

Computersimulierung der Kinetik komplizierter Gasphasenreaktionen

Von Klaus H. Ebert, Hanns J. Ederer und Gunther Isbarn^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Moderne numerische Methoden und leistungsfähige Computer ermöglichen es, das zeitliche Verhalten chemischer Reaktionen zu simulieren. Dabei kann den Rechnungen eine größere Zahl von Elementarreaktionen zugrundegelegt werden. Für viele Reaktionen ist es sinnvoll, ein „Reaktionsmodell“ zu verwenden, das nur die Elementarreaktionen berücksichtigt, über die der größte Teil des Umsatzes verläuft. Ein solches Reaktionsmodell kann man durch Reduktion des vollständigen Satzes von Elementarreaktionen erhalten; man kann aber auch versuchen, es aus dem Reaktionsgeschehen analytisch zu entwickeln, und zwar am besten aus einem Zustand, in welchem das Reaktionsgeschehen noch einfach ist. Das ist im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen und kleinen Umsätzen der Fall. Das Reaktionsmodell kann dann in die interessierenden Bereiche der Reaktionsvariablen (Temperatur, Zeit) hinein erweitert werden. Begleitende mathematische Simulationen geben wertvolle, häufig sogar entscheidende Hinweise. Diese Methoden werden u. a. auf die Pyrolyse von Ethylbenzol und *n*-Hexan sowie die CO-Oxidation angewendet. Dabei werden nicht nur Informationen über die Reaktionswege und über einzelne Elementarreaktionen gewonnen, sondern es gelingt auch abzuschätzen, ab wann eine Reaktion aus stabilen Reaktionszuständen auszubrechen droht. Ferner sind quantitative Angaben über den Einfluß einzelner Elementarreaktionen auf die Produktverteilung erhältlich. Die Sensitivitätsmatrix gibt auch Auskunft darüber, ob die Bestimmung von kinetischen Parametern einer Elementarreaktion aus kinetischen Daten der Gesamtreaktion prinzipiell möglich ist und mit welcher Genauigkeit die Geschwindigkeitskonstanten bekannt sein müssen, um eine Reaktion zu simulieren. Beide Aussagen sind für die Modellierung von chemischen Reaktionen wichtig.

1. Einleitung

Kaum ein Gebiet der Chemie wurde durch die modernen Großrechner stärker gefördert als die chemische Kinetik. Bis

vor einigen Jahren konnte der zeitliche Ablauf nur solcher chemischer Reaktionen exakt ermittelt werden, deren Zeitgesetze, als Differentialgleichungssysteme formuliert, sich analytisch ausdrücken, d. h. integrieren ließen. Dies ist bekanntlich nur bei den einfachen chemischen Reaktionen, die nicht mehr weiter zerlegt werden können (Elementarreaktionen), und bei einigen wenigen zusammengesetzten Reaktionen der Fall. Für praktisch alle für die Anwendung interessanten chemischen Reaktionen lassen sich keine analyti-

[*] Prof. Dr. K. H. Ebert, Dr. H. J. Ederer, Dipl.-Chem. G. Isbarn
Institut für Angewandte Physikalische Chemie und
Sonderforschungsbereich 123 der Universität
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg

schen Ausdrücke für die Zeitabhängigkeit ableiten, so daß andere Methoden zur Lösung der simultanen Differentialgleichungen gefunden werden müssen.

Für Reaktionen, bei denen Radikale beteiligt sind – dazu gehört die Mehrzahl der homogenen Gasreaktionen –, ist die bekannteste Näherungsmethode zur Lösung solcher Differentialgleichungssysteme die Annahme der Quasistationarität^[1]. Man setzt dabei voraus, daß die reaktiven Zwischenstufen (Radikale) genauso schnell verbraucht werden wie sie entstehen, d. h., daß deren Netto-Bildungsgeschwindigkeit gleich Null ist. Dadurch wird die mathematische Behandlung außerordentlich vereinfacht (siehe Abschnitt 3.2).

Die andere Methode, komplizierte Systeme von Differentialgleichungen zu lösen, ist deren zeitlich schrittweise Durchrechnung, die numerische Integration. Sind die Geschwindigkeiten, mit denen die Spezies gebildet und wieder verbraucht werden, sehr unterschiedlich, was bei Radikalreaktionen bis zum Erreichen eines quasistationären Zustandes stets der Fall ist, so müssen für die Rechnung sehr kleine Zeitintervalle gewählt werden. Bei den klassischen Integrationsmethoden (z. B. Runge-Kutta-Methoden^[2]) führt dies zu einem sehr großen Rechenaufwand. Die modernen Integrationsmethoden, die in Form von Computerprogrammen erhältlich sind, arbeiten mit variablen Zeitintervallen. Dort, wo die Konzentrationsänderungen der Spezies in der Zeiteinheit sehr groß sind, wird in kleinen Schritten integriert, dort, wo diese geringer werden – meist bei höheren Umsätzen –, werden längere Zeitintervalle gewählt. Dennoch erfordern numerische Integrationen einer größeren Anzahl von simultanen Differentialgleichungen, vor allem, wenn sie auch nichtlineare (z. B. quadratische) Glieder haben, einen sehr hohen Rechenaufwand, der nur von Großrechnern in angemessener Zeit bewältigt werden kann. Die modernen numerischen Methoden zielen darauf hin, den Rechenaufwand zu vermindern, ohne dabei die Qualität der Resultate zu verschlechtern. Die Ergebnisse werden dann als „exakt“ bezeichnet, wenn sie sich bei Verkleinerung der Schrittweiten nicht mehr verändern.

Will man untersuchen, inwieweit sich Ergebnisse über den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion unterscheiden, die nach der „exakten“ Methode oder die unter Annahme eines quasistationären Zustands erhalten wurden, so sollte man zunächst prüfen, wie gut a priori die Gesetze der chemischen Kinetik die tatsächlichen Vorgänge beschreiben. Die klassische Theorie der Geschwindigkeit thermischer Reaktionen^[3,4] ist von zwei grundlegenden Gesetzmäßigkeiten bestimmt^[1]. Das Zeitgesetz beschreibt die Geschwindigkeit ho-

mogener Gasreaktionen in Abhängigkeit von den Partialdrücken:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum \pm k_m^1 \cdot n_m + \sum \pm k_{p,s}^2 \cdot n_p \cdot n_s \quad (1)$$

Der erste Term der rechten Seite enthält die Anteile aus Reaktionen erster Ordnung, der zweite Term aus Reaktionen zweiter Ordnung; das Vorzeichen gibt an, ob n_i durch die betrachtete Reaktion gebildet (+) oder verbraucht (–) wird. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann fast immer durch einen Arrhenius-Ausdruck wiedergegeben werden:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

Die Zahl der Elementarreaktionen, aus denen sich eine chemische Reaktion zusammensetzt, kann sehr stark schwanken. Beispiele für Reaktionen aus wenigen Elementarreaktionen (z. B. Halogenwasserstoffbildung aus den Elementen) findet man in jedem Lehrbuch der physikalischen Chemie. Die meisten für die Praxis interessanten Gasphasenreaktionen lassen sich in viele – oft mehrere Hundert – Elementarreaktionen zerlegen. Sicherlich werden sie alle auch vorkommen, doch fragt sich, welche davon das kinetische Verhalten im wesentlichen bestimmen und welche nur einen so geringen Einfluß haben, daß man sie vernachlässigen kann. Reaktionsmechanismen mit einer großen Anzahl von Elementarreaktionen sind auch mit den leistungsstärksten Großrechnern nur schwer zu behandeln; als Faustregel gilt, daß der Rechenaufwand mit der Zahl der Differentialgleichungen etwa quadratisch zunimmt.

Es ist daher eine sehr wichtige Aufgabe, komplizierte Reaktionsmechanismen zu einem Reaktionsmodell zu reduzieren, das die Reaktion noch genügend genau beschreibt und sich für kinetische Rechnungen nach der exakten Methode oder unter Annahme der Quasistationarität eignet.

2. Reaktionsmodelle

Reaktionsmodelle sollten aus Elementarreaktionen zusammengesetzt sein, da diese universell anwendbar sind und bei Kenntnis der kinetischen Konstanten absolute Werte für die Geschwindigkeiten berechnet werden können. Für eine chemische Reaktion wird die Zahl der Elementarreaktionen umso größer, je mehr Atome die Reaktanden enthalten und je größer die Zahl der Produkte ist. Für die chemisch recht einfachen Zersetzungsreaktionen so kleiner Moleküle wie Butan oder Pentan gibt es über 500 „mögliche“ Elementarreaktionen – bereits unter der einschränkenden Annahme, daß dabei keine Produkte mit mehr als dem doppelten Molekulargewicht der Ausgangssubstanz entstehen^[5]. Fügt man Reaktionspartner wie Sauerstoff, Wasser etc. hinzu, steigt die Zahl der Elementarreaktionen auf ein Mehrfaches an. Ein Reaktionsmodell genügt seinem Zweck, wenn es das Reaktionsgeschehen in den gewünschten Bereichen der Reaktionsvariablen (p, T) richtig wiedergibt und Antworten auf spezielle Fragen ermöglicht. So kann durchaus einmal die Bildung eines ausgewählten Nebenprodukts wichtiger sein als die exakte Beschreibung der Bildung eines Hauptproduktes.

