



TUBAF
Die Ressourcenuniversität.
Seit 1765.



Studienarbeit

Vergleich von Reaktornetzwerk- modellen für die nichtkatalyti- sche Partialoxidation von Erdgas

TU Bergakademie Freiberg

vorgelegt von

Erik Domogalla

Matrikel: 67 470

Prüfer:	Prof. Dr. Andreas Richter Gabriel Gonzales Ortiz
Studiengang:	Diplom Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
Tag der Einreichung:	26. August 2025

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 theoretische Grundlagen	2
2.1 Nichtkatalytische Partialoxidation von Erdgas	2
2.2 Reaktionskinetische Grundlagen	3
3 Vergleich von Reaktionsmechanismen	4
3.1 Überblick der Reaktionsmechanismen	4
3.2 Simulationen	5
3.2.1 Simulation ohne CO ₂	5
3.2.2 Simulation mit CO ₂	7
3.2.3 Wahl des Reaktionsmechanismus	9
Quellenverzeichnis	10

Abbildungsverzeichnis

3.1	Darstellung der Stoffmengenanteile Wasserstoff und Methan für die Simulation ohne CO_2	6
3.2	Darstellung der Stoffmengenanteile Wasserstoff und Methan für die Simulation mit CO_2	8

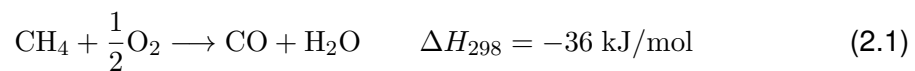
1 Einleitung

Hier steht ne super Einleitung Test

2 theoretische Grundlagen

2.1 Nichtkatalytische Partialoxidation von Erdgas

Die nichtkatalytische Partialoxidation (POx) von Erdgas ist ein thermochemisches Verfahren zur Herstellung von Synthesegas (Syngas), bestehend aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂). Dabei reagiert Methan mit Sauerstoff, allerdings ist nicht genug Methan für eine Vollständige Oxidation (Verbrennung) vorhanden. Als Hauptkomponente des Erdgases dient Methan (CH₄) als Ausgangsstoff [1].



Ein Teil des Methans oxidiert jedoch vollständig:



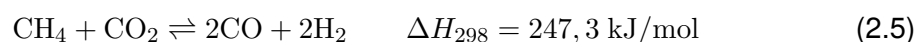
Im Vergleich zur Reformation von Erdgas wird durch die exotherme Reaktion keine externe Energiezufuhr benötigt, weshalb diese Reaktion als ökonomischer betrachtet werden kann [1, S. 6]. Durch diese exotherme Reaktion benötigt die Reaktion keine externe Energiezufuhr und wird dadurch als ökonomischer betrachtet [1].

Diese Reaktionen finden bei Temperaturen von über 1000 °C statt. Da die Oxidation ohne Katalysator direkt durch Sauerstoffzufuhr erfolgt, wird eine robuste Prozessführung ermöglicht. Allerdings können dadurch auch Nebenprodukte wie Kohlenstoffdioxid (CO₂), Wasserdampf und Ruß entstehen.

Nach der direkten Oxidation finden in der Nachbrennzone weitere, deutlich langsamer verlaufende chemische Reaktionen statt:



Dabei ist Gleichung 2.5 die endotherme Dampfreformierungsreaktion, welche das nicht direkt in der Oxidation verbrauchte Methan verbraucht. Die vollständige Oxidation des Erdgases (Gleichung 2.2) liefert dabei die nötige Energie für die Dampfreformierung [2]. Falls CO₂ vorliegt, ist auch statt einer Reaktion mit Wasser eine Reaktion mit diesem möglich:



Da diese Reaktion kein Wasser beinhaltet, wird sie auch als Dry Reforming bezeichnet. Dieser Prozess kann zukünftig Bedeutung erlangen, um Kohlenstoffdioxid in Syngas umzuwandeln, und somit den Ausstoß von CO₂ zu reduzieren [3].

