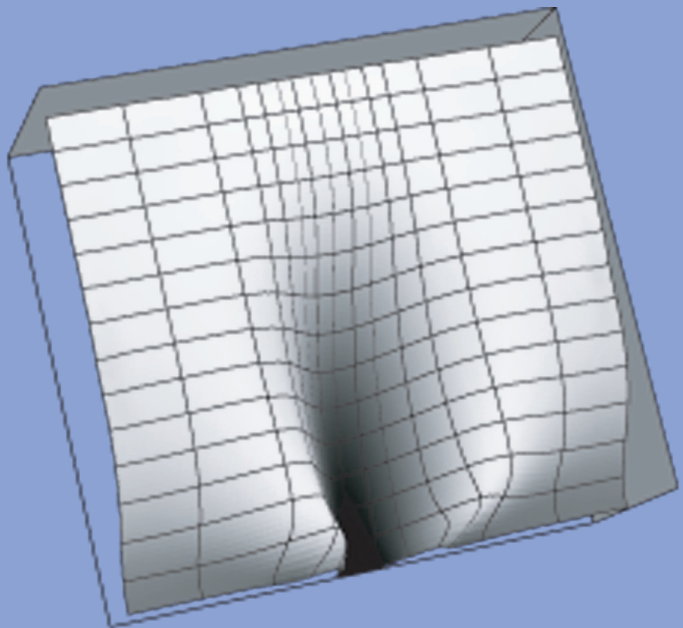


Astrid Schön

**Modellierung von turbulenten  
Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-  
Diffusionsflammen und deren  
Beeinflussung durch reaktions-  
technische Parameter**





Astrid Schön

**Modellierung von turbulenten Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Diffusionsflammen und deren Beeinflussung durch reaktionstechnische Parameter**



# **Modellierung von turbulenten Kohlenwasserstoff-Sauerstoff- Diffusionsflammen und deren Beeinflussung durch reaktions- technische Parameter**

von  
Astrid Schön



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)  
Fakultät für Chemie & Biowissenschaften, 2005

## **Impressum**

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2006  
Print on Demand

ISBN 3-86644-022-7







Modellierung von turbulenten  
Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Diffusionsflammen und deren  
Beeinflussung durch reaktionstechnische Parameter

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der  
Universität Karlsruhe (TH)  
vorgelegte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemikerin

Astrid Schön

aus Landau.

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn

Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2005

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH) unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn.

Für die Bereitstellung der verschiedenen Themen und die mir gewährten Freiräume danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Nadia Sebbar für die entspannenden, lustigen und nahrhaften Stunden in der Mensa. Vielen Dank an Beate Jungfleisch für die Unterstützung, die interessanten Anregungen und das unermüdliche Korrekturlesen.

Herzlichen Dank an meinen Mann Thomas, Dankeschön an Lilith,  
Großen Dank an meine Eltern.

## Zusammenfassung

Verbrennungsreaktionen spielen im alltäglichen Leben und in der chemischen Industrie eine große Rolle. Wichtige Ziele bei Verbrennungsprozessen stellen die genaue Vorhersagbarkeit der strömungsmechanischen Wärme- und Stofftransportvorgänge und eine detaillierte Beschreibung des reaktiven Stoffumsatzes dar.

