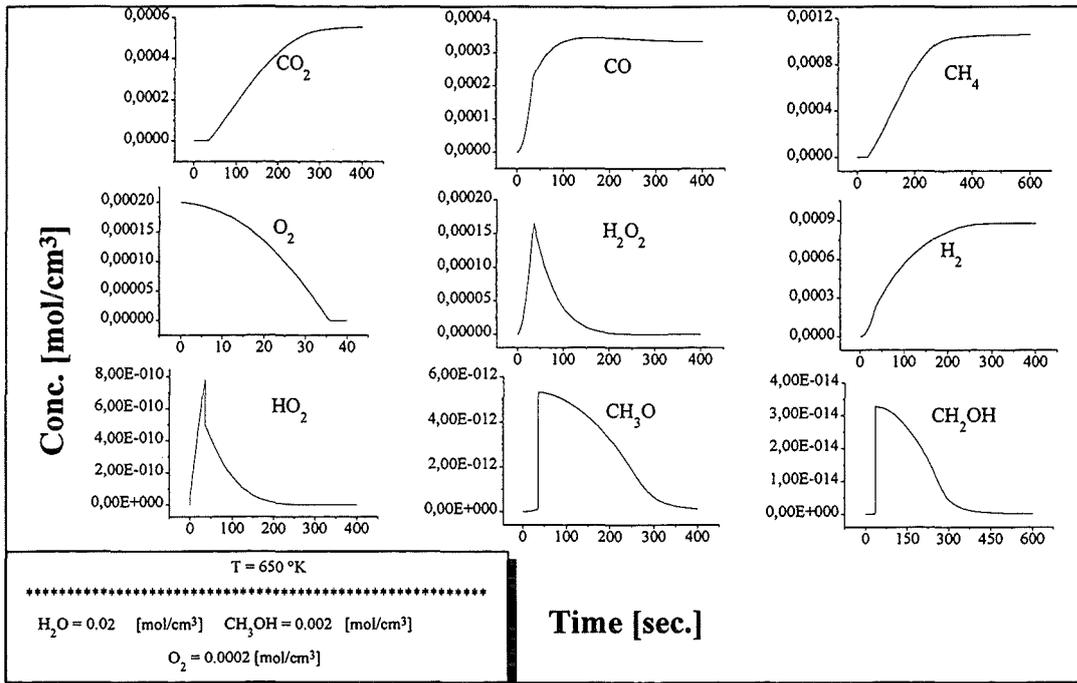
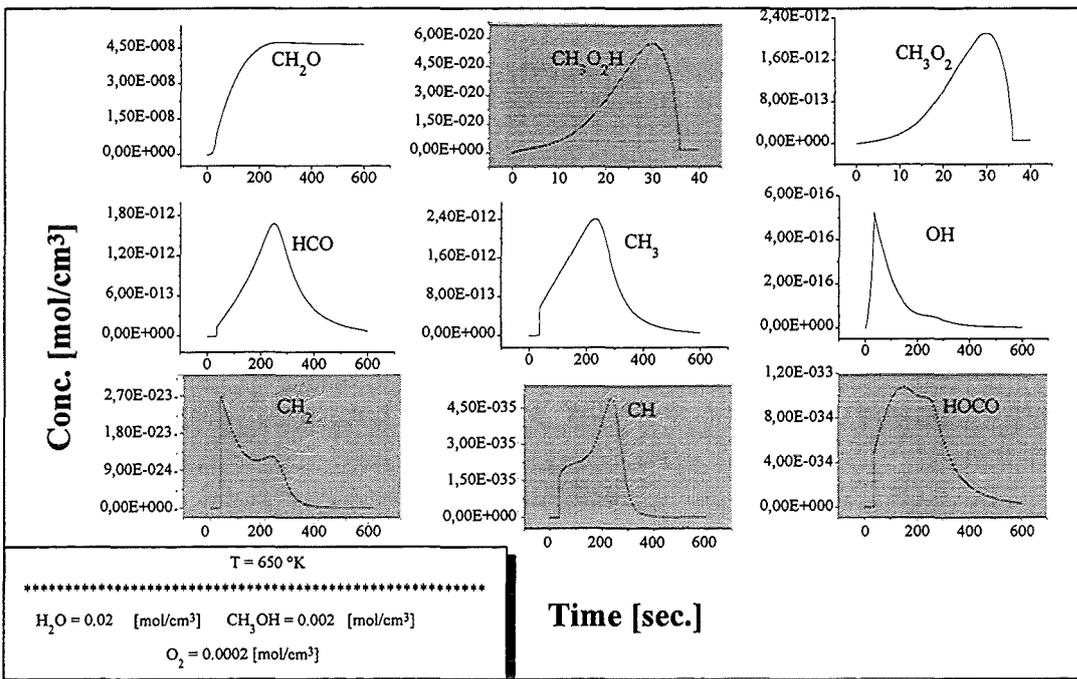


verbraucht wird. Die anderen Radikale sind nur für die Entstehung der Kette und für die Reaktionen der Produkte wie CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> etc. verantwortlich. Eine globale Ordnung der Oxidation wurde in Bezug auf CH<sub>4</sub> n = 1 und in Bezug auf O<sub>2</sub> n = 0.5 gefunden, was in guter Übereinstimmung mit veröffentlichten Ergebnissen steht (Eric E. Brock and Phillip E. Savage (1995)). Eine relevante Bildung von Methanol findet nicht statt.

### 2.4 Methanol Oxidation

Bei CH<sub>3</sub>OH wurde genau so verfahren wie bei den anderen Substanzen. Es wurden Computer-Experimente bei zwei verschiedenen Temperaturen 650 °K und 873 °K, und bei zwei verschiedenen O<sub>2</sub>-Gehalten durchgeführt. Die O<sub>2</sub> Konzentration lag über oder unter der Stöchiometrie der vollständigen Verbrennung:



2.4.1 Niedrigere Temperatur und O<sub>2</sub> UnterschußAbbildung 25a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub>.Abbildung 25b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub>.

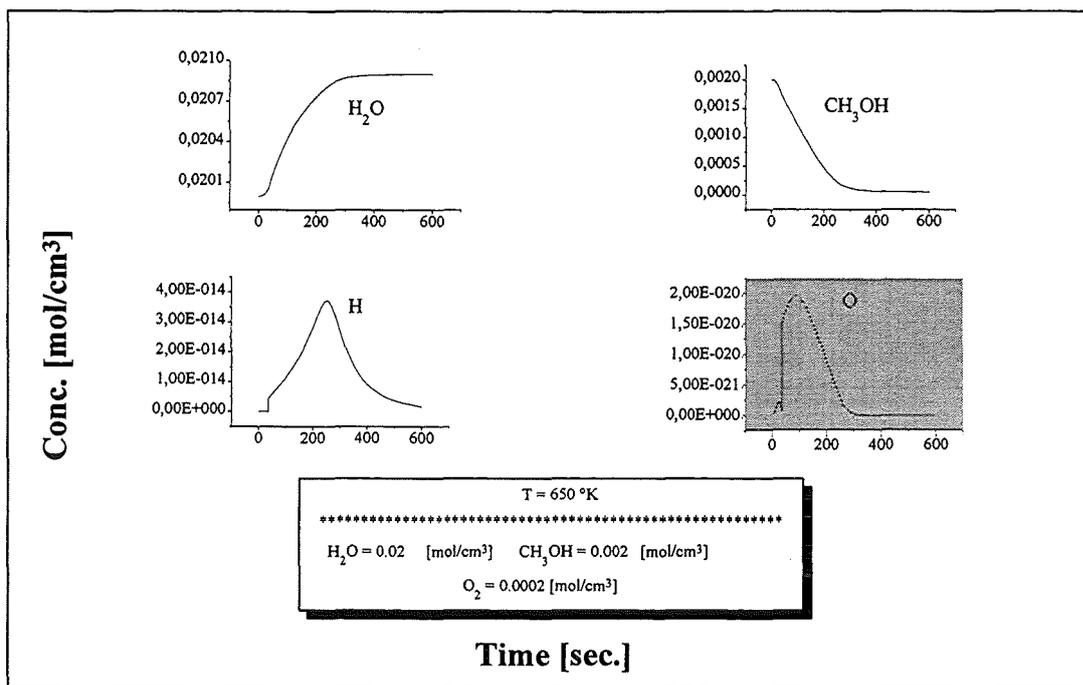
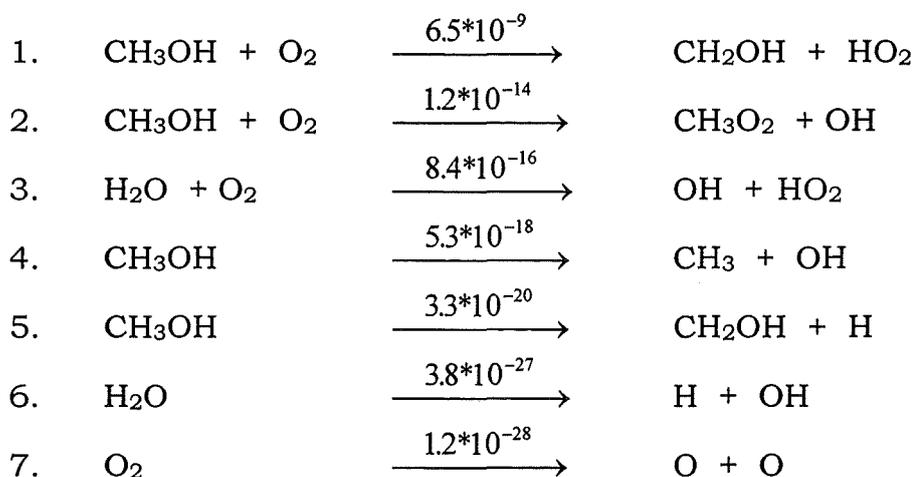


Abbildung 25c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $650^\circ\text{K}$  und understöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

Die Initiierungsreaktionen bzw. die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [(mol/cm<sup>3</sup>\*s)] sind hier kurz zusammengestellt :



Man kann „de facto“ die erste Reaktion als die einzige Startreaktion betrachten (bei  $t=0$ ).

Für die Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde die Zeit = 150s gewählt. Siehe Abbildungen 25a bis 25c. Man beobachtet, daß das  $\text{O}_2$  bereits nach 35s verbraucht wurde, so daß die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 150s eher eine ‘Nachverbrennung’ bedeutet.

Die Wichtigkeit der Reaktionen wurde anhand  $F_{\text{rel}}(i)$  zugeordnet. Reaktionen, mit  $F_{\text{rel}}(i)$  kleiner als 1% oder manchmal kleiner als 0.8%, wurden vernachlässigt. Die gesamte Summe aller  $F_{\text{rel}}(i)$  hatte einen Wert größer als 96%.

Die wichtigen Reaktionen sind hier zusammengestellt :

### Reaktionspfade der SCWO von CH<sub>3</sub>OH

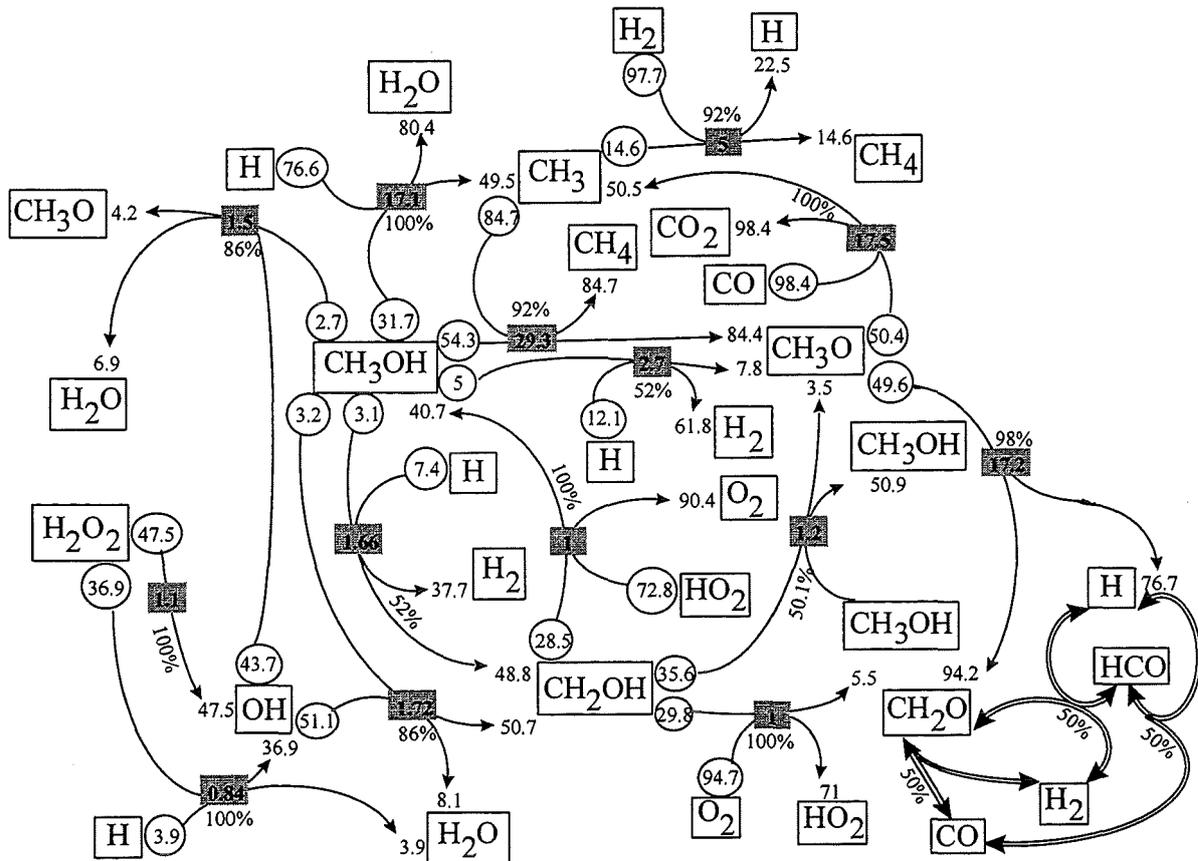
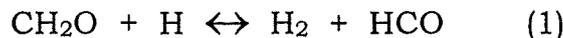
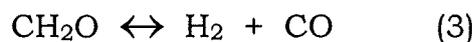


