

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1:	Einführung.....	1
1.1	Motivation und Zielsetzung	1
1.2	Vorgehensweise	2
1.3	Gliederung der Arbeit.....	2
Kapitel 2:	Grundlagen und Literaturübersicht.....	5
2.1	Kinetik homogener Gasphasenreaktionen.....	5
2.1.1	Beschreibung homogener Gasphasenreaktionen.....	5
2.1.2	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten.....	6
2.1.3	Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten	7
2.1.4	Messung von Geschwindigkeitskoeffizienten.....	10
2.1.5	Berechnung von Geschwindigkeitskoeffizienten.....	11
2.1.5.1	Stoßtheorie	11
2.1.5.2	Theorie des Übergangszustandes	11
2.1.6	Datenbanken und Bewertungen reaktionskinetischer Daten.....	12
2.2	Reaktionsmechanismen.....	13
2.2.1	Eigenschaften von Mechanismen.....	13
2.2.2	Überprüfung von detaillierten Reaktionsmechanismen	14
2.2.3	Analyse von Reaktionsmechanismen.....	16
2.2.3.1	Reaktionsflussanalysen	16
2.2.3.2	Sensitivitätsanalyse	17
2.2.3.3	Eigenwertanalyse	18
2.2.4	Vereinfachung von Mechanismen.....	19
2.2.4.1	Klassische Methode der Vereinfachung.....	20
2.2.4.2	ILDm.....	22
2.2.4.3	Weitere Reduktionsmethoden	23
2.3	Zerfall und Oxidation von Kohlenwasserstoffen	25
2.3.1	H ₂ -O ₂ -Mechanismus.....	25
2.3.2	CH ₄ -Mechanismus	26
2.3.3	Höhere Kohlenwasserstoffe	29
2.3.4	Oxidation bei niedrigen Temperaturen	30
2.3.5	Besonderheiten bei selbstausbreitenden Flammenfronten	30
2.3.6	Verbrennungsinhibitoren und -beschleuniger	31
2.3.6.1	Einfluss von NO und NO ₂	31
2.3.6.2	Einfluss von Halogenen	33
2.4	Umwandlung N-haltiger Spezies in Verbrennungsprozessen.....	35
2.4.1	Thermisches NO.....	36
2.4.2	Prompt-NO	37
2.4.3	NNH-Mechanismus.....	38
2.4.4	N ₂ O-Mechanismus	38
2.4.5	Der Brennstoff-N-Mechanismus	38
2.4.5.1	Oxidation von HCN	39

2.4.5.2	Oxidation von NH_3 -Spezies	40
2.4.6	Untersuchungen zur Brennstoff-N-Umsetzung in Flammen	42
2.4.6.1	Einfluss von Brennstoff-N-Gehalt und Art der N-Bindung	42
2.4.6.2	Einfluss der Luftzahl	43
2.4.7	Weitere Einflussparameter auf die Brennstoff-NO-Bildung	44
2.4.8	NO-Recycle-Reaktionen	46
2.4.9	Bildung von N_2O	46
2.4.10	Bildung von NO_2	47
Kapitel 3:	Durchführung	49
3.1	Experimente	49
3.1.1	Strömungsreaktor	49
3.1.1.1	Grundüberlegungen	49
3.1.1.2	Konzept des PFR	50
3.1.1.3	Heißgaserzeugung	52
3.1.1.4	Rohrreaktor	52
3.1.1.5	Einmischsystem	53
3.1.1.6	Nachverbrennung	54
3.1.1.7	Durchflussmessungen	54
3.1.1.8	Anlagenbetrieb	54
3.1.2	Messsystem	55
3.1.2.1	Temperaturmessung	56
3.1.2.2	Gasanalyse	56
3.1.2.3	FTIR	58
3.1.2.4	Messgenauigkeit und Fehlerquellen	59
3.2	Rechnungen	61
3.2.1	Perfekte Kolbenströmung	61
3.2.1.1	Software und Input	61
3.2.1.2	Radikalevorgabe	61
3.2.2	Berechnungen mit axialer Dispersion	63
3.2.2.1	Ursachen der axialen Dispersion	63
3.2.2.2	Dispersed Plug-Flow-Modell	64
3.2.2.3	Abschätzung der Dispersionskoeffizienten	64
3.2.2.4	Berechnungen mit Variation der Bodensteinzahl	66
3.2.2.5	Messungen mit Variation der Strömungsgeschwindigkeit	68
3.2.3	Verwendete Mechanismen	69
3.3	Versuchsprogramm	74
Kapitel 4:	Ergebnisse und Diskussion	77
4.1	Untersuchungen zur Umsetzung von NH_3 und HCN	77
4.1.1	Analyse der Einflussparameter	77
4.1.1.1	Temperatur/ Art der N-Bindung	77
4.1.1.2	Methangehalt	81
4.1.1.3	CO-Gehalt	82
4.1.1.4	Luftzahl	84

4.1.1.5	N-Gehalt	84
4.1.1.6	Wassergehalt	85
4.1.2	Bewertung der Mechanismen aus der Literatur	88
4.1.3	Diskussion und Modifikation des Mechanismus von Glarborg	93
4.1.3.1	HCN-Aufbau	93
4.1.3.2	Zeitmaße/ Konzentrationsgradienten	96
4.1.3.3	Konversion von NH_3 zu HCN unter Luftmangel	99
4.1.3.4	HNCO-Konzentration	100
4.1.3.5	$\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$	101
4.1.3.6	Endergebnisse	103
4.1.3.7	Offene Fragen	109
4.1.4	Validierung mit Messdaten aus der Literatur	110
4.1.4.1	Messungen im Strömungsreaktor	110
4.1.4.2	Messungen im Rührkesselreaktor	113
4.1.4.3	Laminare Unterdruckflammen	114
4.1.5	Berechnungen zum Einfluss von Chlor	116
4.2	Abbaumechanismen weiterer N-Spezies	119
4.2.1	Abbaumechanismus für Pyrrol	119
4.2.2	Abbaumechanismus für Caprolactam	124
4.3	Vereinfachung des Gesamtmechanismus	127
4.3.1	Erstellung des Skelettmechanismus	127
4.3.2	Reduzierter Mechanismus	134
Kapitel 5:	Zusammenfassung	141
Literatur		145
Anhang		159