In der vorliegenden Arbeit wird die numerische Simulation verwendet um technische Verbrennungssysteme zu untersuchen. Es werden dabei verschiedene Systeme, die auf unterschiedlichen Reaktoren und Brennergeometrien basieren, simuliert. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit Daten aus Experimenten verglichen. Zunächst werden einfache laminare Systeme untersucht, danach erfolgt die Modellierung von turbulenten, reaktiven Strömungen. Dabei wird u.a. ein turbulentes Brennersystem numerisch simuliert, bei dem das Impulsstromverhältnis zwischen Brennstoffstrom und dem coaxialen Oxidansstroms als reaktionstechnischer Parameter variiert wird. Das Impulsstromverhältnis ist dabei ein Maß für die Durchmischung der Ströme. Es werden dabei sowohl die Bildung und Oxidation von Ethin, als auch von Ruß, untersucht und verfolgt. Die Modellierung der chemischen Reaktionen bei den komplexen Reaktor-geometrien erfolgt hauptsächlich mit dem Flamelet-Ansatz. Hierbei wird ein detaillierter Reaktionsmechanismus verwendet. Der allen Simulationen zugrundeliegende Reaktionsmechanismus wurde von Appel, Bockhorn und Frenklach entwickelt. Der Mechanismus, der bisher hinreichend und zufriedenstellend an laminaren Vormisch- und Gegenstromflammen getestet wurde, wird in der vorliegenden Arbeit auch für die turbulenten Flammensysteme eingesetzt. Zusätzlich wird die Bildung und Oxidation von Ruß mithilfe detaillierter Mechanismen berechnet. Als Turbulenzmodell wird das  $k$ - $\epsilon$ -Modell nach Launder und Spalding verwendet.

Es wird gezeigt, dass der verwendete Gasphasen-Mechanismus durchweg einsetzbar ist, und dass auch die Rußbildung und -oxidation hinreichend beschrieben wird. Die Beeinflussung der Produktverteilung, hier speziell an Ethin, in turbulenten, brennstoffreichen Diffusionsflammen konnte qualitativ aufgezeigt werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation und Problemstellung . . . . .	1
1.2	Aufgabenstellung und Zielsetzung . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Phänomene in Flammen</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Die mathematische Beschreibung</b>	<b>9</b>
3.1	Bilanzgleichungen für den allgemeinen Fall . . . . .	10
3.1.1	Erhaltung der Gesamtmasse . . . . .	11
3.1.2	Impulserhaltung . . . . .	11
3.1.3	Energieerhaltung . . . . .	12
3.1.4	Speziesmassenerhaltung . . . . .	12
3.1.5	Erhaltung eines passiven Skalars . . . . .	13
3.2	Bilanzgleichungen für den turbulenten Fall . . . . .	14
3.2.1	Favre-gemittelte Erhaltungsgleichungen . . . . .	16
3.2.2	Schließungsansätze . . . . .	18
3.2.3	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen . . . . .	20
3.3	Chemische Reaktionskinetik . . . . .	21
3.3.1	Beschreibung des Gasphasenmechanismus . . . . .	23
3.3.2	Rußbildung und Rußoxidation . . . . .	24
3.3.3	Die Momentenmethode . . . . .	25
3.4	Chemische Reaktionen in Strömungen . . . . .	27
3.4.1	Beispiele für Modelle zur Beschreibung chemischer Reaktionen	27
3.4.2	Das Flamelet-Modell . . . . .	30
3.4.2.1	Mathematische Beschreibung des Flamelet-Modells .	31
3.4.2.2	Die skalare Dissipationsrate . . . . .	33
3.4.2.3	Beschreibung des iterativen Lösungsprozesses . . . .	36
3.4.2.4	Mittelung der Variablen aus den Flamelet-Tabellen .	36