Abbildung 26. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 650 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CH<sub>3</sub>OH = 0.002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.0002 mol/cm<sup>3</sup>, t = 150 s

Die Haupttradikalen mit der höchsten Konzentration sind: CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, HCO und HO<sub>2</sub>. Obwohl das HCO in relativ hohen Konzentrationen vorkommt, geht es in keine nennenswerte Reaktion ein ( $F_{\text{rel}} < 0.8\%$ ). Der Grund ist, daß es in den zwei folgenden Gleichgewichten einbezogen wird ( $G(i) = 50\%$ ):



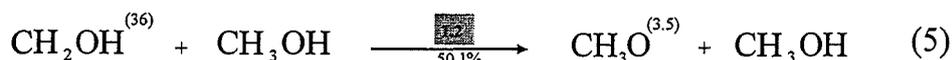
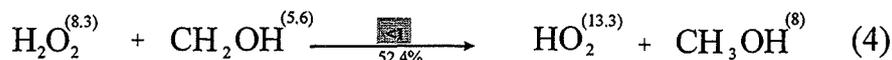
und was noch übrig bleibt, bildet keine wichtigere Netto-Fluß-Reaktion mehr: denn wichtige Reaktionen sind Reaktionen in einer Kette (Zyklus). HCO fungiert nur als Radikallieferant für Reaktionszyklen. Das Gleichgewicht (1) ist mit dem CH<sub>2</sub>O-Gleichgewicht gekoppelt:



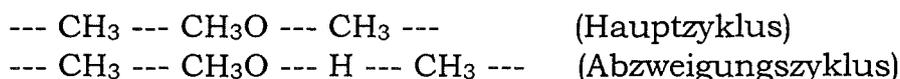
Das HO<sub>2</sub> geht praktisch auch in keine größere Netto-Fluß-Reaktion ein, trotzdem ist es unter diesen Bedingungen des „Nachverbrennens“ in relativ großen Konzentrationen vorhanden. Der Grund ist derselbe

wie für das HCO ( $G(i) \cong 50\%$ ), es liefert nur Radikale für die Kettenreaktion, beteiligt sich aber selbst nicht daran.

$H_2O_2$  liegt mit  $HO_2$  und  $CH_2OH$  praktisch in Gleichgewicht. Das  $CH_2OH$  wird über eine „intermolekulare Isomerisierung“ in das  $CH_3O$ -Radikal übergeführt, welches ein Radikal in der Reaktionskette ist.



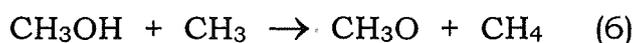
Es lassen sich aus der Abbildung 26 zwei Netto-Fluß-reichem Zyklen herauslesen :



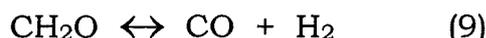
Der Schritt  $CH_3 \rightarrow CH_3O$  ist für die  $CH_4$ -Bildung verantwortlich.

$CH_3O \rightarrow CH_3$  oxidiert CO zu  $CO_2$  auf. Der Schritt  $CH_3O \rightarrow H$  bildet wieder CO und  $H_2$ . Der Schritt  $H \rightarrow CH_3$  verbraucht  $CH_3OH$  und bildet  $H_2O$ .

Das  $CH_3OH$  reagiert zur Zeit  $t = 150s$  durch direkten Angriff hauptsächlich in zwei Reaktionen zu den Hauptprodukten  $CH_4$  und  $H_2O$  :



und indirekt weiter zu den anderen Hauptprodukten :



Als Ergebnis von (6) bis (10) entstehen die Hauptprodukte der Nach-Oxidation:  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  und  $CO_2$ . Bemerkenswert ist, daß sich das  $CH_4$  nur dann bildet, wenn das  $O_2$  verbraucht ist (Siehe Abb. 25a). Die Hauptreaktion für das Entstehen von  $CH_4$  ist die Reaktion (6); solange das  $O_2$  vorhanden ist, wird das  $CH_3$  mit  $O_2$  in einem quasi-Gleichgewicht als  $CH_3O_2$  gebunden, welches andere Reaktionspfade einschlägt. Die Bildung des CO geschieht solange  $O_2$  vorhanden ist, bei nicht vorhandenem  $O_2$  bleibt das CO-Niveau konstant, obwohl  $CO_2$  gebildet wird, der Grund ist, Bildung durch (8-9) und Verbrauch durch (10).

Man beobachtet, daß der  $O_2$ -Verbrauch bis zu seinem völligen Verschwinden eine Beschleunigungsphase durchläuft, das  $HO_2$  wächst von Null aus konstant an (Siehe Abb. 25a und 27a). Daraus kann man schließen, daß die Genese von  $HO_2$  mit dem an der Radikalvervielfachung beteiligten  $O_2$  zu tun haben muß.

Bei denselben Bedingungen wie vorher (Abb.26), wird in den nächsten Abbildungen die Oxidation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bis 50 s gezeigt. (Es wurde nur die Zeitachse gespreizt).

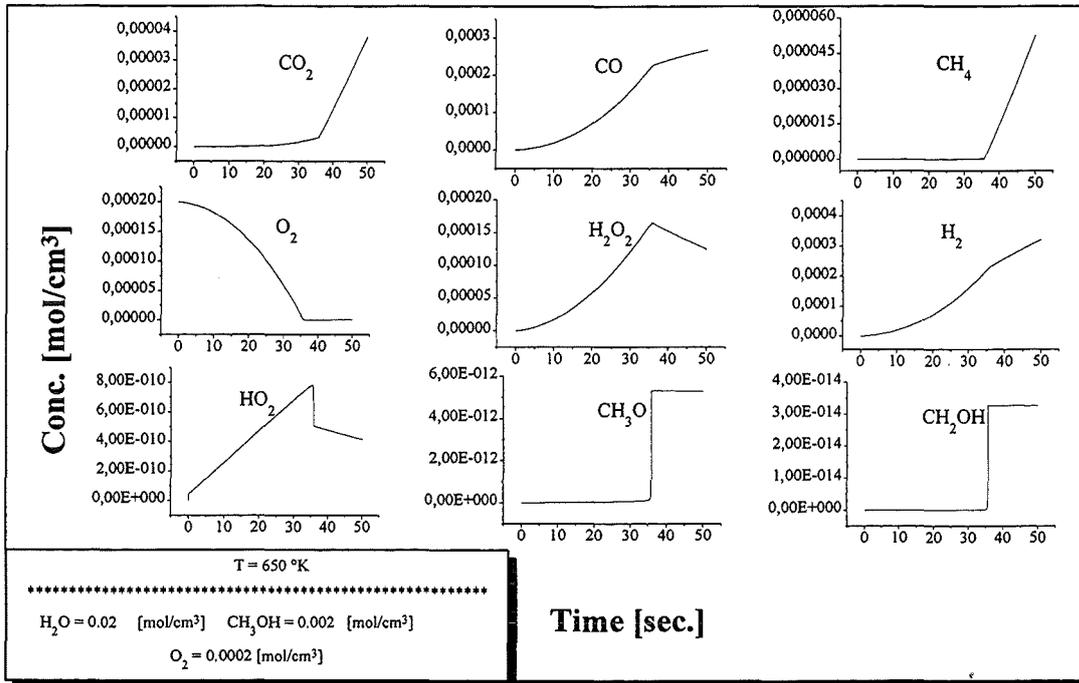


Abbildung 27a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $650^\circ\text{K}$  und unterstöchiometrischem  $\text{O}_2$  bis zu 50 s.

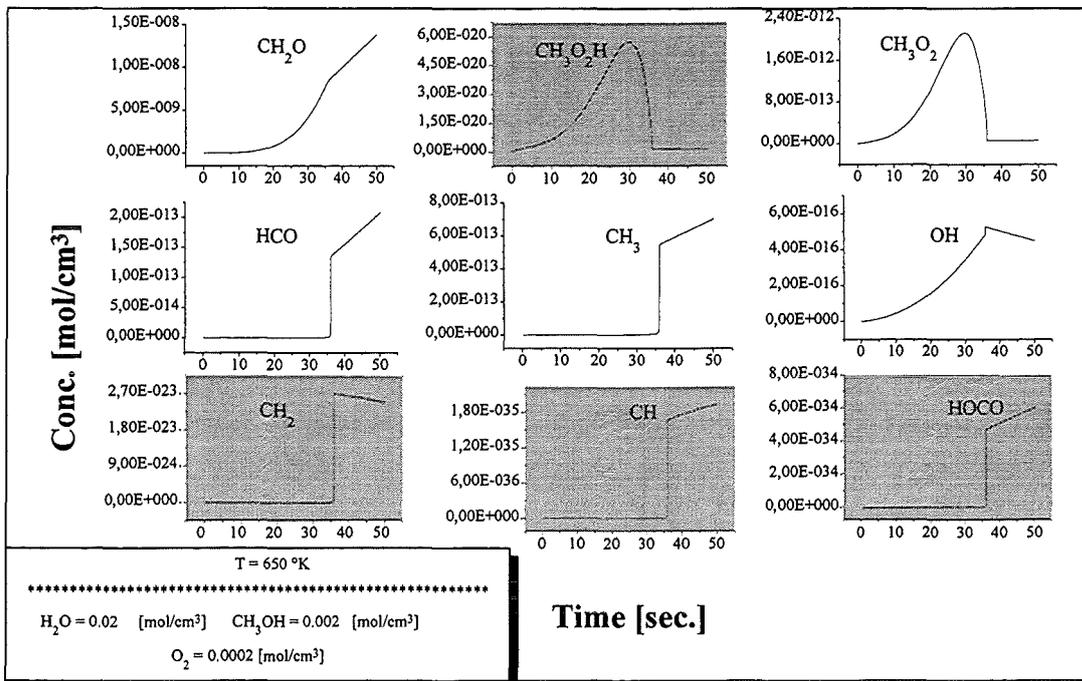


Abbildung 27b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $650^\circ\text{K}$  und unterstöchiometrischem  $\text{O}_2$  bis zu 50 s.

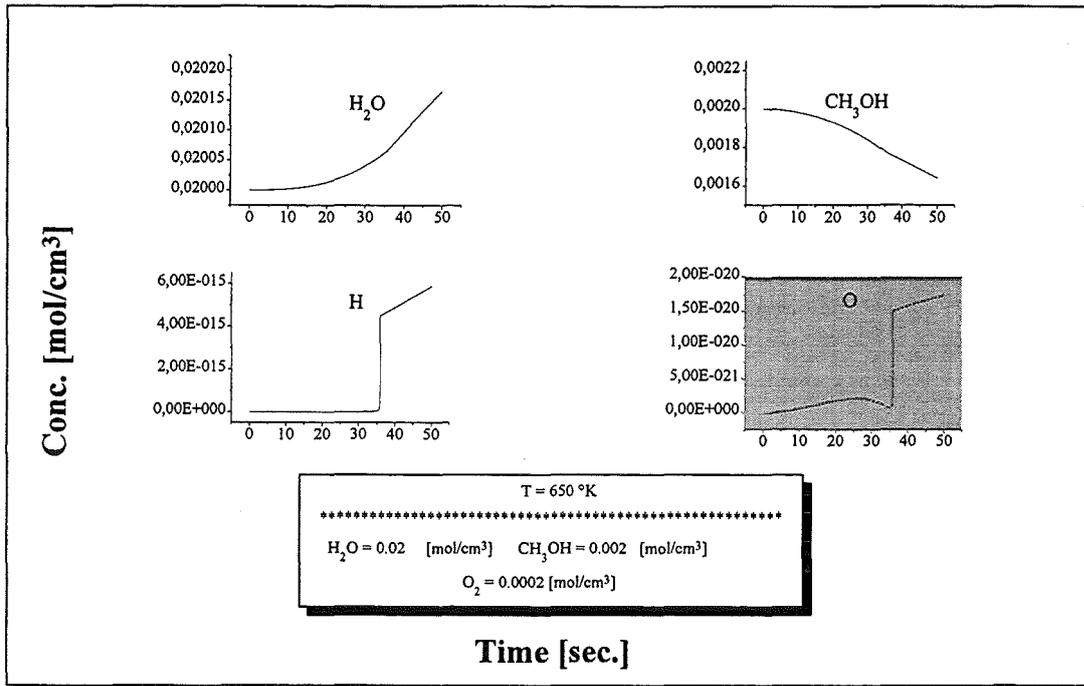


Abbildung 27c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und understöchiometrischem O<sub>2</sub> bis zu 50 s.

Die Berechnung der Flüsse wurden bei 30s durchgeführt. Siehe Abbildungen 27a bis 27c. Bei 30s ist noch O<sub>2</sub> vorhanden - es findet „normale“ Oxidation statt.