2.2 Reaktionskinetische Grundlagen

Zur Beschreibung der Partialoxidation spielt die Reaktionskinetik eine entscheidende Rolle. Die Kinetik homogener Fluidreaktionen kann sehr oft ausreichend mit formalkinetischen Potenzansätzen beschrieben werden, die folgende allgemeine Form besitzen [4]:

$$r = k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot \dots \cdot c_N^{n_N} = k \cdot \prod_{i=1}^N c_i^{n_i} \quad (2.6)$$

Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit r proportional zu dem Produkt der Konzentrationen. Die Exponenten geben dabei die Ordnung der Reaktion an. In Reaktionsmechanismen wie GriMech3.0 sind diese Parameter dokumentiert, sodass diese für Simulationen genutzt werden können.

3 Vergleich von Reaktionsmechanismen

3.1 Überblick der Reaktionsmechanismen

Als Grundlage der Modellierung chemischer Reaktionen nutzt Chemkin Datensätze für Reaktionsmechanismen. Es gibt verschiedene Datensätze, welche sich in der Anzahl von Spezies sowie Reaktionen unterscheiden. In Tabelle 3.1 sind die in dieser Arbeit genutzten Reaktionsmechanismen aufgelistet.

Reaktionsmechanismus	Anzahl Spezies	Anzahl Reaktionen
ATR (in-house)	28	112
GRI3.0	53	325
Aramco2.0	581	3037
NUIG1.1	2746	11270

Tabelle 3.1: Überblick über Anzahl der Spezies sowie Reaktionen verschiedener Reaktionsmechanismen

ATR

ATR (autothermal reforming)

GRI-Mech 3.0

GRI-Mech 3.0 ist ein Mechanismus, der für die Verbrennung von Erdgas entwickelt wurde. Dabei berücksichtigt das Modell sowohl die Bildung von Stickoxiden (NO) als auch Nachverbrennungsreaktionen [5].

AramcoMech 2.0

AramcoMech 2.0 wurde entwickelt, um eine große Anzahl an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen C_1 bis C_4 zu charakterisieren. Entwickelt wurde das Modell von der Universität Galway, finanziert wurde es von Saudi Aramco [6].

NUIGMech1.1

NUIGMech1.1 ist ein sehr umfangreicher Reaktionsmechanismus, welcher umfassend validiert wurde — unter anderem für die Oxidation von C_1 – C_2 Kohlenwasserstoffen, Erdgasgemischen, Propan/Propen-Gemischen. Propin, Isobuten sowie für die Autozündung und Pyrolyse von C_2 bis C_6 Alkenen [7].

3.2 Simulationen

Für den Vergleich der Reaktionsmechanismen wurde ein einfaches Reaktornetzwerk, bestehend aus einem PSR und einem PFR durchgeführt. In diesem Reaktornetzwerk stellt der PSR die Flammzone dar, der PFR die Nachbrennzone. In Abbildung ?? ist das Reaktornetzwerk schematisch dargestellt.

3.2.1 Simulation ohne CO_2

Über die Länge der Nachbrennzone lassen sich die Stoffmengenanteile aufteilen. In Abbildung 3.1 sind beispielsweise die Stoffmengenanteile von Wasserstoff und Methan dargestellt.