3.4.2.5	'Presumed'-PDF für die skalare Dissipationsrate . . .	37
3.4.2.6	'Presumed'-PDF für den Mischungsbruch . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Beschreibung der Simulationsprogramme</b>	<b>43</b>
4.1	Eindimensionales Modell des Strömungsrohres . . . . .	43
4.1.1	Simulationsprogramm SOFOKLES . . . . .	44
4.2	Zweidimensionales Modell eines Strömungsfeldes . . . . .	44
4.2.1	Simulationsprogramm ComChem2D . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Simulationen reagierender Strömungen</b>	<b>47</b>
5.1	Simulation einer laminaren Vormischflamme . . . . .	48
5.2	Simulation einer laminaren Gegenstromflamme . . . . .	49
5.3	Simulation einer turbulenten Ethin-Luft-Diffusionsflamme . . . . .	53
5.4	Simulation turbulenter Methan-Sauerstoff-Diffusionsflammen . . . . .	56
5.4.1	Isotherme Methan-Sauerstoff-Strahlen . . . . .	56
5.4.2	Reaktionsführung mit Verbrennung . . . . .	62
5.5	Einflüsse reaktionstechnischer Parameter auf die Ethinbildung . . . . .	68
5.5.1	Versuchsreihe I: Variation der Rohrdüsenabmessung . . . . .	69
5.5.1.1	Versuchsreihe Ia: Variation des Impulsstromverhältnisses und der Re-Zahl . . . . .	69
5.5.1.2	Versuchsreihe Ib: Variation des Impulsverhältnisses bei $Re \sim 12000$ . . . . .	78
5.5.2	Versuchsreihe II: Variation des Gesamtdurchsatzes . . . . .	81
5.5.3	Versuchsreihe III: Variation des axialen Brennerabstandes . . . . .	84
5.5.4	Die Ausbeute von Ethin in den Versuchsreihen I, II und III . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>93</b>
<b>B</b>	<b>Mechanismus der Gasphasenreaktionen</b>	<b>97</b>
<b>C</b>	<b>Erhaltungsgleichungen</b>	<b>115</b>
<b>D</b>	<b>Radiale Konzentrationsprofile, Versuch VIIa</b>	<b>119</b>
<b>E</b>	<b>Parameter der turbulenten Methan-Sauerstoffflammen</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation und Problemstellung

Heute wird der Weltprimärenergiebedarf zu 95% durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und Holz gedeckt. Deutschland verfügt über nur sehr geringe Vorräte an Erdöl und Erdgas, wohingegen die Kohlevorräte mit 7.200 EJ, wovon 1.000 als sicher gewinnbar gelten, relativ groß sind [1, 2]. Um den Energiebedarf der Menschheit langfristig zu decken, müssen rationelle Energienutzung, Energiesparmaßnahmen und v.a. die Nutzung regenerativer Energiequellen forciert werden. Zur Durchsetzung solcher Maßnahmen, ist es notwendig, grundlegende Erkenntnisse über die Verbrennung mit ihren chemischen und physikalischen Prozessen zu erlangen.

Als Verbrennung bezeichnet man umgangssprachlich eine chemische Reaktion, bei der sich eine chemische Verbindung schnell, unter Emission von Licht und unter Wärmefreisetzung, mit Sauerstoff verbindet. So kann Kohlenstoff mit Luftsauerstoff vollständig zu Kohlendioxid und Wasser verbrennen. In technischen Verbrennungssystemen entstehen neben dem eigentlichen Verbrennungsprodukt auch Schadstoffe. Ihre Menge hängt für einige Schadstoffe (Schwefeldioxid, Halogenwasserstoffe, Staub, Ruß) vom eingesetzten Brennstoff, für die übrigen (Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Ruß) überwiegend von der benutzten Verbrennungstechnik ab. So entstehen Stickoxide erst bei Verbrennungstemperaturen oberhalb 900 °C, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe bei Sauerstoffmangel und niedrigen Verbrennungstemperaturen.

Neben der Energieumwandlung wird die Verbrennung zur Entsorgung von Abfällen [3] eingesetzt. Desweiteren wird die bei der Verbrennung entstehende Wärme als Prozesswärme für andere chemische Umsetzungen genutzt. Verbrennungsprozesse werden

ebenso für chemische Synthesen verwendet. Beispielsweise wird bei der partiellen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen großtechnisch Ethin gewonnen. Ethin ist ein bedeutsames Ausgangsprodukt der chemischen Industrie.