Die wichtigen Reaktionen sind hier zusammengestellt :

### Reaktionspfade der SCWO von CH<sub>3</sub>OH

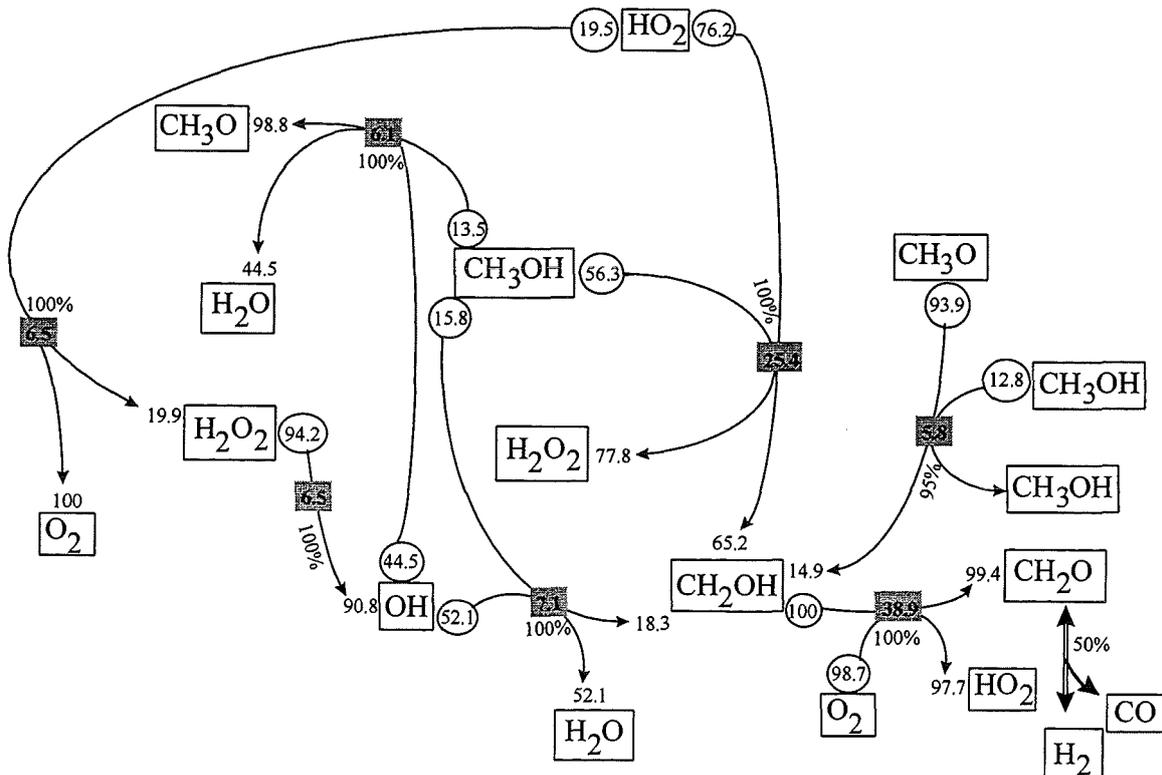
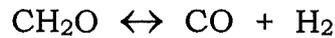


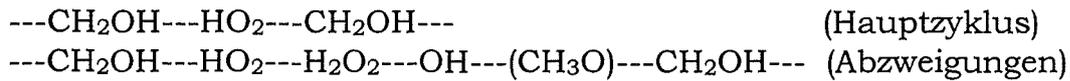
Abbildung 28. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der

verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 650 °K,  $\text{H}_2\text{O} = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} = 0.002 \text{ mol/cm}^3$  und  $\text{O}_2 = 0.0002 \text{ mol/cm}^3$ ,  $t = 30 \text{ s}$

Die Hauptprodukte der Oxidation sind nun  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ . Das  $\text{CH}_2\text{O}$  hängt mit dem  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  über das Gleichgewicht zusammen :



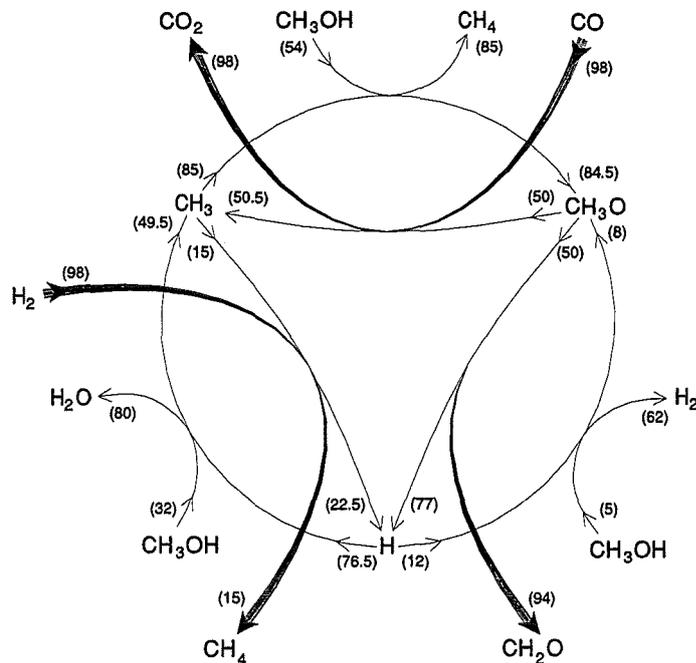
Aus der Abbildung 28 erkennt man einen Hauptzyklus und zwei Abzweigungen :



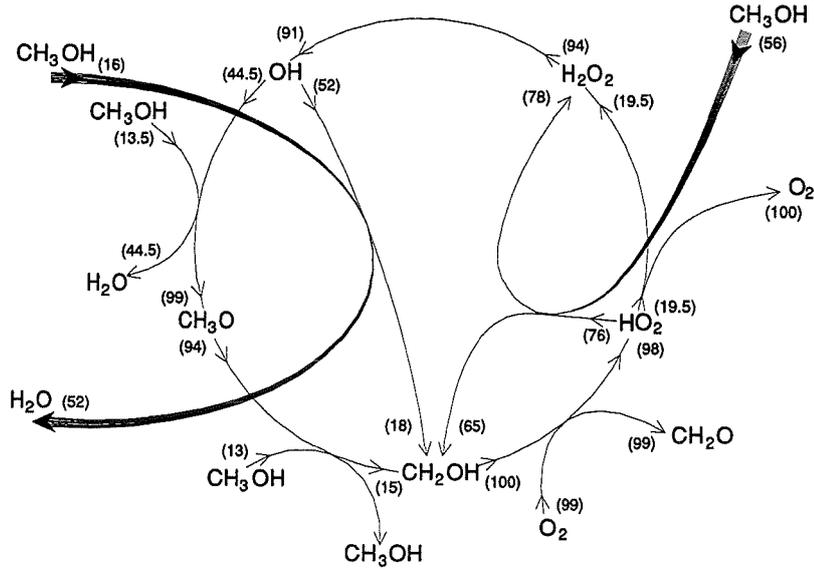
Im Übergang  $\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$  wird  $\text{O}_2$  verbraucht und  $\text{CO} + \text{H}_2$  gebildet. Der zweite Schritt  $\text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$  verbraucht Methanol und bildet  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Man erkennt auch, daß durch die hohen Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Siehe Abb. 27a) eine Art „Depot“, für Radikallieferung (Abb. 26), nachdem Verbrauch von  $\text{O}_2$ , angelegt wird.

Zusammenfassend läßt sich die Dynamik der wichtigen chemischen Reaktionen von den Abbildungen 26 und 28, die nur unterschiedliche Reaktionszeitpunkte betrachten, folgendermaßen darstellen :



Modellbedingungen: 650°K, unterstöchiometrisch, 150s



Modellbedingungen: 650°K, unterstöchiometrisch, 30s

An diesem Beispiel sieht man exemplarisch, daß unsere Flußanalyse immer nur „Photographien“ bei einem bestimmten Zeitpunkt sind und das sich die Flüsse während der Reaktion drastisch verändern können und zwar sowohl in der Größe als auch in der Richtung.

#### 2.4.2 Höhere Temperatur und O<sub>2</sub> Unterschuß

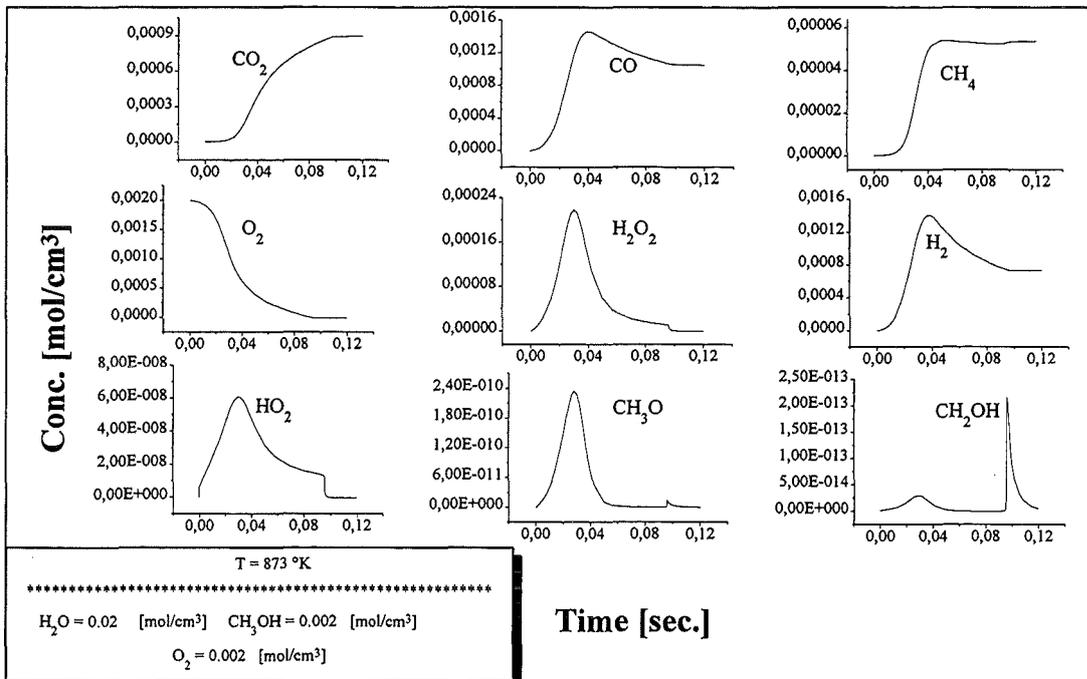


Abbildung 29a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 873°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

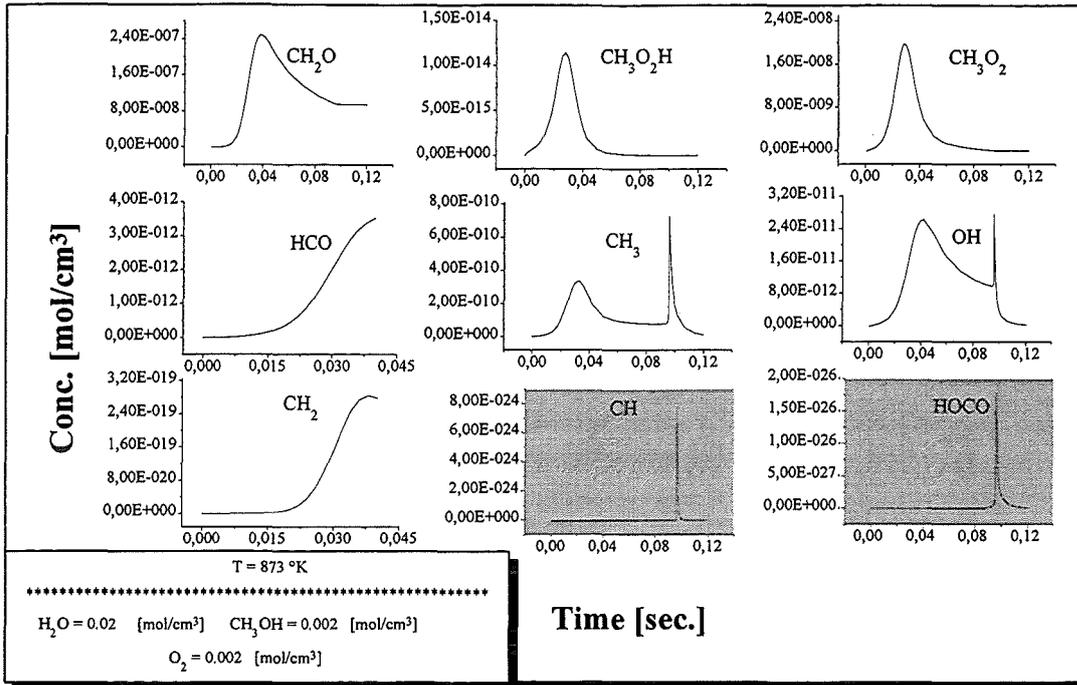


Abbildung 29b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 873°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