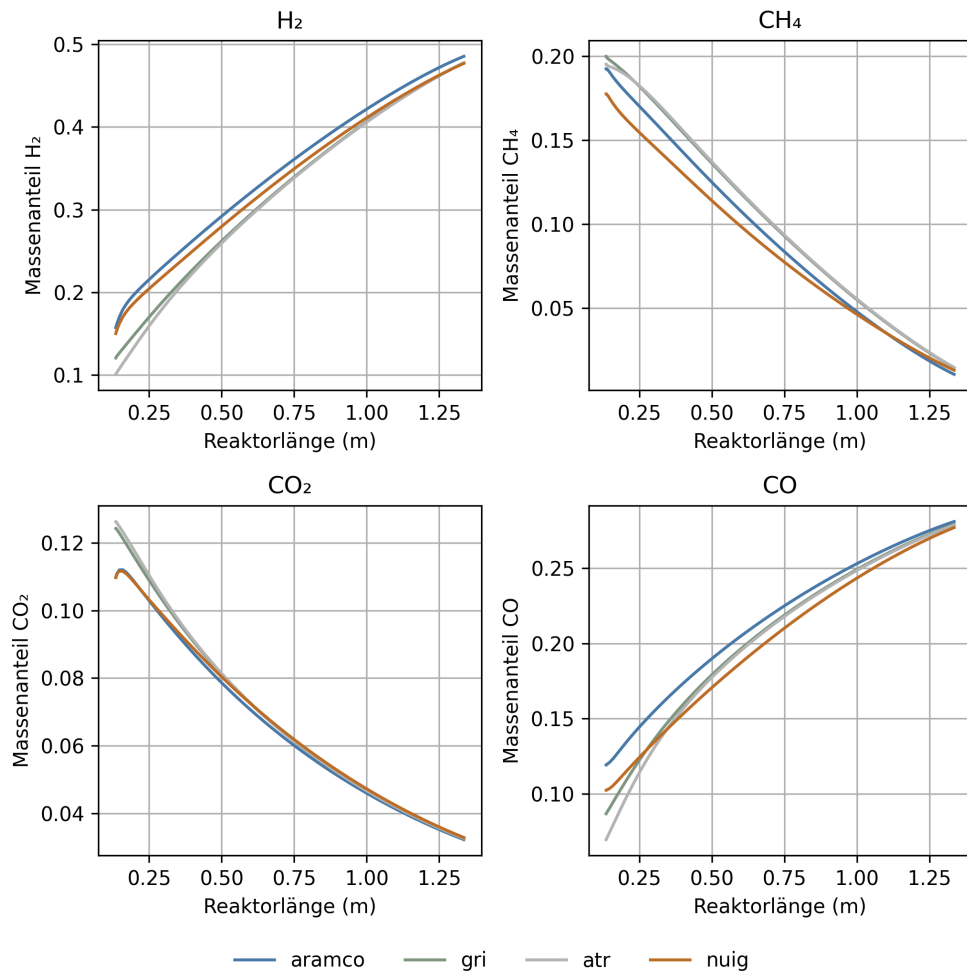


Abbildung 3.1: Darstellung der Stoffmengenanteile Wasserstoff und Methan für die Simulation ohne CO₂

Zwar zeigen sich kleine Unterschiede für die verschiedenen Reaktionsmechanismen, allerdings ähnelt sich der Verlauf immer stark. So ist die berechnete Zusammensetzung des Abgases annähernd identisch. In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse der Simulationen sowie die experimentell vorliegenden Daten dargestellt. Dabei handelt es sich um trockengas, bei dem Wasserdampf entfernt worden ist.

Tabelle 3.2: Vergleich der Modell- und Experimentalwerte der Molenbrüche ohne CO₂-Zugabe

	Exp.	GRI	ARAMCO	ATR	NUIG
H₂ [Vol.-%]	0,599	0,594	0,600	0,594	0,596
CO [Vol.-%]	0,341	0,347	0,347	0,347	0,346
CH₄ [Vol.-%]	0,007	0,018	0,013	0,018	0,016
CO₂ [Vol.-%]	0,048	0,041	0,040	0,041	0,041

Die erhaltenen Werte weisen eine hohe Ähnlichkeit zu den experimentell ermittelten Werten auf, wobei es jedoch leichte Abweichungen beim Methan und Kohlenstoffdioxid gibt.

3.2.2 Simulation mit CO₂

Analog zur Simulation ohne CO₂ werden die Stoffe über die Länge der Nachbrennzone analysiert (siehe Abbildung 3.2).