Wichtige Ziele bei Verbrennungsprozessen stellen die genaue Vorhersagbarkeit der strömungsmechanischen Wärme- und Stofftransportvorgänge und eine detaillierte Beschreibung des reaktiven Stoffumsatzes dar. Hierfür wird in jüngster Zeit verstärkt die numerische Simulation von Verbrennungssystemen eingesetzt. Sie stellt eine relativ einfache und kostengünstige Möglichkeit dar, Brenner und Brennraumgeometrie zu variieren und damit schon im Vorfeld den Einfluss konstruktiver Maßnahmen zu untersuchen. Auch die direkte Einsicht in Detailvorgänge, wie beispielsweise die Turbulenzstruktur oder turbulente Fluktuation von Einflussgrößen des Bildungsprozesses und auch die physiko-chemischen Prozesse, ist möglich. Mit der Simulation ist hiermit ein Instrument gegeben, die Optimierung von technischen Verbrennungssystemen schon in der Auslegungsphase des Verfahrens schnell und kostengünstig zu realisieren, sofern adäquate Modelle für die Beschreibung vorliegen. Die Anwendung und kritische Diskussion solcher Modelle stellt daher den Hauptschwerpunkt der Untersuchungen dar. Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Anwendung von Modellen zur detaillierten Beschreibung der chemischen Reaktionen in turbulenten Flammen.



## 1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Es werden verschiedene Systeme, die auf unterschiedlichen Reaktoren und Brennergeometrien basieren, simuliert. Die so erhaltenen Ergebnisse werden mit Daten aus Experimenten verglichen. Damit sollen die in dieser Arbeit vorgestellten Modelle getestet und validiert werden. Zunächst werden die Modelle an einfachen laminaren Systemen untersucht. Weiterhin wurde die Anwendung auf Strömungsgeometrien ausgedehnt, die Konzentrationsgradienten in mehrere Raumrichtungen aufweisen und somit eine zwei- oder dreidimensionale Behandlung des Problems benötigen. Im nächsten Schritt werden turbulente reaktive Strömungen berechnet und analysiert.

Die Modellierung der chemischen Reaktionen bei den komplexen Reaktorgeometrien erfolgt hauptsächlich mit dem Flamelet-Ansatz. Hierbei wird ein detaillierter Reaktionsmechanismus verwendet. Der allen Simulationen zugrundeliegende Reaktionsmechanismus wurde von Appel, Bockhorn und Frenklach entwickelt. Der Mechanismus, der bisher hinreichend und zufriedenstellend an laminaren Vormisch- und Gegenstromflammen getestet wurde [28], soll in der vorliegenden Arbeit auch an turbulenten Flammensystemen validiert werden. Zusätzlich wird die Bildung und Oxidation von Ruß mithilfe detaillierter Mechanismen berechnet. Es soll gezeigt werden, dass der verwendete Gasphasen-Mechanismus durchweg einsetzbar ist, und dass auch die Rußbildung und -oxidation hinreichend beschrieben wird. Als Turbulenzmodell wird das  $k$ - $\epsilon$ -Modell nach Launder und Spalding verwendet.

Im Hauptteil der Arbeit wird ein turbulentes Brennersystem numerisch simuliert, bei dem das Impulsstromverhältnis zwischen Brennstoffstrom und dem coaxialen Oxidansstroms als reaktionstechnischer Parameter variiert wird. Das Impulsstromverhältnis ist dabei ein Maß für die Durchmischung der Ströme. Es werden dabei sowohl die Bildung und Oxidation von Ethin, als auch von Ruß, untersucht und verfolgt.

Große Teile der Arbeit bestanden im Einbetten der Modelle in vorhandene Programmsoftware, Programmierung und Anpassung auf entsprechende Randbedingungen und die Bereitstellung der notwendigen Bearbeitungswerkzeuge.



# Kapitel 2

## Phänomene in Flammen

In dem folgenden Kapitel wird ein phänomenologischer Überblick über verschiedene wichtige Flammentypen und deren mathematische und chemische Beschreibung gegeben.

### Erscheinungsbilder von Flammen

Das einfachste System einer Flamme ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Sie zeigt eine vorgemischte, laminare Flamme. Bei diesem Flammentyp strömt der Brennstoff,