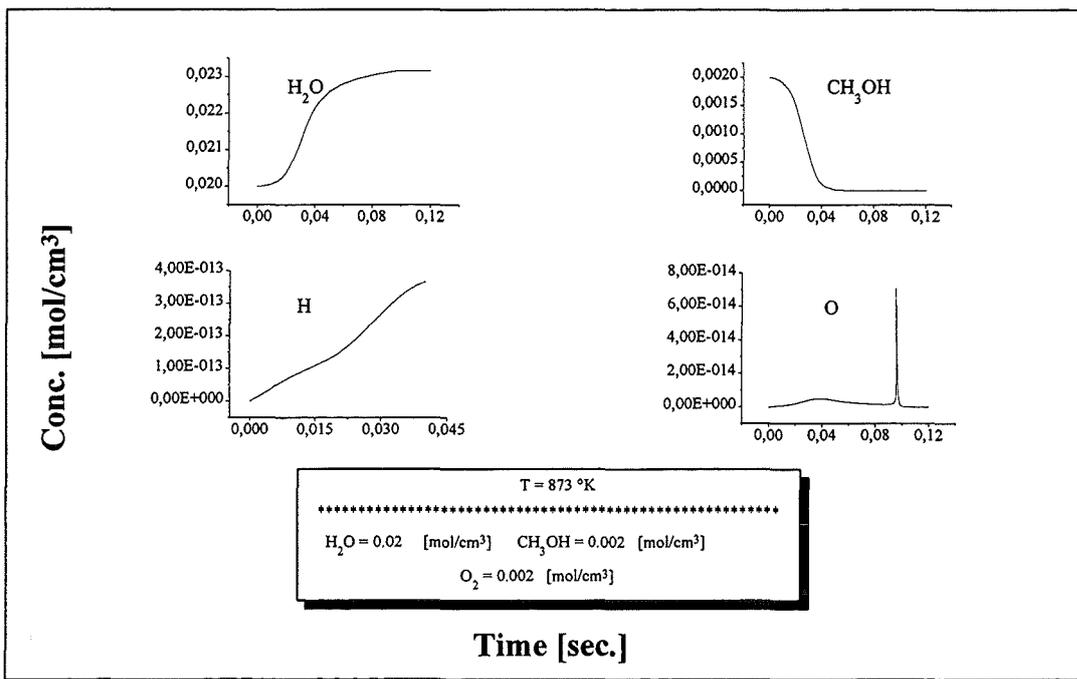
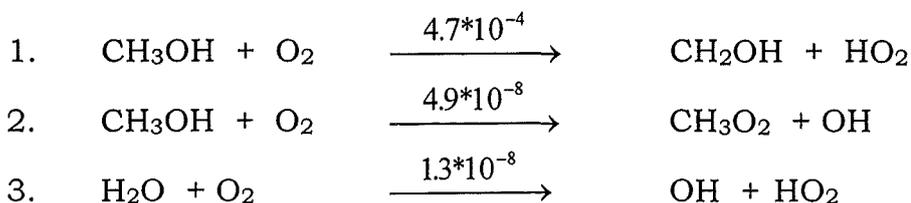
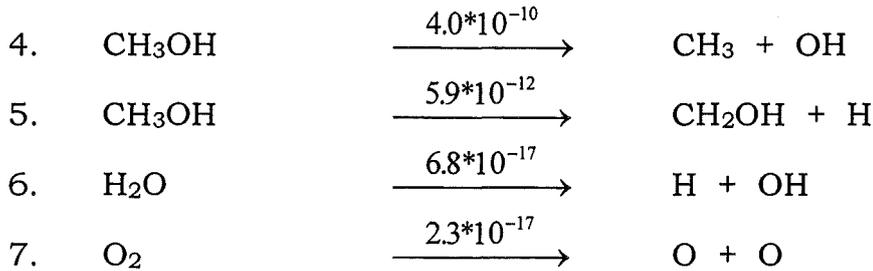


Abbildung 29c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 873°K und unterstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

Die Initiierungsreaktionen bzw. die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [(mol/cm<sup>3</sup>\*s)] sind hier kurz zusammengestellt :





Auch bei den höheren Temperaturen bleibt die Reaktion 1. die einzige Startreaktion.

Für die Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde die Zeit = 0.03 s gewählt. Siehe Abbildungen 29a bis 29c. Es ist noch  $\text{O}_2$  in System vorhanden.

Die wichtigen Reaktionen sind hier zusammengestellt :

### Reaktionspfade der SCWO von $\text{CH}_3\text{OH}$

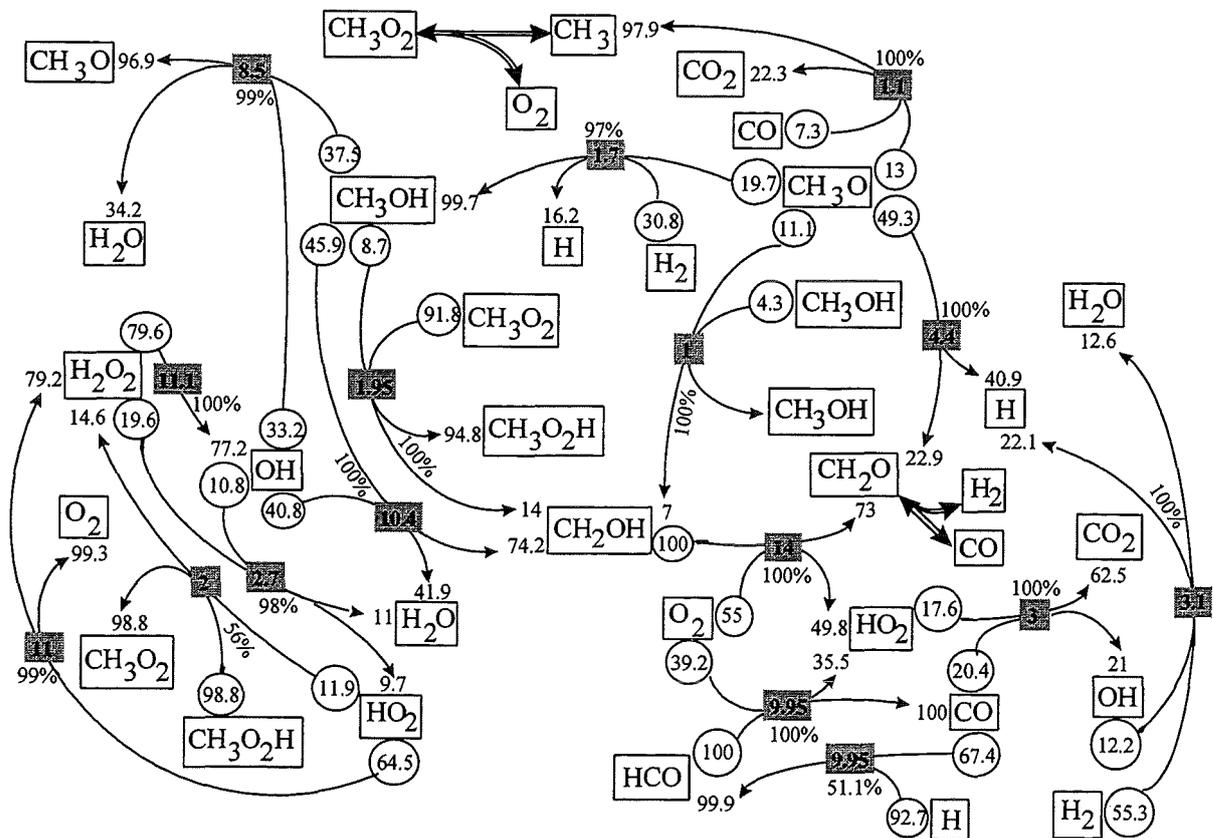
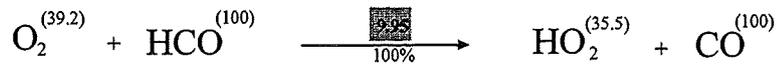
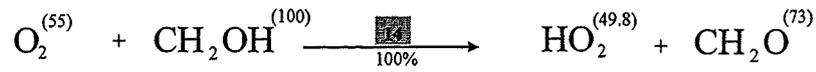


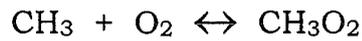
Abbildung 30. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 873 °K,  $\text{H}_2\text{O} = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} = 0.002 \text{ mol/cm}^3$  und  $\text{O}_2 = 0.002 \text{ mol/cm}^3$ ,  $t = 0.03 \text{ s}$

Zur  $t = 0.03 \text{ s}$  sind die Hauptprodukte „nur“  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obwohl 50% des  $\text{O}_2$  verbraucht war, und das  $\text{CH}_3\text{OH}$  sich bis 75% umgesetzt hat. Bis zu dieser Zeit sind das  $\text{CO}_2$  und das  $\text{CH}_4$  keine nennenswerten Produkte.

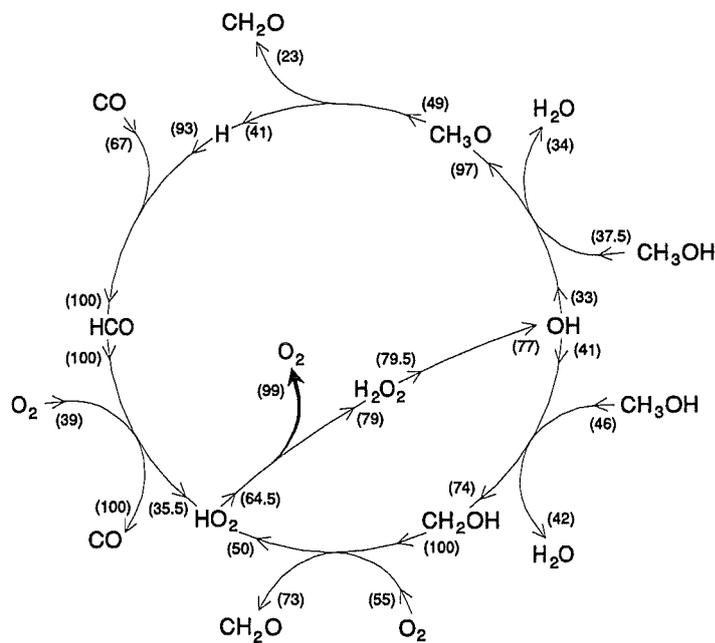
Die Radikale mit den höchsten Konzentrationen sind:  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . Das  $\text{HO}_2$  wird in erster Linie durch die Reaktionen gebildet :



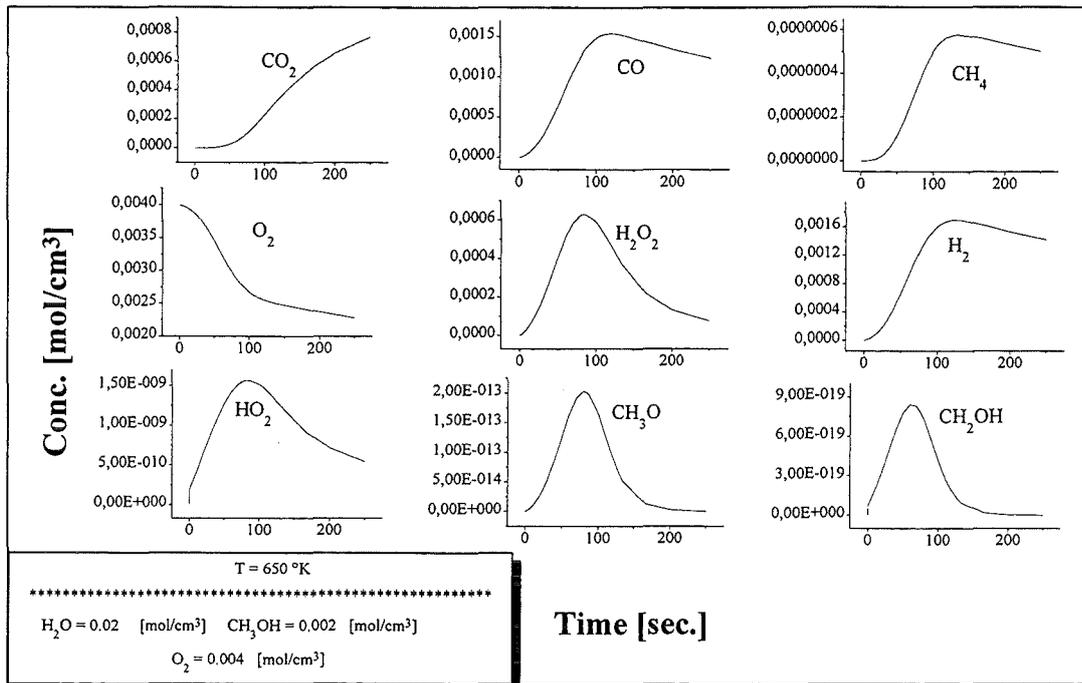
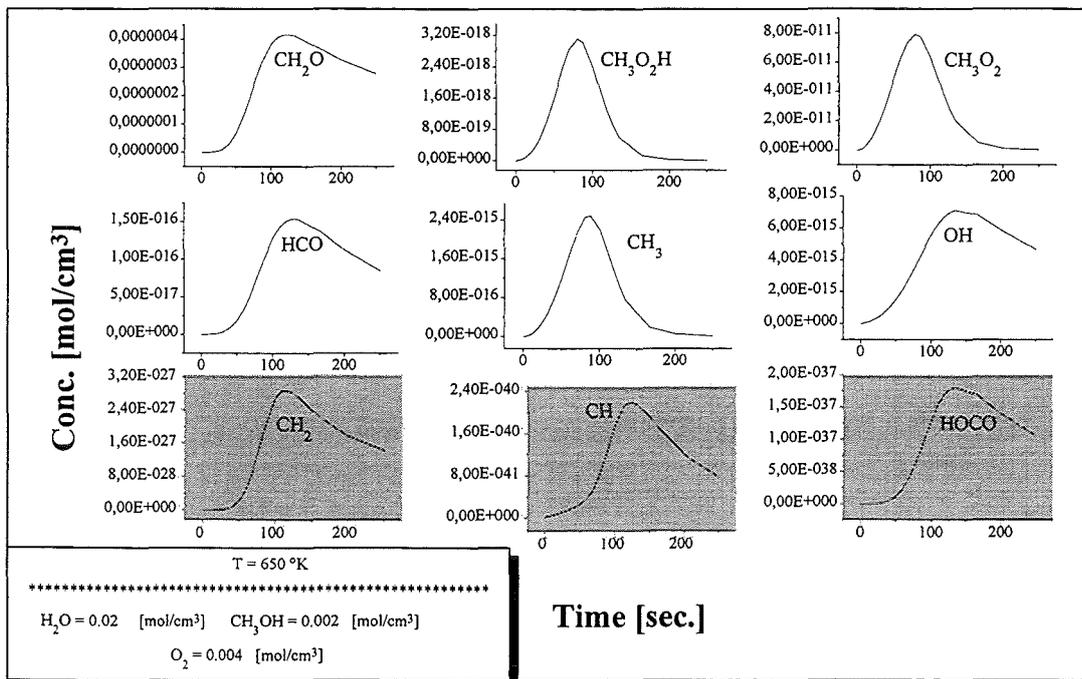
und die anderen beiden Radikale stehen im Gleichgewicht:



Eine Übersicht der Oxidation bei 873 °K der wichtigsten Reaktionen bei unterstöchiometrischen  $\text{O}_2$ -Verhältnissen sei hier zusammengestellt :



Modellbedingungen: 873°K, unterstöchiometrisch, 0.03s

2.4.3 Niedrige Temperatur und O<sub>2</sub> ÜberschußAbbildung 31a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.Abbildung 31b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

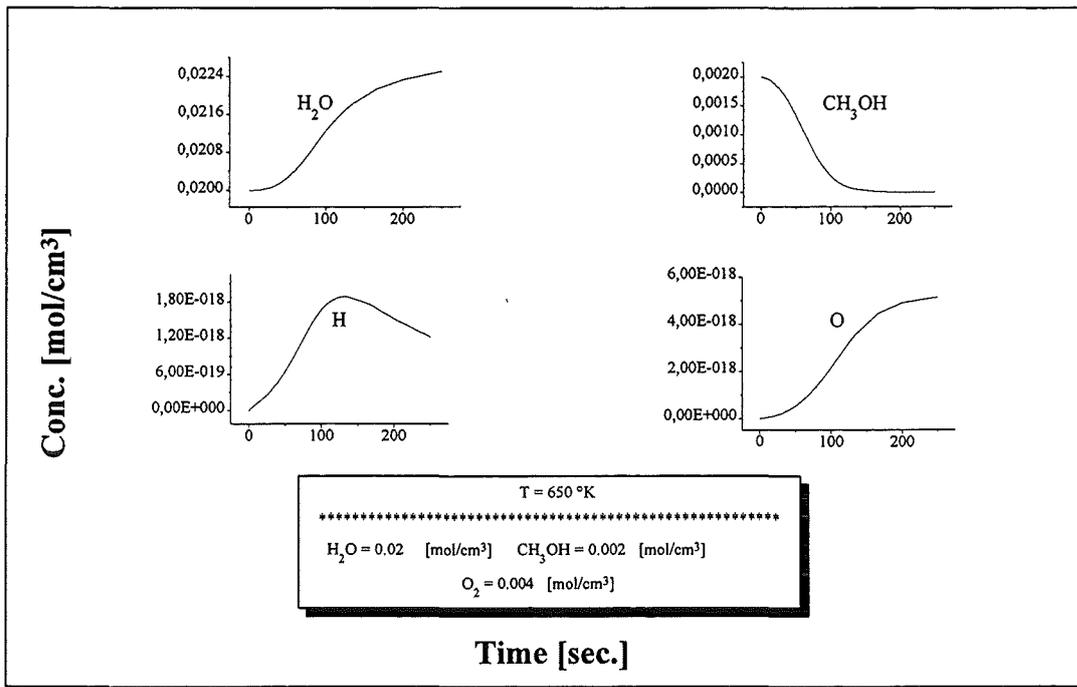
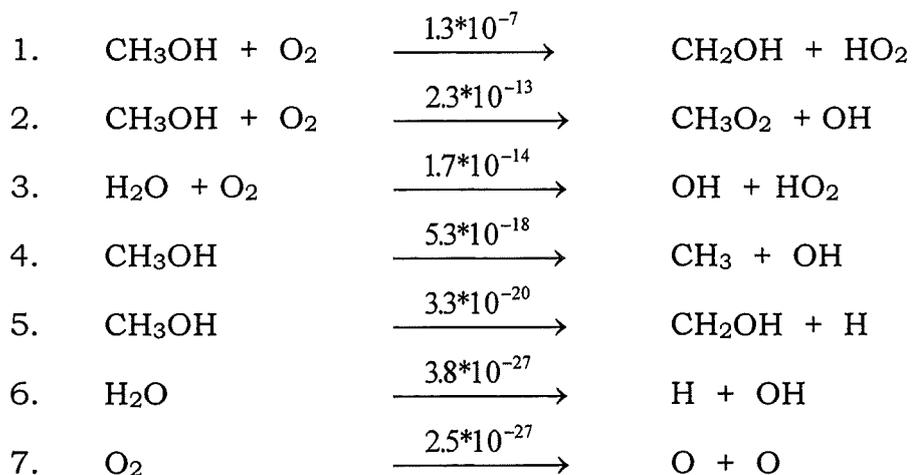


Abbildung 31c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

Die Initiierungsreaktionen bzw. die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [(mol/cm<sup>3</sup>\*s)] sind hier kurz zusammengestellt :



Auch bei O<sub>2</sub> Überschuß und bei niedrigen Temperaturen bleibt die Reaktion 1. die einzige Startreaktion.

Für die Berechnung der Flüsse und die Darstellung der Dynamik des Reaktionsmechanismus wurde die Zeit = 100s gewählt. Siehe Abbildungen 31a bis 31c. CH<sub>3</sub>OH ist zum größten Teil verbraucht.

Die wichtigen Reaktionen sind hier zusammengestellt :

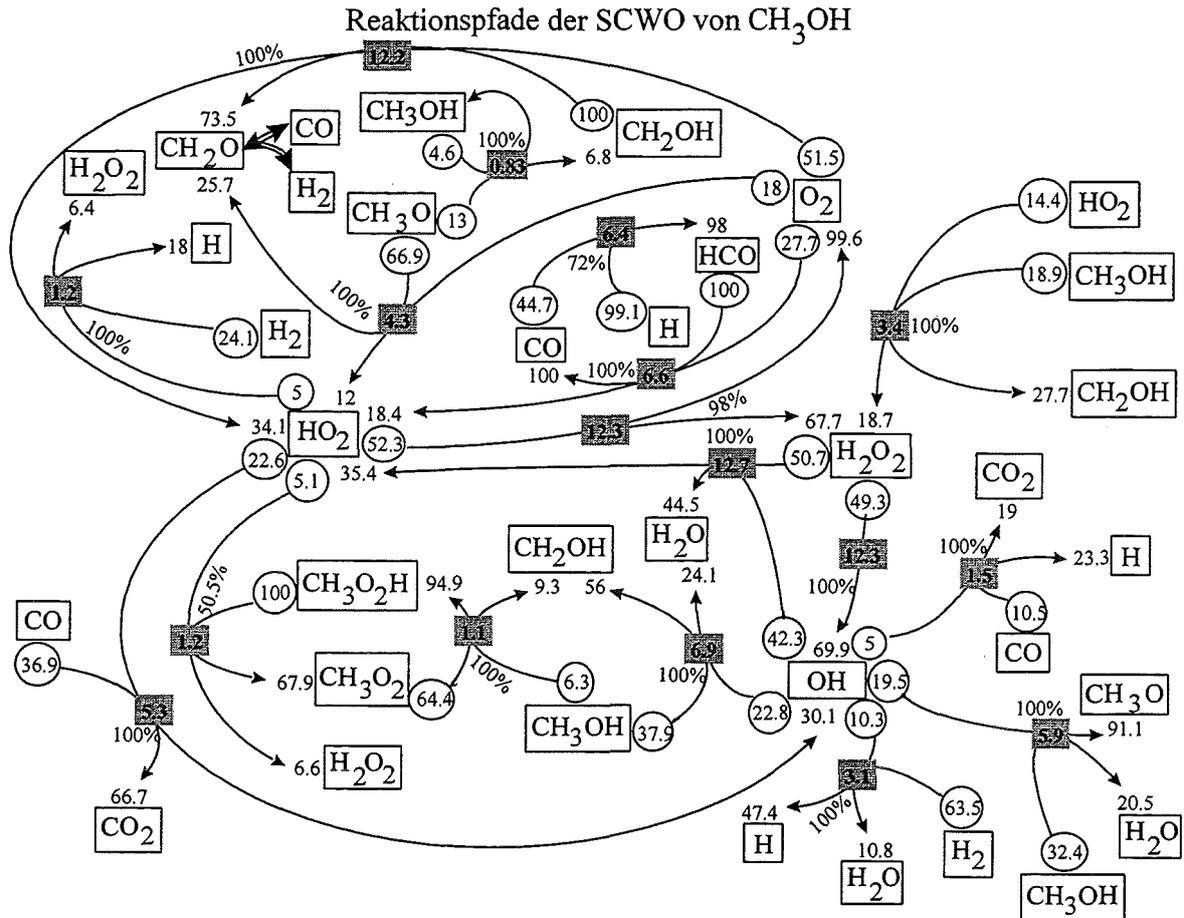
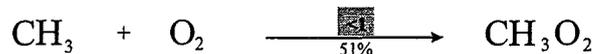
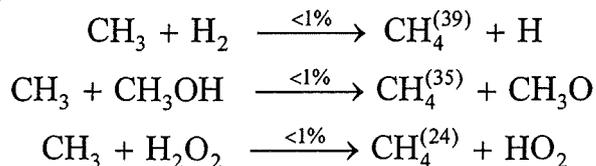


Abbildung 32. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 650 °K, H<sub>2</sub>O = 0.02 mol/cm<sup>3</sup>, CH<sub>3</sub>OH = 0.002 mol/cm<sup>3</sup> und O<sub>2</sub> = 0.004 mol/cm<sup>3</sup>, t = 100 s

Zur Zeit = 100s ist das CH<sub>3</sub>OH fast zu 90% verbraucht, zu dieser Zeit sind die Hauptprodukte : CO, und H<sub>2</sub>, es folgt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und weit zurück das CO<sub>2</sub> und relativ gesehen Spuren von CH<sub>4</sub>. Bei der reinen Oxidation von CO und CH<sub>4</sub> setzen sich diese Substanzen normalerweise bei diesen Bedingungen bis zu dieser Zeit noch nicht um (Siehe Abb. 11a, 19a). Die Spuren von CH<sub>4</sub> sind so zu erklären, daß das CH<sub>3</sub> mit dem O<sub>2</sub> fast im Gleichgewicht steht nach der Gleichung :

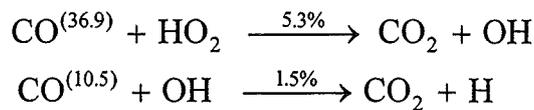


daher ist das CH<sub>3</sub> mit sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden, und es kann kaum einen nenneswerten Fluß nach folgenden Gleichungen erzeugen :



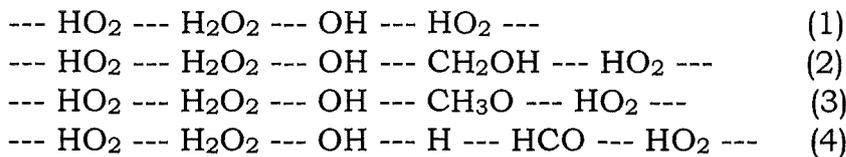
Die Entstehung von CO<sub>2</sub> kann durch die Weiter-Oxidation von CO erklärt werden: das CO wird durch die hohen Konzentrationen des

HO<sub>2</sub> angegriffen (Siehe Abb. 31a, vergleiche mit Abb. 11a), es reagiert auch mit den „hohen“ Konzentrationen von OH (Siehe Abb.31b, vergleiche mit Abb. 11b) :

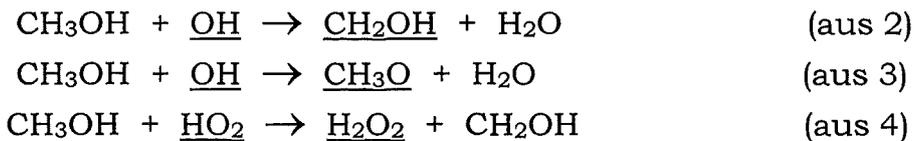


Das CO reagiert auch mit H zu HCO, dies wiederum setzt sich mit O<sub>2</sub> zum CO und HO<sub>2</sub> um und zwar mit derselben Flußrate (Siehe Abb. 32), so daß der Angriff von H auf CO nicht zum Umsatz von CO beiträgt (CO katalysierte Anlagerung von O<sub>2</sub> an H). Außerdem befindet sich das CO im Gleichgewicht mit CH<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>.

Aus Abb. 32 kann man ersehen, daß sich mehrere Zyklen ausgebildet haben; hier die wichtigsten :



Das CH<sub>3</sub>OH wird im folgenden Reaktionen verbraucht :



In den vorherigen gezeigten Abbildungen wurde die Analyse der Flüsse auf 100s gelegt, da bei dieser Zeit eine Überlagerung der Oxidation von den entstandenen Produkten wie zum Beispiel CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stattfindet. Um die Oxidation am Anfang der Zeit zu verfolgen, wurde bei denselben Bedingungen eine kleinere Zeit ausgewählt (30s), in der diese Überlagerung weitgehend vermindert ist.