[*] Beiden Gesetzen liegt bekanntlich die Boltzmann-Verteilung der Energie der Moleküle zugrunde, die im üblichen Anwendungsbereich chemischer Reaktionen gut realisiert ist. Da die chemischen Reaktionen von den energiereichen Teilchen bewirkt werden, werden die schwachen Wechselwirkungen, die für die vielseitigen Abweichungen thermodynamischer Eigenschaften von der „Idealität“ bestimmend sind, vergleichsweise nur eine geringe Rolle spielen. So ist es verständlich, daß Gl. (1) und (2) im allgemeinen gut erfüllt sind, d. h., es lassen sich in relativ großen Grenzen der Reaktionsvariablen die Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten im Verhältnis zu den experimentellen Meßmöglichkeiten mit guter Genauigkeit berechnen, falls die kinetischen Konstanten (A, E_a) bekannt sind. Dies gilt uneingeschränkt für die Elementarreaktionen, die nicht mehr weiter zerlegbar sind und deren tatsächlicher Ablauf durch die Reaktionsgleichung wiedergegeben wird. Bei niedrigen Drücken muß beachtet werden, daß Energieübertragungsschritte Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen können, und bei sehr schnell ablaufenden Reaktionen – bei hohen Temperaturen oder bei Reaktionen mit sehr kleiner Aktivierungsenergie – ist die Annahme einer Boltzmann-Verteilung nicht immer richtig. Beides führt zu Abweichungen von Gl. (1) und (2).

Je geringer die Zahl der Elementarreaktionen ist, desto einfacher ist die mathematische Behandlung. Eine obere Grenze für diese Zahl kann man aber nicht generell angeben, da die Komplexität eines Reaktionsmodells auch von der Zahl der an der Reaktion beteiligten Spezies abhängt. Bei 50 und mehr Elementarreaktionen sollte man jedoch schon sehr ernstlich an eine Reduzierung denken.

Es ist nicht immer einfach, aus den kinetischen Konstanten abzuschätzen, ob eine Elementarreaktion zu denen gehört, über die ein so großer Teil des Umsatzes verläuft, daß man sie nicht außer Betracht lassen kann. Außerdem muß im Modell sichergestellt sein, daß alle Radikale weiterreagieren können. Eine oft wirksame Art der „Komprimierung“ ist das Zusammenfassen bestimmter „Spezies“ und damit auch bestimmter Elementarreaktionen („Lumping“). Die kinetischen „Konstanten“ der zusammengefaßten Reaktionen sind dann meist nicht mehr konstant, daher ist die Anwendbarkeit der entsprechenden Geschwindigkeitsgleichung eingeschränkt. Angebracht ist das „Lumping“, wenn aus mehreren verwandten Spezies (z. B. Radikalen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen) das gleiche Hauptprodukt (z. B. Ruß) entsteht^[6-9].

Bei der Aufstellung eines Reaktionsmodells mit möglichst wenigen Elementarreaktionen geht der Chemiker meist einen anderen Weg. Er versucht, unter Verwendung experimenteller Daten den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Zunächst werden die Einleitungsreaktionen (Initialreaktionen) gesucht; dann werden die Elementarreaktionen formuliert, in denen sich die entstandenen reaktiven Zwischenstufen weiter umsetzen. Dieser „Aufbau“ des Reaktionsmodells wird fortgesetzt, indem man bekannte chemische Gesichtspunkte berücksichtigt und danach trachtet, die Bildung der Produkte und Zwischenstufen mit möglichst wenigen Elementarreaktionen wiederzugeben. Dabei werden zusätzlich Untersuchungen über einzelne Elementarreaktionen^[10-12] herangezogen. Begleitende kinetische Rechnungen und quantitative Vergleiche mit der experimentell ermittelten Produktverteilung sind beim Aufbau des Reaktionsmodells ebenfalls sehr nützlich.

Zweckmäßigerweise beginnt man mit der Entwicklung eines Reaktionsmodells im Bereich niedriger Temperaturen und kleiner Umsätze, wo die Zahl der wichtigen Elementarreaktionen noch klein ist, und erweitert es dann in die interessierenden Bereiche der Reaktionsvariablen hinein. Diese Methode ist immer dann gut anwendbar, wenn es nur wenige Initialreaktionen gibt und diese nur zu wenigen primären Zwischenstufen führen, wie z. B. bei der thermischen Zersetzung von Ethylbenzol (siehe Abschnitt 4.3). Außerdem ermöglicht diese Methode, ein Reaktionsgeschehen übersichtlich darzustellen und Veränderungen des Reaktionsgeschehens durch Änderung der Reaktionsbedingungen oder Zusätze von Reaktionspartnern vorherzusagen.

3. Mathematische Methoden

3.1. Die numerische Behandlung der Geschwindigkeitsgleichungen

Das Reaktionsmodell wird zur mathematischen Behandlung in ein System von Differentialgleichungen überführt, das für jede an der Reaktion beteiligte Spezies eine Differen-

tialgleichung enthält. Dies macht im allgemeinen keine großen Schwierigkeiten. Ist die Zahl der Spezies größer als zehn, sollte man das System mit Hilfe eines Computers aufstellen. In einem Modell aus Elementarreaktionen sind die Terme stets 1. oder 2. Ordnung, je nachdem, ob die entsprechende Elementarreaktion uni- oder bimolekular ist. (Bei Radikalrekombinationen können gelegentlich auch Terme 3. Ordnung vorkommen.)

Zur numerischen Lösung des Differentialgleichungssystems müssen die kinetischen Konstanten (Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor) für alle Reaktionsterme bekannt sein. Die Zahl der Elementarreaktionen, deren kinetische Konstanten mit genügender Genauigkeit bestimmt worden sind, ist vergleichsweise klein. Diese Werte sind in Tabellenwerken^[13-16] gesammelt. Bei den anderen Elementarreaktionen kann man zunächst versuchen, die Werte der kinetischen Konstanten auf der Basis der chemischen Analogie abzuschätzen.

Aussagen über die kinetischen Konstanten von Radikalreaktionen^[16-18] sind häufig durch thermodynamische Betrachtungen zu gewinnen. Die kinetischen Konstanten von Reaktionen des gleichen Typs liegen sehr oft innerhalb enger Grenzen. Diese „Bandbreiten“ sind in Tabelle 1 für fünf Reaktionstypen zusammengestellt, die den weitaus größten Teil der Elementarreaktionen bei der Kohlenwasserstoffpyrolyse repräsentieren.

Tabelle 1. Reaktionstypen bei der Kohlenwasserstoffpyrolyse und Bandbreiten der kinetischen Parameter A [s^{-1} ; $l \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$] (präexponentieller Faktor) und E_a [$kJ \cdot mol^{-1}$] (Aktivierungsenergie); M, M': stabile Moleküle; R, R': Radikale.

Typ Nr.	Elementarreaktion	$lg_{10} A$	E_a
(1)	$M \rightarrow R + R'$	15-17	200-360
(2)	$M + R \rightarrow R' + M'$	7-11	30- 50
(3)	$R \rightarrow M + R'$	12-15	100-180
(4)	$R + R' \rightarrow M (+ M')$	7-11	0
(5)	$R \rightarrow R'$	10-12	50- 80

Für solche Abschätzungen ist es wichtig zu wissen, wie sensibel das Reaktionsmodell auf Veränderungen der Werte der einzelnen Konstanten reagiert. Aussagen darüber und über die Variabilität mit der Temperatur sind nur über begleitende Rechnungen zu erhalten (vgl. Abschnitt 5.2). Gelegentlich sind qualitative Aussagen über die Sensibilität von Konstanten möglich, z. B. der Aktivierungsenergie bei unimolekularen Initialschritten, doch ist es bei komplizierten Reaktionssystemen meist sehr schwierig vorherzusehen, welche Wirkungen ein Eingriff hervorruft. Bei manchen Elementarreaktionen läßt sich dagegen leicht abschätzen, daß Veränderungen der kinetischen Konstanten praktisch keinen Einfluß auf das Reaktionsmodell haben.

Große Unterschiede in den Sensibilitäten treten bei allen Differentialgleichungssystemen auf, deren Zeitkonstanten sich um Größenordnungen unterscheiden; solche Systeme nennt man „steif“. Zur numerischen Integration steifer Differentialgleichungssysteme sind die bekannten Runge-Kutta-Methoden^[2] nicht geeignet. Wegen des stark unterschiedlichen Zeitverhaltens der einzelnen Elementarreaktionen muß die Zeitschrittweite extrem klein gewählt werden, damit die „schnellen“ Veränderungen (meist am Beginn der Gesamtreaktion) noch richtig berechnet werden. Dies würde in

den großen Bereichen, in denen sich die Konzentration nur langsam ändert, zu unnötig langen Rechenzeiten führen.

Die Problematik der Lösung von steifen Differentialgleichungssystemen ist innerhalb der numerischen Mathematik ein wichtiges Forschungsgebiet. Moderne „steife Solver“, von denen es eine ganze Reihe gibt, haben als Kern immer eine effiziente Zeitschrittweitensteuerung – d. h. bei schnellen Änderungen werden kleine Schrittweiten verwendet, bei langsamen Änderungen dagegen große Schrittweiten^[19]. Ein weiterer wichtiger Punkt bei diesen „steifen Solvern“ ist der Algorithmus, der der numerischen Lösung eine genügende Stabilität gibt, d. h. verhindern muß, daß sich kleine Fehler bei der Rechnung aufschaukeln können.

Das von Chemikern sehr häufig verwendete Programm von Gear^[20] beruht auf einem „Multi-step predictor-corrector“-Algorithmus, der auch die Zeitschrittweite steuert. Das Programm ist sehr erfolgreich; bisher ist kein Fall bekannt, in dem es bei chemischen Problemen zu „falschen“ Lösungen geführt hätte.