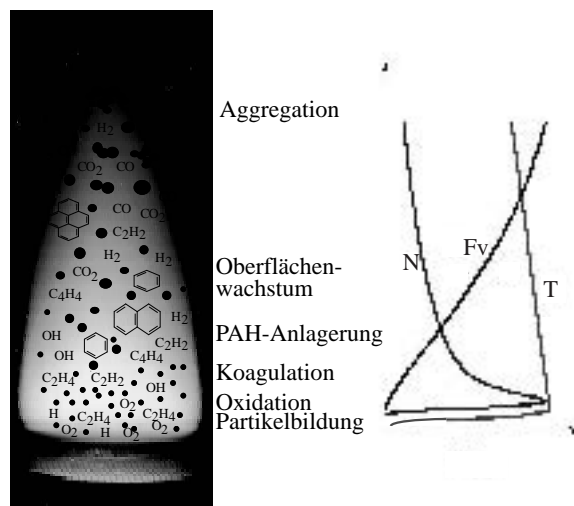


Abbildung 2.1: Modell einer vorgemischten Flamme

vollkommen durchmischt mit dem Oxidator, durch eine Brennerplatte in den Brennraum. Die Gase werden dort aufgeheizt, wobei die ersten radikalbildenden Reaktionen

einsetzen. In der Hauptreaktionszone, die sich in geringem Abstand zur Brenneroberfläche befindet, wird der Brennstoff zu den Hauptprodukten umgesetzt. In diesem Bereich ist die Temperatur am höchsten. Die chemische Reaktion führt dazu, dass in der Reaktionszone ein schneller Übergang von unverbrannt zu verbrannt stattfindet. Handelt es sich um eine rußende Flamme, fällt die Temperatur aufgrund von Strahlung in der Abgaszone der Flamme ab. In Abbildung 2.1 sind die charakteristischen Verläufe des Rußvolumenbruchs, der Teilchenzahldichte und der Temperatur in der laminaren vorgemischten Flamme gezeigt. Außerdem ist die örtliche Verteilung der dominierenden Prozesse der Rußbildung dargestellt.

Der nächste komplexere Flammentyp, nämlich eine laminare Diffusionsflamme, wird in Bild 2.2 gezeigt. Dabei handelt es sich um die jedem vertraute Kerzenflamme. Die Ausgangsstoffe Wachs und Luftsauerstoff werden unter Emission von Licht überwiegend zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und Wasser umgesetzt.

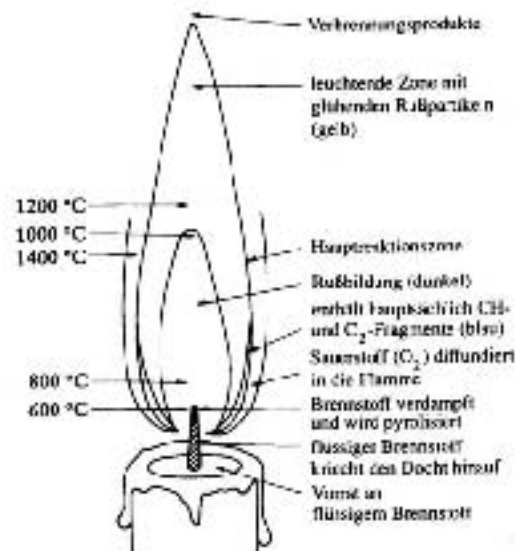


Abbildung 2.2: Aufbau einer laminaren Kerzenflamme [5]

Das System ist, ähnlich einer Zwiebel, schalenförmig aufgebaut. Die einzelnen Bereiche durchdringen sich kaum und die Reaktionszone selbst ist dünn. Im Idealfall gibt es keine Fluktuationen (das Licht der Kerze flackert nicht) in der Produktbildung und die Reaktion verläuft leise ohne beispielsweise Zischen und Röhren und der Brennstoff wird vollständig zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und Wasser umgesetzt. Eine ideale nicht-vorgemischte Flamme beinhaltet sehr (im Idealfall unendlich) schnelle chemische Reaktionen, die schnell in den zu dem jeweiligen Mischungsbruch gehörenden Zustand führen. Die

chemischen Reaktionen sind dabei schneller gegenüber dem Transport von Wärme und Stoff.

Bei turbulenter Strömung existiert keine stationäre Reaktionsfront mehr. Die turbulenten Schwankungen in der Strömung führen zur Auffaltung der Isoflächen des Mischungsbruchs (siehe Bild 2.3).