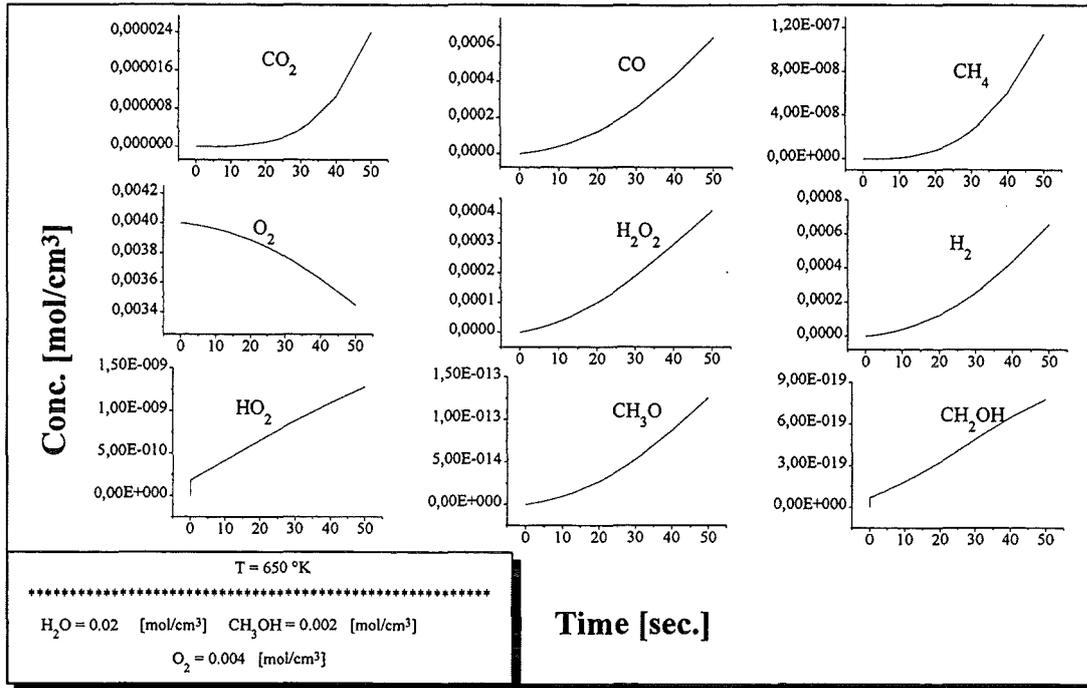


Abbildung 33a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub> bis zu 50 s.

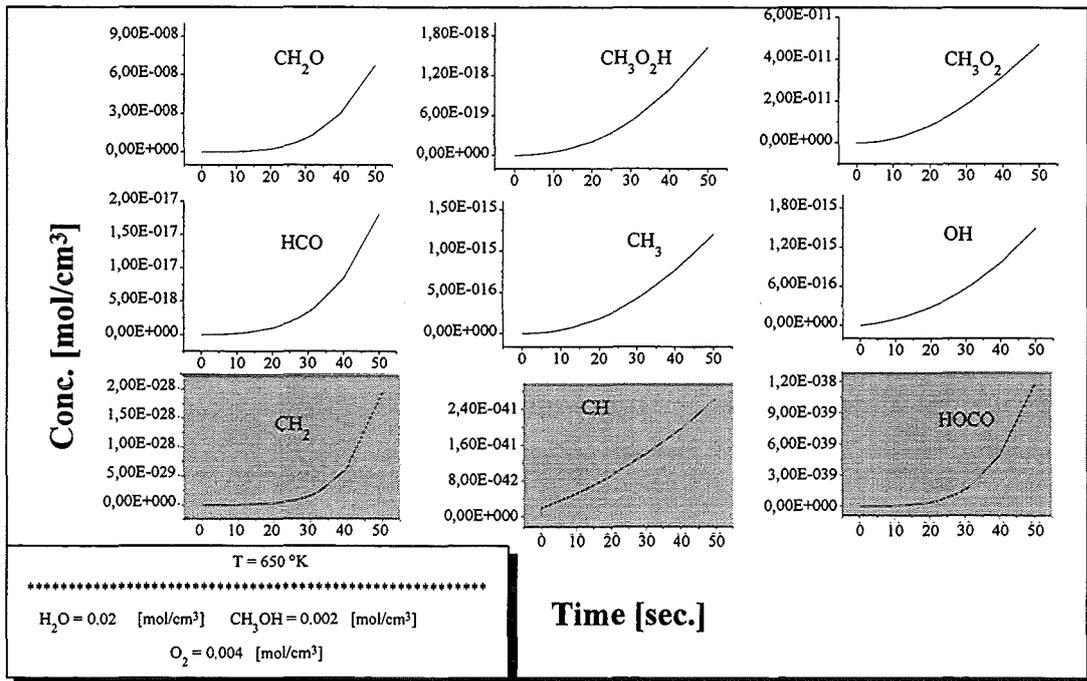


Abbildung 33b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub> bis zu 50 s.

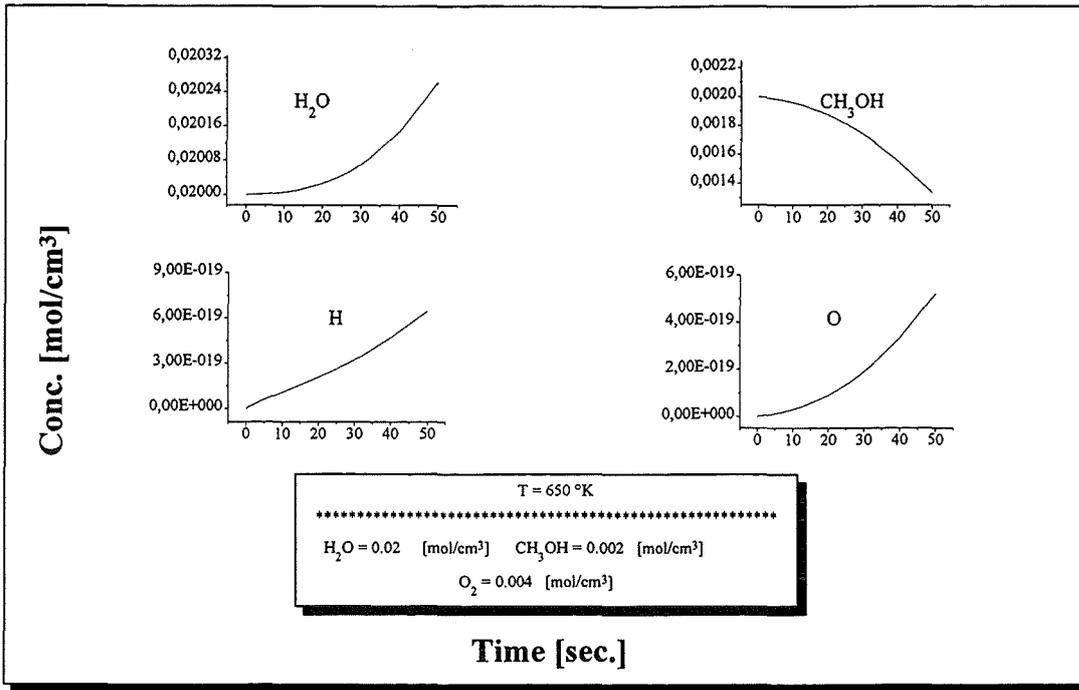


Abbildung 33c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 650°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub> bis zu 50 s.

Die Berechnung der Flüsse wurden bei 30s. durchgeführt. Siehe Abbildungen 33a bis 33c.

Die wichtigen Reaktionen sind hier zusammengestellt :

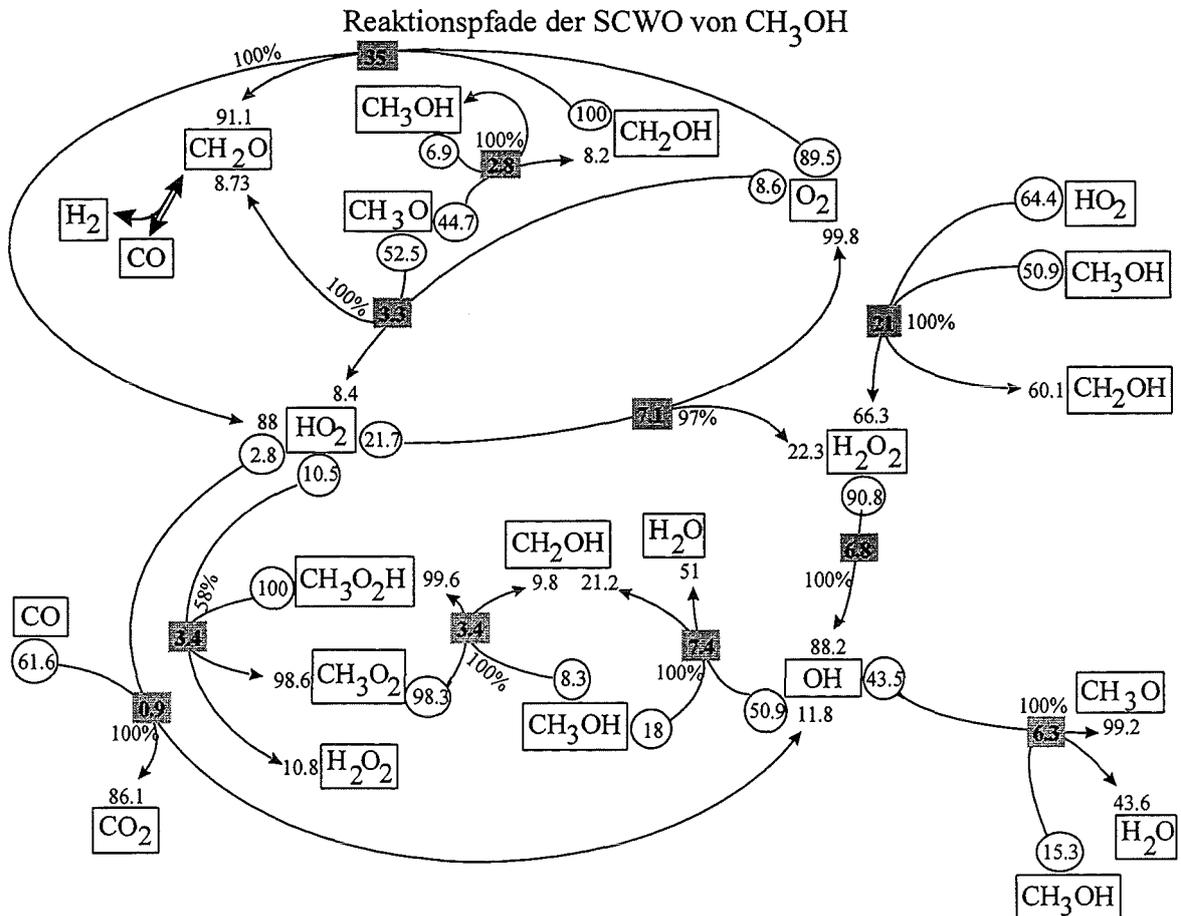
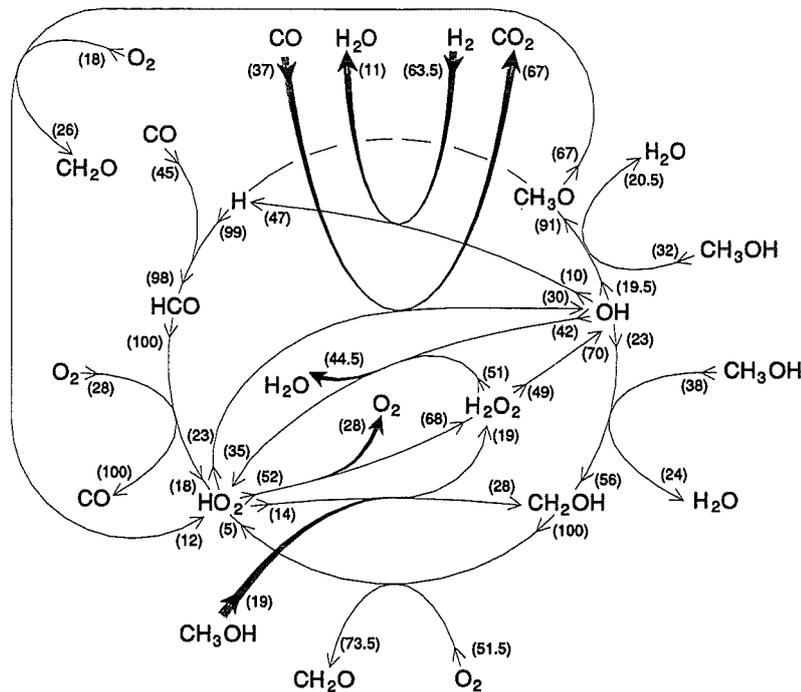


Abbildung 34. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der

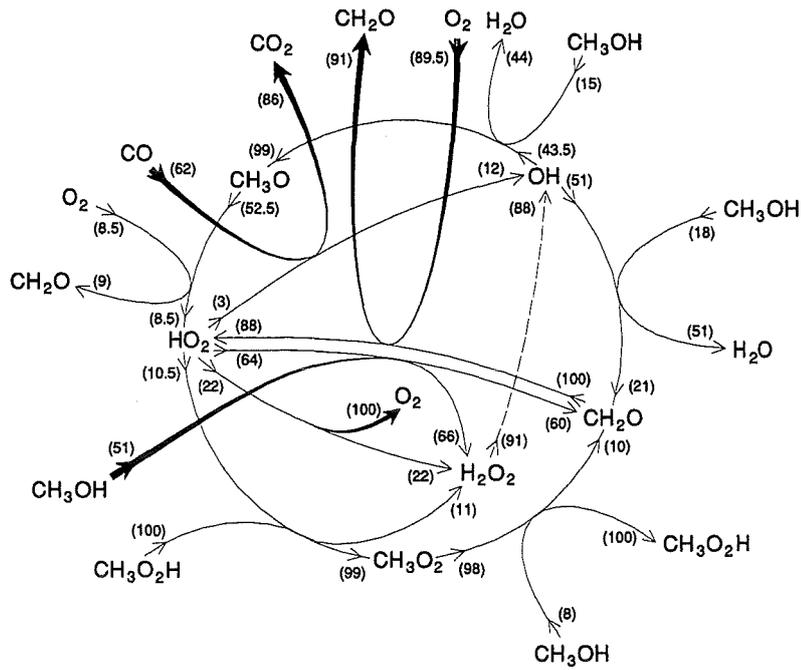
Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 650 °K,  $H_2O = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ,  $CH_3OH = 0.002 \text{ mol/cm}^3$  und  $O_2 = 0.004 \text{ mol/cm}^3$ ,  $t = 30 \text{ s}$

Das Bild hat sich zur Zeit 30s, gegenüber Abbildung 32 (100s), erheblich vereinfacht. CO reagiert praktisch „nur“ mit einem kleinen Netto-Fluß (0.9%) zu  $CO_2$ . Das  $CH_4$  ist nur in Spuren zu finden. Die wichtigsten Produkte sind nur  $CO$ ,  $H_2$  und  $H_2O_2$ .