Andere Verfahren zur Lösung von steifen Differentialgleichungssystemen sind eine implizite Runge-Kutta-Methode von Wanner^[21] und der semi-implizite Algorithmus von Deuffhard^[22], der mit erheblich weniger Rechenkapazität auskommen soll als das Gearsche Verfahren.

3.2. Die quasistationäre Näherung

Die wichtigste und auch am häufigsten angewendete Näherungsmethode zur Behandlung von Differentialgleichungssystemen in der chemischen Kinetik basiert auf der Annahme der Quasistationarität (QSSA). Dabei werden die rechten Seiten der Differentialgleichungen für die reaktiven Zwischenstufen, die naturgemäß positive und negative Terme haben, gleich Null gesetzt, womit diese Differentialgleichungen in algebraische Gleichungen transformiert werden. Ein Effekt dieser Näherung ist, daß das verbleibende reduzierte System von Differentialgleichungen (für Ausgangsstoffe und stabile Produkte) wesentlich weniger steif ist als das ursprüngliche System. Das kann dazu führen, daß das Differentialgleichungssystem analytisch lösbar wird. Ist dies nicht der Fall, kann dessen numerische Integration mit wesentlich einfacheren Methoden (Runge-Kutta) durchgeführt werden. Die QSSA bedeutet nicht, daß die Konzentration aller reaktionsfähigen Zwischenstufen während der Reaktion konstant gesetzt wird. Vielmehr ergibt die mathematische Behandlung nach der singulären Störungstheorie^[23–27], auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann, daß es im wesentlichen zwei Gruppen von Radikalen gibt^[28]: die Gruppe r_m , deren Konzentration im Verlauf der Reaktion etwa konstant bleibt, und die Gruppe r_n , deren Konzentration nach einer ähnlichen Funktion abfällt wie die der Ausgangsstoffe.

Die Quasistationarität, wie sie von Chemikern üblicherweise angewendet wird, vernachlässigt den zeitlichen Ablauf der Initialperiode der Reaktion, in der die Konzentrationen aller Radikale bis zu einem Grenzwert ansteigen, der dem „quasistationären“ Wert entspricht^[1]. Je kleiner die quasista-

tionären Konzentrationen sind, bei desto kleinerem Umsatz ist dieser Zustand im allgemeinen erreicht. Daher ist die QSSA bei niedrigeren Temperaturen und hohen Drücken besser erfüllt. Dann stellt sich aber die Frage, ob es eine Größe gibt, die ein quantitatives Maß für die Anwendbarkeit dieser Näherung ist. Man kann die Differentialgleichungen der Radikale so umformen, daß jedem dimensionslos gemachten Differentialquotienten eine dimensionslose Konstante ϵ_i beigeordnet ist, die aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den Anfangskonzentrationen der Reaktanden zusammengesetzt ist. Diese ϵ_i -Werte sind charakteristische Werte für die Anwendbarkeit der quasistationären Näherung. Die Theorie liefert zwar exakte Angaben zur Berechnung der ϵ_i -Werte, doch genügen in den meisten Fällen Abschätzungen, die leichter zugänglich sind.

Für die thermische Zersetzungsreaktion als Modell (z. B. Ethylbenzolpyrolyse; vgl. Tabelle 2) gilt für die Abschätzung der ϵ_i -Werte der beiden Gruppen von Radikalen r_m und r_n :

$$\epsilon_m = \frac{\text{Geschwindigkeitskonstante der Initialreaktion}}{(\text{Geschwindigkeitskonstante der Reaktion } (r_m + M)) \times M_0} \quad (3)$$

$$\epsilon_n = \frac{\text{Geschwindigkeitskonstante der Initialreaktion}}{\text{Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von } r_n} \quad (4)$$

wobei M_0 die Anfangskonzentration des Edukts M ist. Bei mehr als einer Initial- oder Folgereaktion muß die Summe der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen eingesetzt werden. Da im allgemeinen nur wenige Reaktionen an der Bildung und dem Verbrauch eines Radikals beteiligt sind, ist die Berechnung der ϵ_i -Werte leicht möglich, wenn man die entsprechenden kinetischen Konstanten kennt. Die so erhaltenen ϵ_m - und ϵ_n -Werte müssen noch mit einer Größe η_0 multipliziert werden, die berücksichtigt, welcher Anteil des Edukts M über die Initialreaktion zu den Endprodukten reagiert.

Das Produkt $\epsilon_i \cdot \eta_0$ ist nun letztlich ein quantitatives Maß für die Anwendbarkeit der QSSA^[28, 29]. Durch Vergleich von QSSA-Rechnungen mit „exakten“ Modellrechnungen läßt sich zeigen, daß QSSA für $\epsilon_i \cdot \eta_0 \leq 10^{-2}$ eine gute Näherung ist; Überschlagsrechnungen können noch bei $\epsilon_i \cdot \eta_0 \approx 10^{-1}$ vorgenommen werden. Aus theoretischen Untersuchungen geht ganz allgemein die Existenz dieser kritischen Werte hervor^[30]. Es bleibt die Frage, ob für praktische Zwecke die $\epsilon_i \cdot \eta_0$ -Werte aller an der Reaktion beteiligten Radikale berechnet werden müssen. Für das besprochene Reaktionsmodell gilt, daß zu den „wichtigen“ Radikalen nur solche zählen, die entweder aus den Edukten gebildet werden oder mit diesen reagieren. Es genügt im allgemeinen, die $\epsilon_i \cdot \eta_0$ -Werte für diese Radikale zu berücksichtigen.

Als Beispiel für die Anwendbarkeit der QSSA werden in Abbildung 1 die so erhaltenen Werte mit „exakten“ Werten für die Ethylbenzolpyrolyse verglichen. Dargestellt sind die Zeit-Umsatz-Kurven für das Edukt und drei „wichtige“ Radikale^[28]. Die größten $\epsilon_i \cdot \eta_0$ -Werte treten beim CH_3 -Radikal auf. Man sieht deutlich, daß die Abweichungen bei $\epsilon_i \cdot \eta_0 > 10^{-2}$ bereits erheblich sind und daß sie bei niedrigem Druck (rechte Reihe) größer sind als bei höherem.

[*] Durch geeignete Transformation der Zeit in den Reaktionsgleichungen können auch quantitative Ausdrücke der Initialperioden erhalten werden.

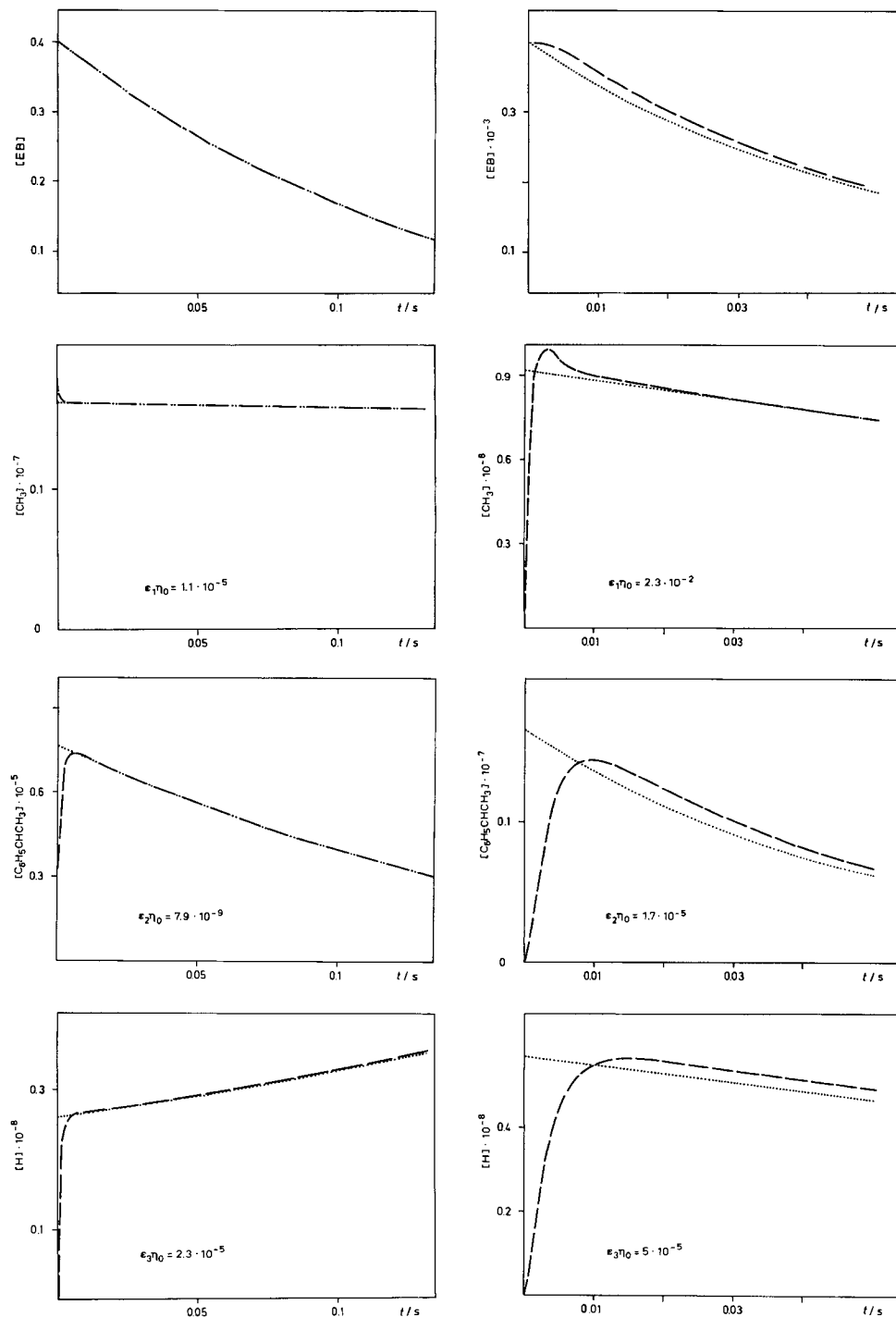


Abb. 1. Zeitliche Konzentrationsänderungen (Zeit-Umsatz-Kurven) von Ethylbenzol (EB) sowie Methyl-, α -Methylbenzyl- und Wasserstoffradikalen bei 950 K und 30 bar (linke Reihe) sowie 0.03 bar (rechte Reihe) nach QSSA (.....) und „exakten“ Berechnungen (—).