3 Vergleich von Reaktionsmechanismen

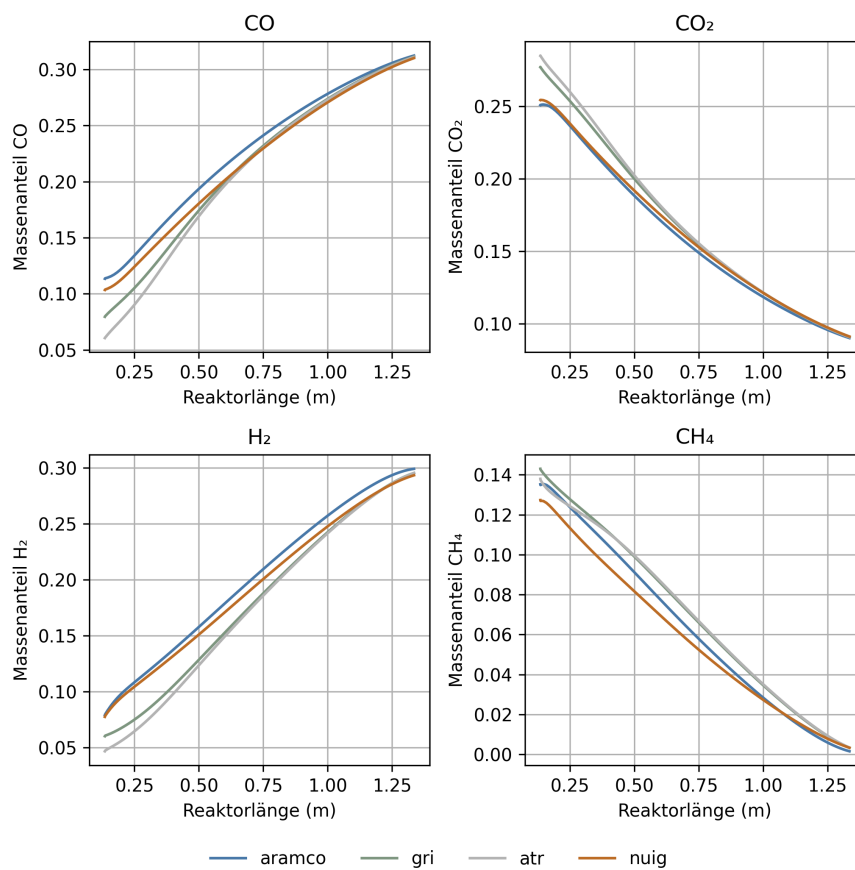


Abbildung 3.2: Darstellung der Stoffmengenanteile Wasserstoff und Methan für die Simulation mit CO₂

Auch hier zeichnet sich ein ähnliches Bild. Die Verläufe sind alle sehr ähnlich und führen zu sehr ähnlichen Abgaszusammensetzungen. In Tabelle sind die berechneten Stoffmengenanteile sowie die experimentell ermittelten Daten dargestellt (wie in Tabelle 3.2).

Tabelle 3.3: Vergleich der Modell- und Experimentalwerte der Molenbrüche mit CO₂-Zugabe

	Exp.	GRI	ARAMCO	ATR	NUIG
H₂ [Vol.-%]	0.4160	0.4215	0.4255	0.4217	0.4204
CO [Vol.-%]	0.4240	0.4444	0.4443	0.4440	0.4444
CH₄ [Vol.-%]	0.0012	0.0047	0.0022	0.0049	0.0048
CO₂ [Vol.-%]	0.1510	0.1293	0.1280	0.1294	0.1305
CO₂ [Vol.-%]	0,1510	0,1293	0,1280	0,1294	0,1305

Auch hier zeigt sich, dass das simulierte Abgas eine hohe Ähnlichkeit mit den experimentellen Daten aufweist

3.2.3 Wahl des Reaktionsmechanismus

GriMech

Quellenverzeichnis

- [1] Iren A. Makaryan u. a. „Non-Catalytic Partial Oxidation of Hydrocarbon Gases to Syngas and Hydrogen: A Systematic Review“. In: *Energies* 16.6 (2023). ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en16062916. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/16/6/2916>.
- [2] C.R.H. de Smet. „Partial oxidation of methane to synthesis gas: reaction kinetics and reactor modelling“. English. Ph.D. thesis. Chemical Engineering und Chemistry, 2000. ISBN: 90-386-2921-4. DOI: 10.6100/IR535178.
- [3] E. le Saché und T.R. Reina. „Analysis of Dry Reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 89 (2022), S. 100970. ISSN: 0360-1285. DOI: 10.1016/j.pecs.2021.100970. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012852100068X>.
- [4] Gerhard Emig und Elias Klemm. *Chemische Reaktionstechnik*. Springer Vieweg, 2017.
- [5] Gregory P. Smith u. a. *Gri-Mech*. 19. Juni 2025. URL: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [6] University of Galway. *AramcoMech 2.0*. 19. Juni 2025. URL: <https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/aramcomech20/>.
- [7] Sergio Martinez u. a. „An experimental and kinetic modeling study of the ignition delay characteristics of binary blends of ethane/propane and ethylene/propane in multiple shock tubes and rapid compression machines over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution“. In: *Combustion and Flame* 228 (2021), S. 401–414. ISSN: 0010-2180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.02.009. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218021000729>.