Zusammenfassend läßt sich die Dynamik der chemischen Reaktionen der Abbildungen 32 und 34, nur die Zeit ist unterschiedlich, folgendermaßen darstellen :



Modellbedingungen: 650°K, überstöchiometrisch, 100s



Modellbedingungen: 650°K, überstöchiometrisch, 30s

#### 2.4.4 Höhere Temperatur und O<sub>2</sub> Überschuß

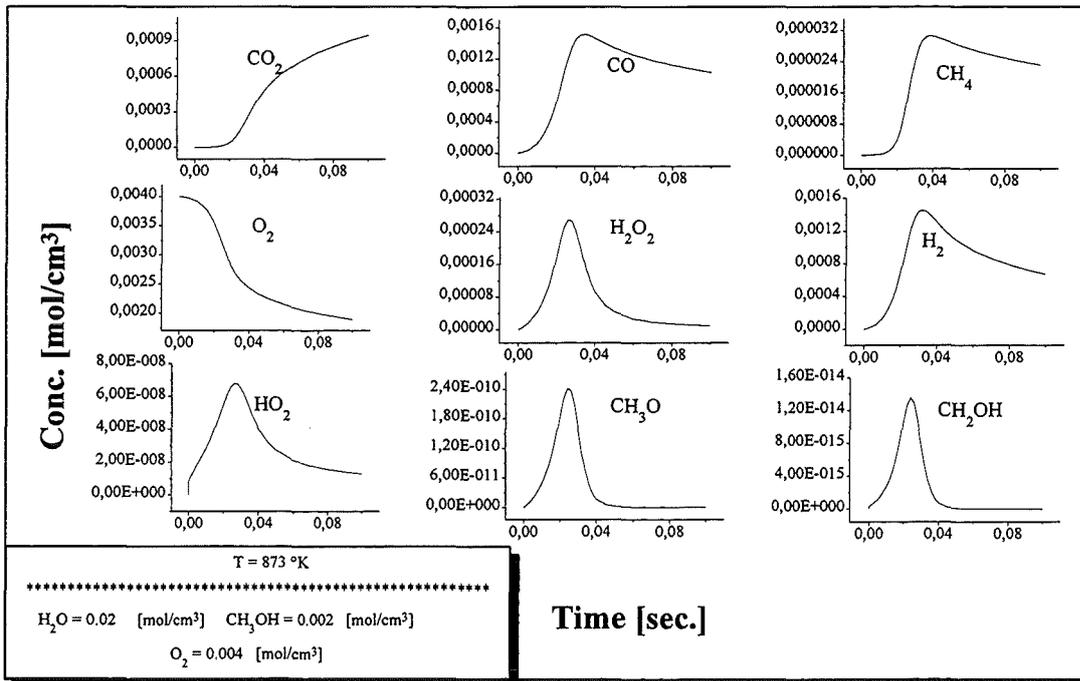


Abbildung 35a. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von CH<sub>3</sub>OH bei 873°K und überstöchiometrischem O<sub>2</sub>.

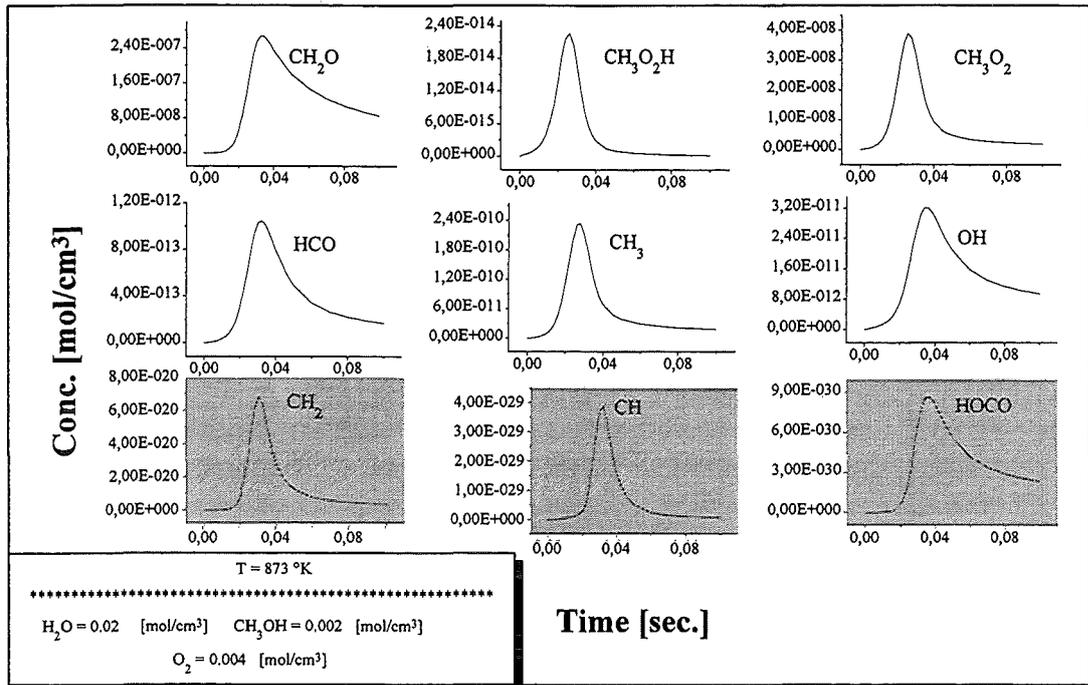


Abbildung 35b. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $873^\circ\text{K}$  und überstöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

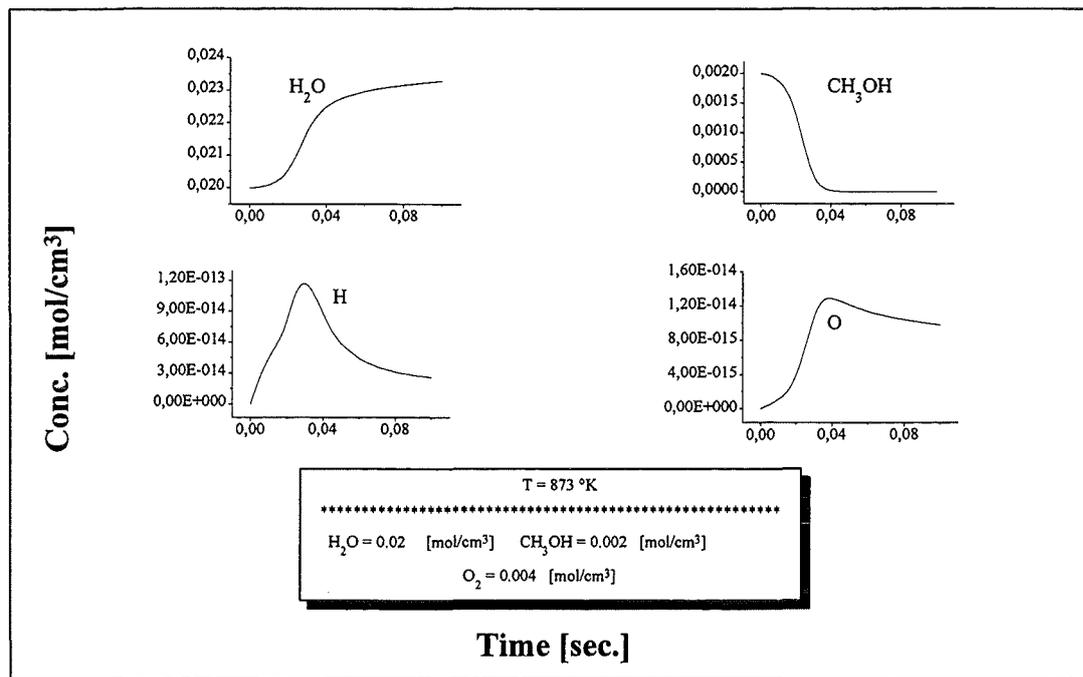
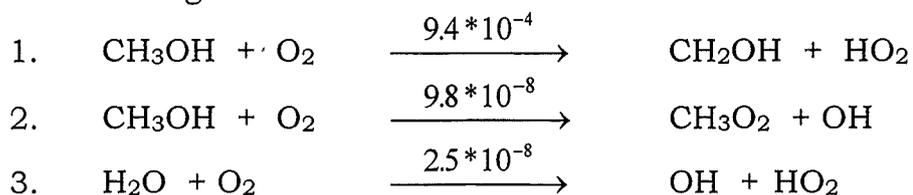
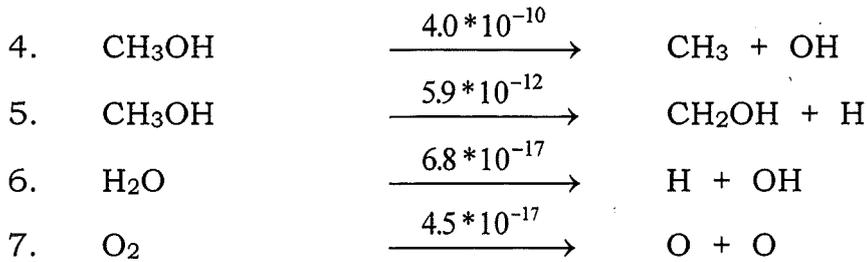


Abbildung 35c. Konzentration-Zeit Kurven der SCWO von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $873^\circ\text{K}$  und überstöchiometrischem  $\text{O}_2$ .

Reaktion Nr. 1. bleibt, wie bei den anderen Bedingungen die „einzige“ Initiierungsreaktion. Die Flüsse zur Zeit  $t = 0$  [(mol/cm<sup>3</sup>\*s)] sind hier kurz zusammengestellt :





Für die Berechnung der Flüsse und die Darstellung der Dynamik des Reaktionsmechanismus wurde die Zeit = 0.02s gewählt. Siehe Abbildungen 35a bis 35c. Bei dieser Zeit hat gerade das  $\text{O}_2$  seine Beschleunigungsphase hinter sich und die Oxidation einiger Produkte hat noch nicht angefangen.

Die wichtigen Reaktionen sind hier zusammengestellt :

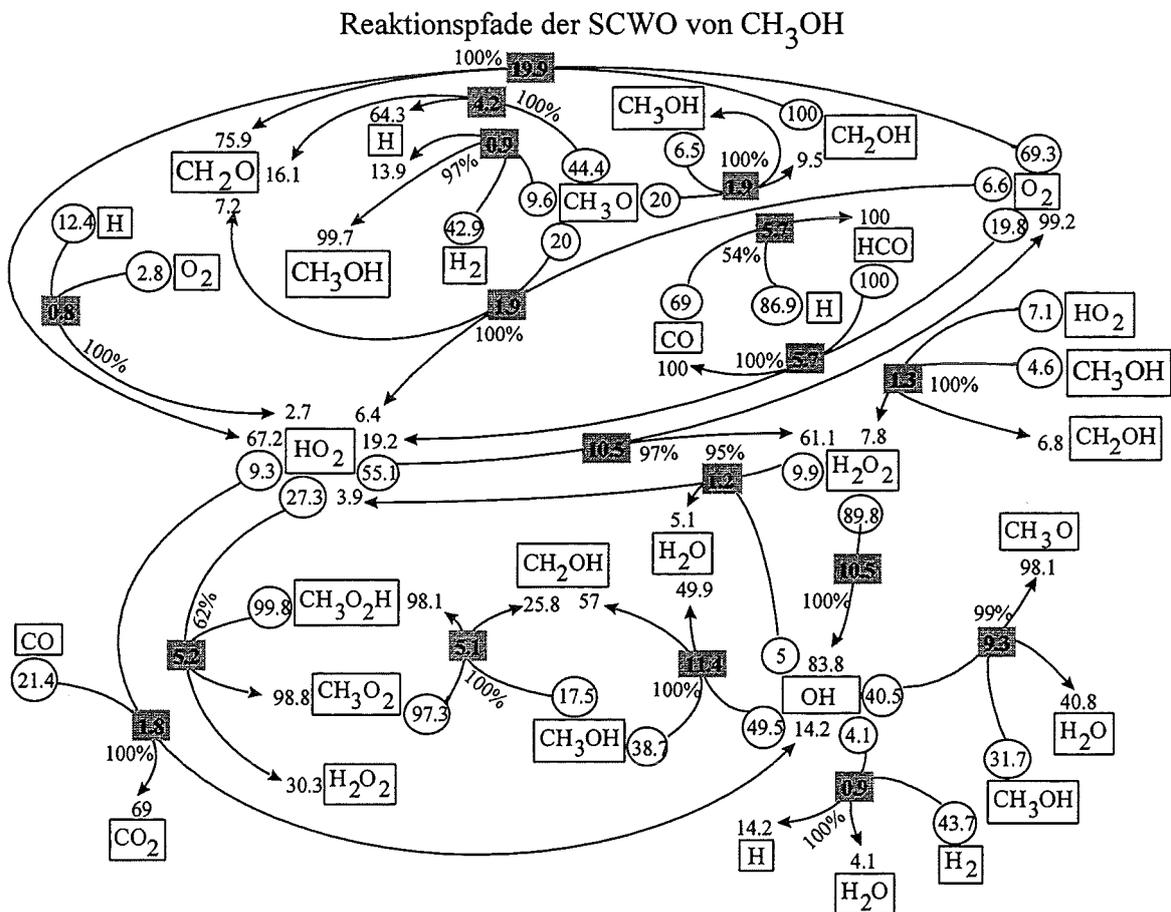


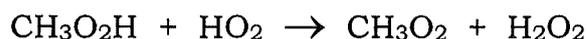
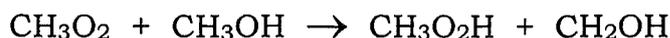
Abbildung 36. Quantifizierung der Produkt- und Eduktflüsse, sowie der Gesamt-Nettoflüsse, wie auch die Gleichgewichtseinstellung in % der verschiedenen Pfade. (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1). Modellbedingungen: Temp. = 873 °K,  $\text{H}_2\text{O} = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} = 0.002 \text{ mol/cm}^3$  und  $\text{O}_2 = 0.004 \text{ mol/cm}^3$ ,  $t = 0.02 \text{ s}$

In wesentlichen ist der Oxidationsmechanismus derselbe wie Abbildung 34 geblieben, nur die Werte für die Netto-Flüsse haben sich ein wenig verschoben. Die Hauptprodukte sind zur Zeit 0.02s  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{CO}_2$  entsteht gerade noch, und  $\text{CH}_4$  ist in Spuren da.