4. Anwendungen

4.1. Oxidation von Isobutan und Isopentan

Um moderne numerische Integrationsmethoden auf komplizierte homogene Gasphasenreaktionen anzuwenden, wurde die peroxid-initiierte Oxidation von Isobutan und Isopentan bei relativ niedrigen Temperaturen als Beispiel gewählt. Die Reaktionsmodelle enthielten 20 bzw. 32 Elementarreaktionen^[31]. Für beide Reaktionen wurde eine recht gute Übereinstimmung der Produktverteilung mit experimentellen

Werten gefunden. Außerdem ergaben die Rechnungen, daß die Konzentrationen einiger Radikale längere Zeit nahezu konstant blieben, d. h., daß ein stationärer Zustand bei den gegebenen Bedingungen realisiert war.

4.2. Pyrolyse von Alkanen

Eine grundlegende Arbeit von Allara und Edelson beschäftigt sich mit der thermischen Zersetzung von Propan, *n*-Butan und *n*-Pentan^[5]. Dabei werden Reaktionsmodelle verwendet, die nahezu alle möglichen – 293, 515 bzw. 586 – Ele-

mentarreaktionen enthalten; die Autoren hatten die Absicht, eher zu viele Elementarreaktionen zu berücksichtigen als eine wichtige zu vergessen. Die sehr umfangreichen Rechnungen konnten nur für die Propanpyrolyse an experimentellen Daten und da auch nur an der Methanbildung getestet werden. Dennoch ergaben die Berechnungen interessante Einblicke in das Reaktionsgeschehen, z. B. über die Anteile der einzelnen Reaktionswege am Umsatz, über den Konzentrationsverlauf ausgewählter Radikale während der Reaktion und über Änderungen des Reaktionsablaufs durch globale Variation der Reaktionskonstanten.

Froment et al.^[32] behandelten ein ähnliches Problem; sie stellten für die Pyrolyse mehrerer gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe ein Reaktionsschema von 133 Elementarreaktionen zusammen, das sie für allgemein anwendbar halten. Aus diesem Schema trafen sie für die jeweiligen Reaktionsmodelle eine Auswahl (zwischen 50 und 80 Elementarreaktionen) nach „trial and error“-Methoden. Diese Reaktionsmodelle wurden dann nach Gear mathematisch behandelt. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit experimentellen Daten aus einer Technikumsapparatur zeigte, daß die

Produktverteilungen der Crackreaktionen von Ethan, Propan, *n*-Butan und Isobutan sowie der entsprechenden Olefine gut simuliert werden konnten. Die Rechnungen ergaben die Verteilung der instabilen und stabilen Produkte sowie die Temperaturverteilung entlang des Strömungsreaktors. Untersuchungen der Pyrolysereaktionen an Mischungen der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe zeigten, daß die Addition der Reaktionsmodelle zu Resultaten führt, die die experimentellen Befunde gut wiedergeben. Dies ist zu erwarten, solange die Annahme zutrifft, daß die Elementarreaktionen einander nicht beeinflussen.

4.3. Pyrolyse von Ethylbenzol

Die thermische Zersetzung von Ethylbenzol wurde experimentell und rechnerisch eingehend untersucht^[33]. Zur Aufstellung des Reaktionsmodells (Tabelle 2) wurden die bei niedrigen Drücken (10^{-2} mbar) und 600–1400 K gebildeten (stabilen und instabilen) Spezies massenspektrometrisch bestimmt^[34]. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis; es sind nur solche Massen aufgenommen worden, deren Signalfächen mehr als

Tabelle 2. Reaktionsmodell der Ethylbenzolpyrolyse (Computerausdruck). a: Kinetische Parameter aus Analogiebetrachtungen abgeschätzt.

Reaktion Nr.	Elementarreaktion	$\lg_{10}A/E_a$	Lit.
(1)	$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2 + CH_3$	(15,3 / 305,4)	(16)
(2)	$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5 + C_2H_5$	(16,0 / 347,3)	a
(3)	$C_6H_5CH_2CH_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5CHCH_3$	(7,82/ 29,3)	(13)
(4)	$C_6H_5CH_2CH_3 + C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_6H_5CHCH_3$	(11,0 / 31,4)	a
(5)	$C_6H_5CH_2CH_3 + H \rightarrow H_2 + C_6H_5CHCH_3$	(10,5 / 21,0)	a
(6)	$C_6H_5CH_2CH_3 + H \rightarrow C_8H_{11}$	(11,0 / 46,0)	a
(7)	$C_6H_5CHCH_3 \rightarrow C_6H_5CHCH_2 + H$	(14,85/125,5)	(16)
(8)	$C_6H_5CHCH_3 \rightarrow C_2H_4 + C_6H_5$	(14,85/182,0)	a
(9)	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	(13,0 / 125,5)	(16)
(10)	$C_8H_{11} \rightarrow C_2H_4 + C_6H_7$	(13,0 / 105,0)	a
(11)	$C_6H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_4H_3$	(13,0 / 105,0)	a
(12)	$C_4H_3 \rightarrow C_4H_2 + H$	(13,0 / 105,0)	a
(13)	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	(10,34/ 0,0)	(16)
(14)	$H + C_6H_5CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_3$	(11,0 / 0,0)	a
(15)	$C_6H_5CH_2 + C_6H_5CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	(11,9 / 0,0)	a

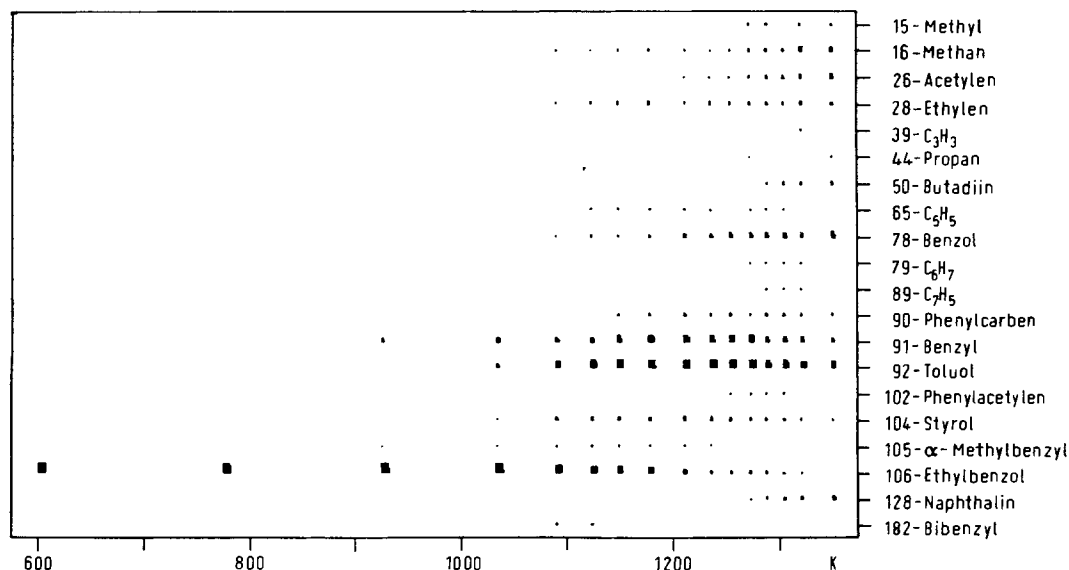


Abb. 2. Massenverteilung bei der Ethylbenzolpyrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur.

1.5% der Gesamtsignalfläche betragen. (Wegen der unterschiedlichen Ionisierbarkeiten der einzelnen Spezies ist diese Art der Auswahl jedoch nur ein halb-quantitatives Maß.) Bis 1100 K traten die folgenden Verbindungen auf (die eingeklammerte Zahl verweist auf die mögliche(n) Bildungsreaktion(en) in Tabelle 2): Methan (3), Ethylen (8–11), Benzol (4), Benzyl (1), Toluol (14), Styrol (7), α -Methylbenzyl (3–5) und Bibenzyl (15) sowie unzersetztes Edukt.

Mit dem aus diesen Befunden entwickelten Reaktionsmodell (Tabelle 2) wurden numerische Integrationen mit dem Gearschen Programm durchgeführt, die bei der geringen Zahl der Verbindungen noch wenig aufwendig sind. Die kinetischen Konstanten der Elementarreaktionen entstammen der Literatur; unbekannte Konstanten wurden über analoge Reaktionen abgeschätzt. Zum Vergleich mit den errechneten Ergebnissen dienten experimentelle Daten aus einer Laboratoriumsströmungsapparatur mit GC-Analytik^[33]. Aus Bilanzbetrachtungen ergab sich, daß Ethylen bereits bei relativ niedriger Temperatur auch durch Spaltung des aromatischen

Ringes entstehen muß. Dies wurde durch die Reaktionsfolge (6, 10, 11) berücksichtigt. Zu (6) analoge Reaktionen sind bekannt^[14, 15, 35]. Über das Styrol/Benzol-Verhältnis (Abb. 3) wurden die Konkurrenzreaktionen (7) und (8) und über das Ethylen/Styrol-Verhältnis (Abb. 4) die Konkurrenzreaktionen (5) und (6) abgeglichen. Mit diesem Reaktionsmodell waren die experimentellen Ergebnisse bis etwa 1150 K in gute Übereinstimmung zu bringen; bei höheren Temperaturen waren die Benzol- und Ethylenbildung gegenüber der Rechnung deutlich erhöht. Dies konnte nur durch die zusätzliche Initialreaktion (2) und die Folgereaktion (9) berücksichtigt werden. Damit ist das Reaktionsmodell für die Ethylbenzolpyrolyse letztlich auf 15 Elementarreaktionen angewachsen.

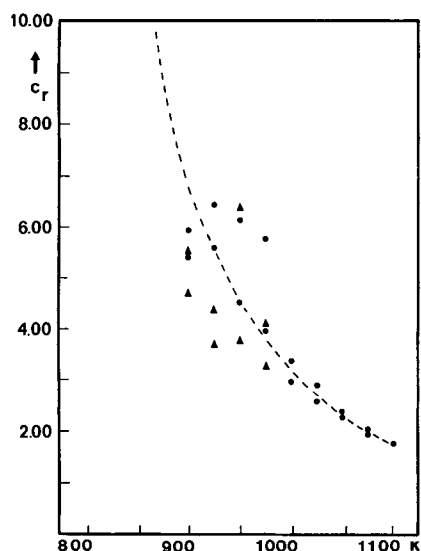


Abb. 3. Styrol/Benzol-Verhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur (▲● experimentelle Werte, ----- berechnete Kurve).

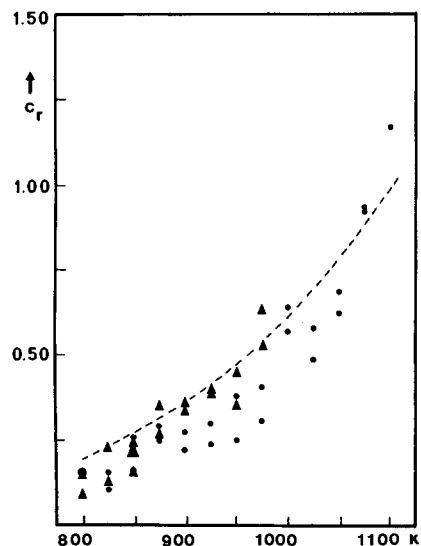


Abb. 4. Ethylen/Styrol-Verhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abb. 3).

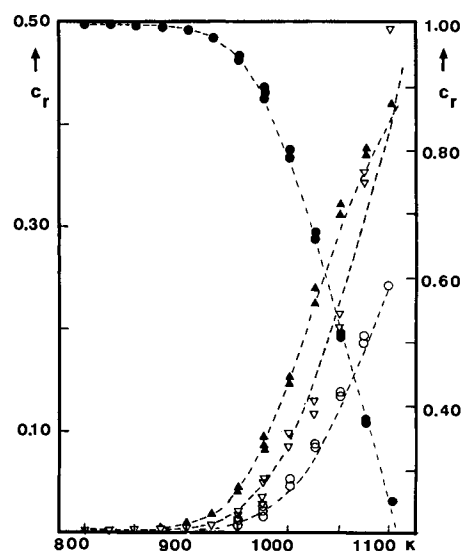


Abb. 5. Vergleich der relativen molaren Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur (● Ethylbenzol, ▲ Styrol, ▽ Ethylen, ○ Benzol, ----- berechnete Kurven).

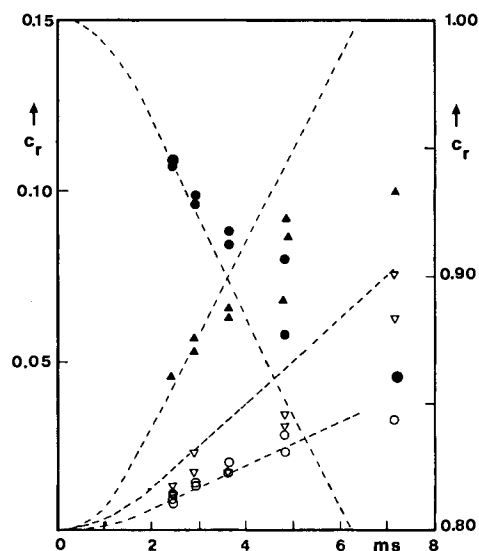


Abb. 6. Vergleich der relativen molaren Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit bei 950 K (siehe Abb. 5).

Wie Abbildung 5 zeigt, gibt das Modell das Reaktionsgeschehen bei kurzen Reaktionszeiten über den gesamten Temperaturbereich sehr gut wieder. Bei den Zeit-Umsatz-Kurven (Abb. 6) ist die Übereinstimmung nicht so gut. Wäh-

rend die Benzol- und Ethylenbildung gut simuliert werden, werden die berechneten Umsätze von Ethylbenzol und Styrol im Experiment nicht erreicht. Dies kann mit einer Folge-reaktion von Styrol erklärt werden, das sowohl direkt zerfallen als auch mit Radikalen reagieren kann. Da diese Umsetzungen offenbar der Reaktion mit Ethylbenzol sehr ähneln, sind die Rechnungen für Benzol und Ethylen noch zufriedenstellend.

4.4. Pyrolyse von *n*-Hexan

Die Pyrolyse von Hexan wurde intensiver erst in den letzten Jahren bearbeitet^[36-40]. Hexan ist eine Art Schlüsselsubstanz: Das Molekül ist bereits so groß, daß es als Modell für höhere Paraffine angesehen werden kann, die Produktverteilung bei der Pyrolyse ist aber noch überschaubar. Für die Beschreibung der Reaktion bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Umsätzen genügt ein Reaktionsmodell mit 38 Elementarreaktionen^[28] (Tabelle 3). Modellrechnungen erga-

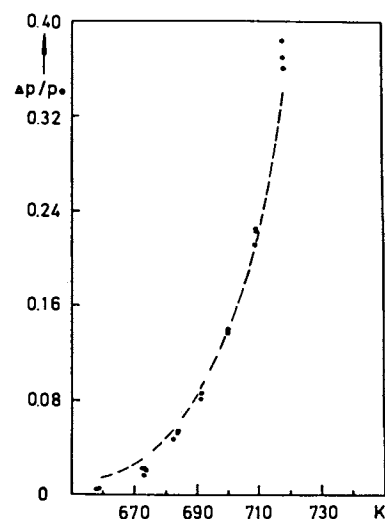


Abb. 7. Druckanstieg bei der *n*-Hexanpyrolyse (● experimentelle Werte, ----- berechnete Kurve).

Tabelle 3. Reaktionsmodell der *n*-Hexanpyrolyse (Computerausdruck). a: Kinetische Parameter aus Analogiebetrachtungen abgeschätzt.