Obwohl  $\text{CH}_3$  in relativ „hohen“ Konzentrationen vorkommt (Siehe Abb. 35b), bildet sich kein  $\text{CH}_4$ , der Grund ist, daß  $\text{CH}_3$  nach folgender Gleichung im Gleichgewicht ist :

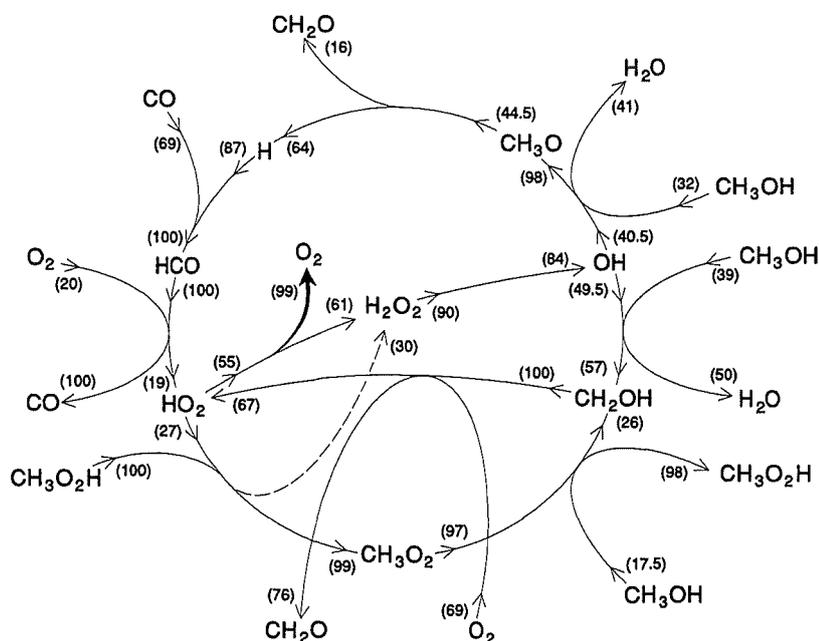


Es bildet sich ein quasi-Stationären-Zustand, in dem  $\text{CH}_3\text{O}_2$  weiter reagiert beziehungsweise gebildet wird :



Nach 2.4.3 reicht die Konzentration von  $\text{CH}_3$  nicht aus, um einen nennenswerten Reaktionsfluß zu erzeugen.

Eine Übersicht der Oxidation sei hier zusammengestellt :



Modellbedingungen: 873°K, überstöchiometrisch, 0.02s

Es wurde die Ordnung der Oxidation in Bezug auf  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{O}_2$  nach 2.2.4 bestimmt :

T [°K]	$[\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}]_0$	Umsatz [%]	n( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	n( $\text{O}_2$ )
873	20 <sup>a</sup>	38	1.31	-----
873	0.1 <sup>a</sup>	47	-----	0.10
776	1 <sup>b</sup>	39( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 51( $\text{O}_2$ )	<u>1.05</u>	<u>0.05</u>

Tab.Nr.3: Modell-Bedingungen: Das  $[\Delta(\text{CH}_3\text{OH})_0] = 1\%$  nach Gleichung 2.2.4

<sup>a</sup>  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.02 \text{ mol/cm}^3$ ;  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 2\text{E-}4 \text{ mol/cm}^3$

Aus Eric E. Brock und Phillip Savage (1995) :

<sup>b</sup>  $[\text{H}_2\text{O}] = 5.0\text{E-}3 \text{ mol/cm}^3$ ;  $[\text{O}_2]_0 = 3.0\text{E-}6 \text{ mol/cm}^3$

berechnet :  $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.23$ , aus Experiment :  $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.89$

<sup>b</sup>  $[\text{H}_2\text{O}] = 3.85\text{E-}3 \text{ mol/cm}^3$ ;  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 3.0\text{E-}6 \text{ mol/cm}^3$

berechnet :  $n(\text{O}_2) = 0.00$ , aus Experiment :  $n(\text{O}_2) = 0.12$

Man beobachtet eine Zunahme der Ordnung mit einer Erhöhung der Temperatur. Die Übereinstimmung ist zwischen den verschiedenen Auswertemethoden gut :

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.05 \text{ gegenüber } 1.23$$

$$n(\text{O}_2) = 0.05 \text{ gegenüber } 0.00$$

Die hier gezeigten Zeiten sind nur eine momentane Aufnahme in der ganzen Dynamik der Oxidation. Im Verlauf der Oxidation ändert sich der Netto-Fluß ( $F_{\text{rel}}(i)$ ) jeder chemischen Gleichung mit der Zeit, genauso die Gleichgewichtseinstellung  $G_{\text{rel}}(i)$ . In der nächsten Abbildung wird der Netto-Fluß einer willkürlichen Auswahl einiger Reaktionen mit der Zeit gezeigt.

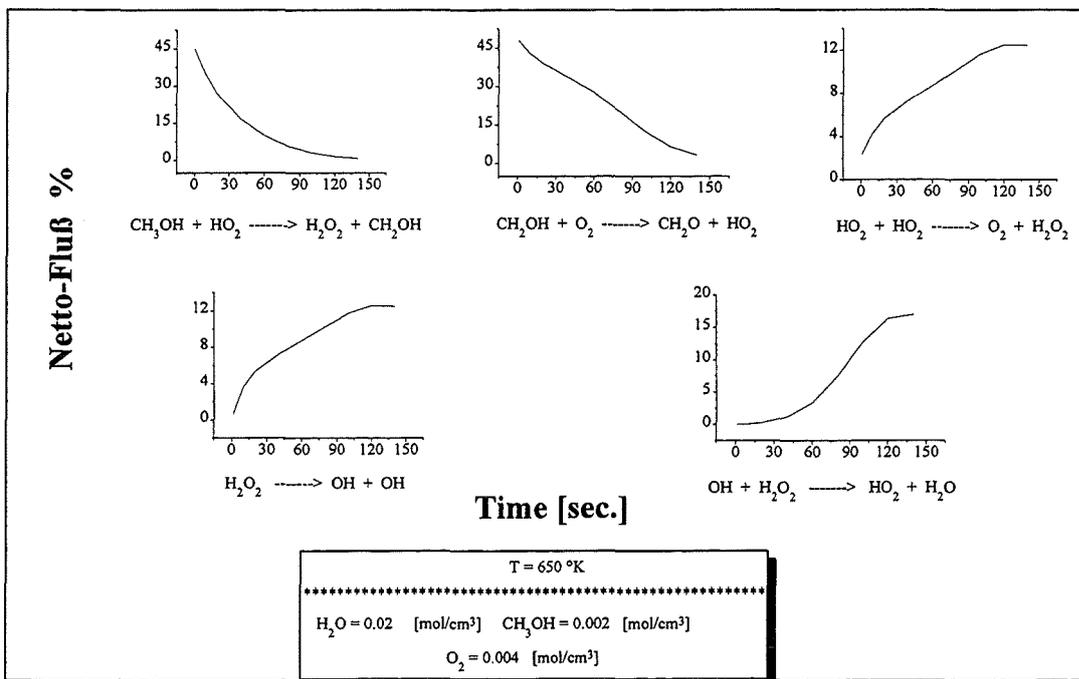


Abbildung 37. Zeit Abhängigkeit des Netto-Flusses ( $F_{\text{rel}}(i)$ ) (Erläuterung: Siehe Text 2.1.1) einigen Reaktionen mit der Zeit.

Trotzdem dieser drastischen Veränderung der Netto-Flüsse mit der Zeit bleibt der Oxidationsmechanismus aufrechterhalten. Die Netto-Flüsse verschieben sich innerhalb der Oxidationspfade zu den in den betreffenden Zeit auftretenden Hauptprodukten.

Zuletzt muß gesagt werden, daß eine Pyrolyse des Methanols bei  $873 \text{ °K}$  und unterhalb von  $0.1 \text{ s}$  weniger als  $1\%$  aber bereits bei  $1 \text{ s}$   $7\%$  beträgt. Die von uns untersuchten Zeiten liegen allerdings unterhalb von  $0.1 \text{ s}$ , wo bei vorhandenem  $\text{O}_2$  praktisch das gesamte  $\text{CH}_3\text{OH}$  oxidiert wurde. Bei  $650 \text{ °K}$  findet zumindest bis  $500 \text{ s}$  keine Pyrolyse statt.

Ein Vergleich mit dem erweiterten Elementar-Reaktionsmechanismus von Westbrook und Dryer (1979), der in der Veröffentlichung von Webley (1989) diskutiert wurde, zeigt, daß die Pyrolyse von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $817 \text{ °K}$  und  $6.6 \text{ s}$  Verweilzeit einen Wert von  $2.2\%$  ergab, gegenüber

einem bei dem hier vorgestellten Mechanismus errechneten Wert von 3.8%. Jener Mechanismus errechnet allerdings kein  $H_2$ .

#### 2.4.5 Zusammenfassung der $CH_3OH$ Oxidation

Mit der Untersuchung der Netto-Fluß-Reaktionen bei der Umsetzung von  $CH_3OH$  in SCW wurde ihre Oxidationsdynamik untersucht. Bei Bedingungen unter oder über der Stöchiometrie der Oxidation zeigte sich, daß bei niedrigen Temperaturen das OH und das  $HO_2$  die Hauptradikale des Angriffs auf  $CH_3OH$  sind, während bei hohen Temperaturen das OH die zentrale Rolle spielt. Die  $CH_3OH$ -Oxidation liefert kein  $CH_4$  als Produkt, solange noch  $O_2$  vorhanden ist, weil das Hauptradikal für die Bildung von  $CH_4$  das  $CH_3$  ist, welches bei vorhandenem  $O_2$  im Gleichgewicht mit dem  $CH_3O_2$  steht, dieses in Spuren vorhandene  $CH_4$  Ergebnis steht im Einklang mit experimentellen Daten (Webley Paul A., Henry R. Holgate, David M. Stevenson and W. Tester (1990)). Die gleichzeitig auftretende Oxidation der Folgeprodukte CO,  $CH_4$ ,  $H_2$  geschah nach vorher beschriebenem Muster. Es wurde die Ordnung der globalen Oxidation in Bezug auf  $CH_3OH$  ( $n = 1.05$ ) sowie auch auf  $O_2$  ( $n = 0.05$ ) bestimmt, die gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten (Eric E. Brock and Phillip E. Savage, 1995) zeigte, daß die Methode der relativen Sensitivität ein zuverlässiges Rechnerverfahren ist. Berechnete Pyrolyse-Läufe zeigten einen leicht erhöhten Wert (3.8% gegenüber 2.2%) gegenüber dem veröffentlichten.

### 3. Literaturverzeichnis

Chase Jr. M.W., C. A. Davies, J. R. Downer Jr., D. J. Frurip, R.A. McDonald and A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables, 3<sup>rd</sup> ed. J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 Suppl. No. 1 (1985).

P. Deuflhard und U. Novak, Applied Numerical Mathematics 1, 59-75 (1985).

Eric E. Brock and Phillip E. Savage, 'Detailed Chemical Kinetics Model for Supercritical Water Oxidation of  $C_1$  Compounds and  $H_2$ ', AIChE Journal Vol. 41, No. 8. 1874-1888 August (1995).

Helling Richard K. and Tester Jefferson W., 'Oxidation Kinetics of Carbon Monoxide in Supercritical Water', Energy & Fuels (1987), 1, 417-423.

Holgate H. R. and J. W. Tester, 'Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxid in Sub- and Supercritical Water: Reaction Kinetics Pathways and Water-Density Effects. 1. Experimental Results', J. Phys. Chem. 98, 800 (1994a).

Tester J. W., P. A. Webley and H. R. Holgate, 'Revised Global Kinetics Measurements of Methanol Oxidation in Supercritical Water', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 236 (1993).

Webley, P. A. 'Fundamental oxidation kinetics of simple compounds in supercritical water'. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (1989).

Webley Paul A., Henry R. Holgate, David M. Stevenson and W. Tester 'Oxidation Kinetics of Model Compounds of Metabolic Waste in Supercritical Water'. SAE Technical Paper Series 901333. Massachusetts Institute of Technology. Dept. Of Chem. Eng. 20<sup>th</sup> Intersociety Conference on Environmental Systems. Williamsburg. Virginia. July 9-12. (1990).

Webley P. A. and J. W. Tester 'Fundamental Kinetics of Methane Oxidation in Supercritical Water'. *Energy & Fuels*, 5, 411 (1991).

Wesbrook C. K., Dryer F. L., 'A comprehensive mechanism for methanol oxidation'. *Combust. Sci. Technol.* 20, 125 (1979).