Reaktion Nr.	Elementarreaktion	$\lg_{10} A/E_a$	Lit.
(1) C ₆ H ₁₄	→ CH ₃ + C ₅ H ₁₁	(17.2/353.4)	a
(2) C ₆ H ₁₄	→ C ₂ H ₅ + C ₄ H ₉	(16.6/343.3)	a
(3) C ₆ H ₁₄	→ C ₃ H ₇ + C ₃ H ₇	(16.0/340.8)	(41)
(4) C ₆ H ₁₄ + H	→ H ₂ + 1-C ₆ H ₁₃	(9.0/ 42.3)	a
(5) C ₆ H ₁₄ + H	→ H ₂ + 2-C ₆ H ₁₃	(10.3/ 39.4)	a
(6) C ₆ H ₁₄ + H	→ H ₂ + 3-C ₆ H ₁₃	(10.0/ 39.4)	a
(7) C ₆ H ₁₄ + CH ₃	→ CH ₄ + 1-C ₆ H ₁₃	(8.7/ 48.1)	(13)
(8) C ₆ H ₁₄ + CH ₃	→ CH ₄ + 2-C ₆ H ₁₃	(8.9/ 40.2)	(13)
(9) C ₆ H ₁₄ + CH ₃	→ CH ₄ + 3-C ₆ H ₁₃	(8.6/ 40.2)	(13)
(10) C ₆ H ₁₄ + C ₂ H ₅	→ C ₂ H ₆ + 1-C ₆ H ₁₃	(7.8/ 52.8)	a
(11) C ₆ H ₁₄ + C ₂ H ₅	→ C ₂ H ₆ + 2-C ₆ H ₁₃	(8.0/ 43.5)	a
(12) C ₆ H ₁₄ + C ₂ H ₅	→ C ₂ H ₆ + 3-C ₆ H ₁₃	(7.7/ 43.5)	a
(13) C ₆ H ₁₄ + C ₃ H ₇	→ C ₃ H ₈ + 1-C ₆ H ₁₃	(7.6/ 52.8)	a
(14) C ₆ H ₁₄ + C ₃ H ₇	→ C ₃ H ₈ + 2-C ₆ H ₁₃	(7.8/ 43.5)	a
(15) C ₆ H ₁₄ + C ₃ H ₇	→ C ₃ H ₈ + 3-C ₆ H ₁₃	(7.5/ 43.5)	a
(16) C ₂ H ₅	→ C ₂ H ₄ + H	(13.5/170.4)	(16)
(17) C ₃ H ₇	→ C ₃ H ₆ + H	(13.8/159.1)	(16)
(18) C ₃ H ₇	→ C ₂ H ₄ + CH ₃	(13.6/138.6)	(16)
(19) C ₄ H ₉	→ C ₃ H ₆ + CH ₃	(12.1/113.5)	(16)
(20) C ₄ H ₉	→ C ₂ H ₄ + C ₂ H ₅	(13.6/121.4)	(16)
(21) C ₅ H ₁₁	→ C ₃ H ₆ + C ₂ H ₅	(12.5/116.8)	(5)
(22) C ₅ H ₁₁	→ C ₂ H ₄ + C ₃ H ₇	(12.6/120.2)	(5)
(23) 1-C ₆ H ₁₃	→ C ₂ H ₄ + C ₄ H ₉	(12.6/120.2)	a
(24) 2-C ₆ H ₁₃	→ C ₃ H ₆ + C ₃ H ₇	(13.5/108.9)	(15)
(25) 3-C ₆ H ₁₃	→ C ₅ H ₁₀ + CH ₃	(12.6/120.2)	a
(26) 3-C ₆ H ₁₃	→ C ₄ H ₈ + C ₂ H ₅	(14.3/113.5)	a
(27) 1-C ₆ H ₁₃	→ 2-C ₆ H ₁₃	(11.0/ 57.4)	(5)
(28) 2-C ₆ H ₁₃	→ 1-C ₆ H ₁₃	(11.1/ 69.5)	(5)
(29) CH ₃ + CH ₃	→ C ₂ H ₆	(11.0/ 0.0)	a
(30) CH ₃ + C ₂ H ₅	→ C ₃ H ₈	(10.6/ 0.0)	a
(31) C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅	→ C ₄ H ₁₀	(10.6/ 0.0)	a
(32) H + H	→ H ₂	(10.6/ 0.0)	a
(33) C ₃ H ₇ + C ₃ H ₇	→ Teer	(10.6/ 0.0)	a
(34) C ₄ H ₉ + C ₄ H ₉	→ Teer	(10.6/ 0.0)	a
(35) C ₅ H ₁₁ + C ₅ H ₁₁	→ Teer	(10.6/ 0.0)	a
(36) 1-C ₆ H ₁₃ + 1-C ₆ H ₁₃	→ Teer	(10.6/ 0.0)	a
(37) 2-C ₆ H ₁₃ + 2-C ₆ H ₁₃	→ Teer	(10.6/ 0.0)	a
(38) 3-C ₆ H ₁₃ + 3-C ₆ H ₁₃	→ Teer	(10.6/ 0.0)	a

ben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, durch den Druckanstieg in einer statischen Apparatur gemessen, gut simuliert werden kann (Abb. 7). In Tabelle 4 sind die experimentellen und berechneten Produktverteilungen zusammengestellt; die

Übereinstimmung ist akzeptabel. Für höhere Umsätze, bei denen die Reaktionen der Produkte berücksichtigt werden müssen, ist das Reaktionsmodell auf etwa 100 Elementarreaktionen zu erweitern.

Tabelle 4. Vergleich der Produktverteilung [%] bei der *n*-Hexanpyrolyse; 700 K, 0.13 bar, 15% Umsatz.

Produkt	exp	ber.
H2	-	1.42
CH4	20.83	23.51
C2H4	22.18	23.53
C2H6	13.76	11.18
C3H6	26.64	26.78
C3H8	1.39	1.59
C4H8	12.95	11.45
C5H10	2.24	0.46

Besondere Bedeutung kommt den Zerfalls- und Isomerisierungsreaktionen der C_6H_{13} -Radikale zu (Reaktionen 23–28)^[42–48]. Die Rechnungen zeigen, daß das Konzentrationsverhältnis *n*-Hexyl:1-Methylpentyl für das Produktverhältnis Ethylen:Propen maßgebend ist, und daß die Isomerisierungsgeschwindigkeit *n*-Hexyl → 1-Methylpentyl im untersuchten Temperaturbereich deutlich größer ist als die Zerfallsgeschwindigkeit der Radikale. Aus diesem Grunde stellt sich das Gleichgewicht, welches sich weit auf der Seite von 1-Methylpentyl befindet, sehr schnell ein. Der wichtigste Zerfallsschritt ist demnach (24). Eine näherungsweise stöchiometrische Betrachtung der Zerfallsreaktionen unter Anwendung der β -Regel ergab, daß die Anteile der Zerfallsreaktionen (23–26) etwa 1:14:1.5:9 betragen. Auch daraus geht die Bedeutung von (24) hervor.

4.5. Oxidation von Kohlenmonoxid

Pilling und *Noyes* haben die Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff in Anwesenheit von Wasser eingehend bearbeitet, eine Reaktion, die in einem bestimmten *pT*-Bereich explosionsartig abläuft^[49,50]. Das Reaktionsmodell umfaßt 24 Elementarreaktionen, die vorwiegend nach chemischen Gesichtspunkten ausgesucht wurden, und deren kinetische Konstanten weitgehend aus der Literatur bekannt waren (Tabelle 5). In Bereichen, in denen die Reaktion ruhig

abläuft, wurden unter Berücksichtigung des Wärmetransports die Berechnungen für einen Strömungsreaktor im stationären Zustand durchgeführt. Berechnet wurden die Konzentrationen der Radikale, die Reaktionsgeschwindigkeiten der Elementarreaktionen und die Wärmebildungsgeschwindigkeit im Reaktor. Die Wärmeabfuhr durch die Reaktorwand in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Reaktorgeometrie wurde ermittelt und als Explosionsgrenze die Temperatur angenommen, bei der die im Reaktor entwickelte Wärme nicht mehr vollständig abgeführt werden kann. Die Rechnungen zeigen, daß die kritische Temperatur in besonderem Maße auch von Spuren von Wasser abhängt. Die Erhöhung des Wassergehaltes von 1 über 10 auf 100 ppm führt zur Erniedrigung der Explosionstemperatur jeweils um etwa 100°. Außerdem ergaben diese Rechnungen, daß das Wasser im wesentlichen über die Reaktionsketten (4) und (5) sowie (4), (12) und (18) Einfluß nimmt (Tabelle 5).

4.6. Reaktionen in der Atmosphäre

Mehrere Arbeiten beschäftigen sich mit photochemisch initiierten Reaktionen in der Atmosphäre^[29,58]. Dabei geht es um die Beeinflussung des Ozongehaltes im oberen Teil der Atmosphäre durch Stoffe, die an der Erdoberfläche emittiert werden, sowie um die Smogbildung, die vor allem am Beispiel des Los-Angeles-Smogs mit einem Modell von 92 Elementarreaktionen untersucht wurde^[29]. In beiden Fällen treten Probleme vor allem bei der Formulierung der Reaktionsmodelle auf. Soweit die Zeitabhängigkeit der Systeme berechnet wurde, stimmen die Resultate mit denen von Modelluntersuchungen gut überein. Die Rechnungen sind einigermaßen komplex, da die Bestrahlungsdichte stark schwankt und auch Diffusionsvorgänge und konvektive Transportvorgänge einzubeziehen sind, die sich schwer exakt darstellen lassen. Wenn auch bisher die Ergebnisse der Modellrechnungen den experimentellen Befund nur teilweise erklären können, sind doch wichtige Erkenntnisse über den

Tabelle 5. Reaktionsmodell der Kohlenmonoxid-Oxidation (Computerausdruck). a: Kinetische Parameter aus Analogiebetrachtungen abgeschätzt.

Reaktion Nr.	Elementarreaktion	$\lg_{10}A/E_a$	Lit.
(1)	CO + O2 → CO2 + O	(8.35 / 251.2)	(51)
(2)	CO + O + M → CO2 + M	(8.00 / 0.0)	(52)
(3)	H2O + O → 2OH	(10.76 / 75.4)	(53)
(4)	CO + OH → CO2 + H	(8.49 / 2.5)	(55)
(5)	O2 + H → OH + O	(11.35 / 70.3)	(54)
(6)	OH + O → O2 + H	(10.40 / 0.0)	(55)
(7)	H2O + H → H2 + OH	(10.92 / 84.2)	(53)
(8)	H2 + O → OH + H	(10.24 / 39.6)	(53)
(9)	H2 + OH → H2O + H	(10.36 / 21.8)	(55)
(10)	OH + OH → H2O + O	(9.76 / 3.8)	(53)
(11)	OH + H + M → H2O + M	(11.00 / 0.0)	(56)
(12)	O2 + H + M → HO2 + M	(9.51 / -4.2)	(54)
(13)	HO2 + OH → H2O + O2	(10.70 / 4.2)	(57)
(14)	HO2 + H → H2O + O	(10.70 / 4.2)	(57)
(15)	HO2 + H → H2 + O2	(10.40 / 2.9)	(57)
(16)	HO2 + H → 2OH	(11.40 / 8.0)	(57)
(17)	HO2 + O → O2 + OH	(10.70 / 4.2)	(57)
(18)	CO + HO2 → CO2 + OH	(8.00 / 41.9)	(57)
(19)	HO2 + HO2 → H2O2 + O2	(10.00 / 4.2)	(57)
(20)	H2O2 + OH → H2O + HO2	(10.00 / 7.5)	(54)
(21)	H2O2 + H → H2 + HO2	(10.37 / 38.5)	(54)
(22)	H2O2 + H → H2O + OH	(11.50 / 37.7)	(54)
(23)	H2O2 + O → HO2 + OH	(10.70 / 5.0)	a
(24)	H2O2 + M → 2OH + M	(14.07 / 190.5)	(54)

Beitrag einzelner Stoffe zur Smogbildung gewonnen worden, und es gibt keine Zweifel, daß diese Methode entscheidende Fortschritte zum Verständnis der chemischen Vorgänge in der Atmosphäre bringen wird.

5. Das inverse Problem

5.1. Ermittlung von kinetischen Konstanten

Neben der „Simulierung“ chemischer Reaktionen ist die Ermittlung von kinetischen Konstanten bestimmter Elementarreaktionen mit einem vorgegebenen Reaktionsmodell und experimentellen Daten eine wichtige Aufgabe; in der Mathematik wird eine solche Aufgabenstellung als das „inverse Problem“ bezeichnet. Gesucht wird nach dem Minimum der Summe der Abweichungsquadrate zwischen eventuell gewichteten Meßwerten und den für das Modell errechneten Werten in Abhängigkeit von den Parametern (W_i = Wichtungsfaktor):

$$\sum_1^n (x_{i,\text{exp}} - x_{i,\text{ber}})^2 \cdot W_i = F \left(\stackrel{!}{=} \text{Min} \right) \quad (5)$$

Dabei soll die Funktion F minimiert werden.

Die gängigsten mathematischen Verfahren zur Lösung solcher Optimierungsprobleme lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Direkte Suchmethoden: Bei diesen Methoden muß man die den experimentellen Punkten entsprechenden Punkte für das Modell berechnen. Dann wird, z. B. durch systematisches Absuchen der Parameterwerte auf einem höherdimensionalen Gitter, optimiert.

2. Abstiegsmethoden: Bei diesen Methoden benötigt man zusätzlich zur Funktion F noch deren Ableitungen nach den Parametern. Mit diesen versucht man, den schnellsten Abstieg in das Minimum zu finden.

Bremermann und *Milstein* haben eine Reihe von Methoden beider Gruppen getestet^[59]. Am effektivsten und am robustesten erwies sich ein direktes Suchverfahren mit Zufallsrichtungen. Dabei wird die Richtung, in die der Parametervektor verändert wird, mit einem Pseudozufallszahlengenerator ausgewählt und dazu mit einer speziellen Iterationsmethode der „beste“ Parametervektor bestimmt, von dem aus der nächste Richtungszufallsvektor konstruiert wird. Die Rechnung wird solange fortgesetzt, bis ein neuer Vektor zu keiner Verbesserung der Parameter mehr führt. Dieses Verfahren wurde auf Experimente des Calvinschen Photosynthese-Zyklus^[61] angewendet; das Reaktionsmodell umfaßte 22 Reaktionsschritte mit 18 Spezies. Für alle Reaktionsschritte wurden die Geschwindigkeitskonstanten errechnet. Das Modell mit den Konstanten gab die Konzentrationsverläufe aller 18 Spezies sehr gut wieder.

Häufig effektiver, jedoch auch aufwendiger ist die bewährte „trial and error“-Methode. Der „Verbesserungsschritt“ – d. h. das Auswählen eines neuen Parametersatzes – wird hierbei aus den bisherigen Ergebnissen „per Hand“ vorgenommen.

Da sowohl bei den automatischen Optimierungsverfahren als auch bei der „trial and error“-Methode der Rechenaufwand zur Berechnung der simulierten Punkte durch einen „steifen Solver“ sehr groß ist, ist eine Verbesserung an dieser

Stelle am effektivsten. Durch Annahme eines quasistationären Reaktionsverlaufs wird der Rechenaufwand erheblich verringert. Oft lassen sich zusätzlich Parameter oder Parameterzusammenhänge durch einfache lineare Regression bestimmen und darstellen. Es wundert daher nicht, daß fast alle Parameterbestimmungen bei komplexen Reaktionen mit der QSSA vorgenommen wurden.

Falls mit einem Reaktionsmodell durch derartigen Parameterabgleich das Minimum der Funktion F zwar erreicht, eine ausreichende Übereinstimmung von Experiment und Rechnung jedoch nicht erhalten wurde, so ist dies ein eindeutiger Hinweis, daß das Reaktionsmodell qualitativ ungenügend ist.

5.2. Sensitivitäten kinetischer Parameter

Findet man für einen Reaktionsmechanismus mit einer der Optimierungsmethoden einen Parametersatz, der die experimentellen Ergebnisse gut beschreibt, so hört man häufig den Einwand, daß mit so vielen Parametern jedes denkbare Meßverhalten gut zu beschreiben sei (sogar die Umrisse eines Elefanten!) und daß dieser Parametersatz selbst nach erheblichen Veränderungen die Messungen noch gut beschreiben könne. Der Einwand ist im Grundsatz falsch; dies wird am besten durch eine Fehlerbetrachtung der einzelnen Parameter gezeigt. Dazu berechnet man Sensitivitätsmatrizen, welche die Änderungen der Konzentrationen der einzelnen Spezies in Abhängigkeit von den Änderungen aller Parameter angeben. Die Sensitivitätsmatrizen sind von der Temperatur, von den Anfangsbedingungen und im Prinzip auch von der Zeit abhängig. Als Beispiel ist in Tabelle 6 eine Sensitivitätsmatrix der Hexanpyrolyse nach dem Reaktionsmodell der Tabelle 3 für 718 K und eine Anfangskonzentration von 0.0023 mol Hexan/l dargestellt. In den Spalten stehen die stabilen Verbindungen, in den Zeilen die Elementarreaktionen. Die Matrixelemente sind Maßzahlen, die angeben, um wieviel Prozent sich die Konzentration einer Spezies verändert, wenn die Reaktionskonstante der jeweiligen Elementarreaktion auf den doppelten Wert erhöht wird. (Streng genommen gelten diese Maßzahlen exakt nur für differentielle Veränderungen am System.) Negative Zahlen bedeuten, daß sich die Konzentration verringert. Die Matrix wurde unter der Annahme berechnet, daß die Reaktion quasistationär verläuft. Dadurch verringerte sich der Rechenaufwand wiederum erheblich. Ein direkter Vergleich ergab, daß unter den gewählten Bedingungen die QSSA-Werte besser als 1% mit den exakt berechneten Werten übereinstimmen.

Man kann an dieser Matrix ablesen, daß es Reaktionskonstanten gibt, die bei Veränderung ihrer Werte die Konzentrationen aller Produkte merkbar beeinflussen. Parameter, deren Veränderung sich nur wenig auswirkt, bezeichnet man als insensitive. Aus den jeweiligen Sensitivitätsmatrizen für mehrere experimentelle Parameter läßt sich dann eine Super-Matrix errechnen, die die Varianzen (Standardabweichungen) und Kovarianzen der Reaktionsparameter enthält^[60]. Diese Varianzen hängen von den experimentellen Bedingungen (Zahl der Messungen, Anfangswerte, Temperaturen etc.) und den Genauigkeiten der Meßwerte ab. Wenn also ein kinetischer Parameter mit höherer Genauigkeit bestimmt werden soll, muß man die experimentellen Bedingungen so wählen, daß seine Varianz besonders klein

wird. Man erreicht dies am besten durch die Wahl spezieller Anfangsbedingungen, z. B. den Zusatz von Reaktionspartnern, wodurch sich die Sensitivität der interessierenden Elementarreaktionen erhöht. Eine andere Möglichkeit ist die Wahl eines anderen Reaktionssystems, bei dem gerade diese Elementarreaktion a priori eine hohe Sensitivität hat.

verteilung etc. konzentrieren. Für solche Fragen ist das „inverse Problem“ im Zusammenhang mit Sensitivitätsbetrachtungen von großer Bedeutung. Die Anwendbarkeit der Methode wird verbessert, wenn es gelingt, auch heterogene Reaktionen zu behandeln. Hier sind den Elementarschritten Adsorptions- und Desorptions- sowie Diffusionsvorgänge

Tabelle 6. Sensitivitätsmatrix des Reaktionsmodells der *n*-Hexanpyrolyse in Tabelle 3 (Computerausdruck).

Produkt	C6H14	H2	CH4	C2H4	C2H6	C3H6	C3H8	C4H8	C4H10	C5H10	Teer
Reaktion											
1	18	18	18	18	17	18	18	18	35	18	35
2	24	23	23	24	24	23	24	23	47	23	47
3	9	9	9	9	9	9	9	9	18	9	18
4	0	0	0	0	-0	0	0	-0	-0	0	0
5	3	3	4	4	-1	4	4	-1	-1	4	8
6	-3	-3	-4	-4	1	-4	-4	1	1	-4	-8
7	6	6	9	9	-0	9	9	-0	-0	9	18
8	37	36	53	52	-0	53	53	-1	-1	53	107
9	-32	-31	-51	-50	12	-51	-51	12	23	-51	-102
10	9	6	10	10	7	10	10	6	-3	10	20
11	65	46	73	71	50	73	73	47	-22	73	145
12	9	-0	-0	-0	31	-0	-0	29	-0	-0	0
13	0	-0	-0	-0	0	0	8	-0	0	0	-0
14	2	-0	-0	-0	0	2	61	-0	0	3	-0
15	-2	-2	-4	-4	1	-3	27	1	1	-2	-8
16	4	34	4	6	-1	4	4	4	-1	4	8
17	0	66	-4	-4	1	5	-4	1	1	0	-9
18	1	-61	10	10	1	-3	-89	1	2	1	-179
19	0	0	0	0	-0	0	0	0	-0	0	0
20	-0	-0	-0	-0	0	-0	-0	-0	0	-0	-0
21	-0	-0	-0	-0	0	-0	-0	-0	0	-0	-0
22	0	0	0	0	-0	0	0	0	-0	0	0
23	-1	-1	-1	-0	0	-1	-1	-1	0	-1	-2
24	0	2	1	2	-0	3	3	0	-0	-97	5
25	0	-1	0	-2	0	-2	-2	0	0	98	-4
26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0
27	1	1	1	0	-0	1	1	1	-0	1	2
28	-1	-1	-1	-0	0	-1	-1	-1	0	-1	-2
29	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-5	-2	-5
30	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-12	-6	-12
31	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	19	-40	-80
32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-1	98
34	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0
35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0
37	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0
38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

6. Ausblick

Der Versuch, komplizierte Reaktionen in allen Einzelheiten aufzuklären, galt bis vor kurzem in der chemischen Kinetik als wenig sinnvoll, da es kaum Möglichkeiten gab, aus den Befunden quantitative Schlüsse zu ziehen. Heute ist die Situation fast umgekehrt. Die Methoden, auch relativ komplizierte chemische Systeme kinetisch zu behandeln, sind zu einem recht hohen Standard entwickelt worden und werden sicher in den nächsten Jahren weiter verbessert, so daß sie zusammen mit leichter verfügbarer Rechenkapazität allgemein angewendet werden können. Es wird dann im wesentlichen auf die Güte der Reaktionsmodelle selbst ankommen, und diese hängt weitgehend von der Genauigkeit der kinetischen Konstanten der betreffenden Elementarreaktionen ab. Die experimentelle Bestimmung kinetischer Konstanten wird an Bedeutung stark zunehmen.

Die Anwendung dieser Methoden wird sich sicher zunächst auf speziellere Fragen wie etwa nach dem Einfluß dritter Stoffe auf Reaktionsgeschwindigkeit oder Produkt-

hinzufügen. Dies muß jedoch nicht unbedingt bedeuten, daß die Reaktionsmodelle komplizierter werden; im Gegenteil: Bei katalytischen Vorgängen ist die Zahl der „wichtigen“ Elementarreaktionen vergleichsweise klein.

Wie skeptisch man auch diesen Methodiken, nicht zuletzt wegen des mathematischen Aufwands, gegenübersteht – sie ermöglichen einen tieferen Einblick in den Ablauf komplizierter Reaktionen sowie die schnelle und sichere Simulation der Einflüsse verschiedener Parameter auf das Reaktionsmodell. Dies ist ein erheblicher Fortschritt bei experimentellen kinetischen Untersuchungen.

Eingegangen am 31. Oktober 1979 [A 315]

- [1] M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. 85, 329 (1913).
- [2] E. Stiefel: Einführung in die numerische Mathematik. Teubner, Stuttgart 1970.
- [3] S. W. Benson: The Foundations of Chemical Kinetics. McGraw-Hill, New York 1960.
- [4] V. N. Kondratiev: Chemical Kinetics of Gas Reactions. Pergamon Press, Oxford 1964.

- [5] D. L. Allara, D. Edelson, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 479 (1975).
- [6] J. Wei, C. W. Kuo, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **8**, 114, 124 (1969).
- [7] Y. Ozawa, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **12**, 191 (1973).
- [8] S. V. Golikeri, D. Luss, *Chem. Eng. Sci.* **29**, 845 (1974).
- [9] S. M. Jacob, B. Gross, S. E. Voltz, V. W. Weekman, Jr., *AIChE J.* **22**, 701 (1976).
- [10] G. L. Pratt: *Gas Kinetics*. Wiley, London 1969.
- [11] M. R. Mulcahy: *Gas Kinetics*. Nelson, London 1973.
- [12] L. H. Bamford, C. F. H. Tipper: *Comprehensive Chemical Kinetics*. Vol. 1. Elsevier, Amsterdam 1969.
- [13] J. A. Kerr, M. J. Parsonage: *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radicals*. Butterworth, London 1976.
- [14] J. A. Kerr, M. J. Parsonage: *Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes, and Aromatic Compounds*. Butterworth, London 1972.
- [15] V. N. Kondratiev: *Rate Constants of Gas Phase Reactions*. NSRDS-NBS, Washington 1972.
- [16] S. W. Benson, H. E. O'Neal: *Kinetic Data on Gas Phase Monomolecular Reactions*. NSRDS-NBS 21, Washington 1970.
- [17] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York 1976.
- [18] S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* **1**, 359 (1975).
- [19] Y. N. I. Chan, I. Birnbaum, L. Lapidus, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **17**, 133 (1978).
- [20] W. C. Gear: *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice-Hall, New York 1972.
- [21] B. A. Gottwald: *Preprints Discussion Meeting: Kinetics of Physicochemical Oscillations*. Aachen 1979.
- [22] P. Deufhard, persönliche Mitteilung.
- [23] R. E. O'Malley: *Introduction to Singular Perturbation Theory*. Academic Press, New York 1974.
- [24] A. H. Nayfeh: *Perturbation Methods*. Wiley, New York 1973.
- [25] C. di Prima Richard: *Modern Modeling of Continuum Phenomena*. Vol. 16. American Mathematical Society, Providence, Rhode Island 1977.
- [26] W. Schneider: *Mathematische Methoden der Störungsmechanik*. Vieweg, Braunschweig 1978.
- [27] C. E. Pearson: *Handbook of Applied Mathematics*. Van Nostrand Reinhold, New York 1974, Kap. 14.
- [28] K. H. Ebert, H. J. Ederer, G. Isbarn, *Preprint Nr. 31, SFB 123*. Universität Heidelberg 1979.
- [29] E. Hesstvedt, Ö. Hov, I. S. A. Isaksen, *Int. J. Chem. Kinet.* **10**, 971 (1978).
- [30] F. C. Hoppenstedt, persönliche Mitteilung.
- [31] D. L. Allara, D. Edelson, K. C. Irwin, *Int. J. Chem. Kinet.* **4**, 345 (1972).
- [32] K. M. Sundaram, G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **17**, 174 (1978).
- [33] K. H. Ebert, H. J. Ederer, P. S. Schmidt, *ACS Symp. Ser.* **65**, 313 (1978).
- [34] H. J. Ederer, *Dissertation*. Universität Heidelberg 1975.
- [35] K. Hoyeremann, A. W. Preuss, H. Gg. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 156 (1975).
- [36] F. E. Frey, H. J. Hepp, *Ind. Eng. Chem.* **25**, 441 (1933).
- [37] J. Chrysochoos, W. A. Bryce, *Can. J. Chem.* **43**, 2092 (1965).
- [38] L. Szepešy, V. Illes, K. Welther, J. Simon, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **78**, 341 (1973).
- [39] V. Illes, K. Welther, I. Pleszkats, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **78**, 357 (1973).
- [40] V. Illes, I. Pleszkats, L. Szepešy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **79**, 259 (1973).
- [41] W. Tsang, *J. Phys. Chem.* **76**, 143 (1972).
- [42] A. Kossiakoff, F. O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 590 (1943).
- [43] A. S. Gordon, J. R. McNesby, *J. Chem. Phys.* **31**, 853 (1959).
- [44] M. J. Pearson, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **42**, 1624 (1965).
- [45] F. Doue, G. Guiochon, *J. Phys. Chem.* **73**, 2804 (1969).
- [46] D. C. Tardy, B. S. Rabinovitch, C. W. Larson, *J. Chem. Phys.* **45**, 1163 (1966).
- [47] V. M. Rybin, Yu. P. Yampolskii, *Petr. Chem. USSR* **16**, 167 (1976).
- [48] D. A. Leathard, J. H. Purnell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **21**, 197 (1970).
- [49] M. J. Pilling, R. M. Noyes, *Int. J. Chem. Kinet.* **11**, 821 (1979).
- [50] D. Edelson, *Int. J. Chem. Kinet.* **11**, 687 (1979).
- [51] C. H. Yang, A. L. Berlad, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **70**, 1661 (1974).
- [52] D. L. Baulch, D. D. Drysdale, A. C. Lloyd: *High Temperature Reaction Rate Data*. No. 1. Leeds University 1968.
- [53] D. L. Baulch, D. D. Drysdale, A. C. Lloyd: *High Temperature Reaction Rate Data*. No. 2. Leeds University 1968.
- [54] D. L. Baulch, D. D. Drysdale, A. C. Lloyd: *High Temperature Reaction Rate Data*. No. 3. Leeds University 1969.
- [55] W. E. Wilson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 535 (1972).
- [56] W. A. Trush, *Prog. React. Kinet.* **3**, 63 (1972).
- [57] A. C. Lloyd, *Int. J. Chem. Kinet.* **6**, 169 (1974).
- [58] S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* **1** (1975).
- [59] J. Milstein, H. J. Bremermann, *J. Math. Biol.* **7**, 99 (1979).
- [60] J. Milstein, *J. Appl. Math.* **35**, 479 (1978).
- [61] J. A. Bassham, M. Calvin: *The Path of Carbon in Photosynthesis*. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1957.