Abbildung 2.3: Übereinandergelagerte Momentaufnahmen einer Reaktionszone [6] für  $Re > Re_{kr}$

Bei hinreichend geringer Turbulenz bilden sich lokal gekrümmte und gestreckte laminare Vormischflammenfronten aus, so dass die Beschreibung der turbulenten Flamme oft als Ensemble von vielen laminaren Vormischflämmchen (engl.: Flamelets) erfolgen kann. Dieses Flamelet-Konzept wird in Abschnitt 3.4.2 genauer behandelt. Würde die Strömungsgeschwindigkeit noch mehr erhöht, würden die Reaktionsfronten aufreißen und die Reaktion fände in einzelnen Turbulenzballen statt. Wird dann noch mehr turbulente Energie in das System getragen, ergibt sich eine homogene Mischung der Edukte, entsprechend dem idealen, homogenen Reaktor in der Reaktionstechnik.

Der gesamte Verbrennungsprozess setzt sich aus einer Vielzahl verschiedener Prozesse wie Strömung, chemische Reaktionen und molekularem Transport (beispielsweise Diffusion, Reibung) zusammen. Betrachtet man die chemisch reagierende Strömung, so wird diese zu jeder Zeit und an jedem Ort durch Eigenschaften wie Druck, Dichte, Temperatur, Geschwindigkeit der Strömung und Zusammensetzung der Mischung beschrieben. Diese Größen können sich in Abhängigkeit sowohl der Zeit als auch vom Ort ändern. Einige Größen haben die Eigenschaft, dass sie unabhängig von den stattfindenden Prozessen weder gebildet noch verbraucht werden können. Hierzu gehören die Energie, die gesamte Masse und der Impuls. Eine Bilanz über alle Prozesse, die diese Erhaltungsgrößen ändern, führt zu den Erhaltungsgleichungen, die die chemisch reagierende Strömung beschreiben. Diese werden im nächsten Kapitel erläutert.



# Kapitel 3

## Die mathematische Beschreibung

In diesem Kapitel werden die Grundgleichungen zur mathematischen Behandlung der physikalisch-chemischen Abläufe in reagierenden Strömungen beschrieben und formuliert. Die Umsetzung der physikalischen Gesetze in den mathematischen Formalismus folgt einem einfachen Rezept: Es gelten die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie. Man betrachtet ein beliebig geformtes konstantes Kontrollvolumen  $V$ .

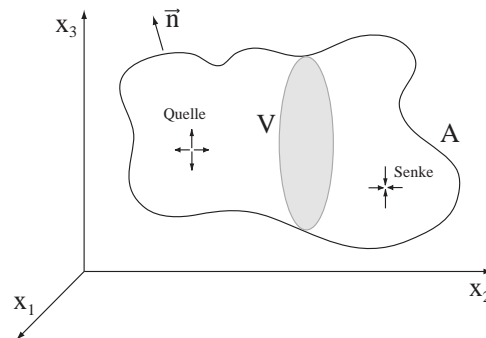


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Kontrollvolumens  $V$ ,  $n$  = Einheitsvektor normal zur Oberfläche  $A$

Die Transportgleichungen ergeben sich, indem man Bilanzen der physikalischen Größen über ein Kontrollvolumen [7, 8] aufstellt. Eine extensive Größe  $F(t)$  lässt sich aus der zugehörigen Dichte  $f(\vec{x}, t) = dF/dV$  ( $t$ =Zeit,  $\vec{x}$ =Ortsvektor) berechnen [9, 10]:

$$F(t) = \int_V f(\vec{x}, t) dV. \quad (3.1)$$

Für die gesamte zeitliche Änderung der jeweils betrachteten Größe  $F$  lässt sich ermitteln:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_V \frac{\partial f}{\partial t} dV. \quad (3.2)$$

Die möglichen Ursachen der zeitlichen Änderung setzen sich folgendermaßen zusammen:

1. Änderung durch eine Stromdichte (oder einen Fluß)  $\vec{\Phi}_f \vec{n} dA$  durch die Oberfläche  $A$  (bedingt z.B. durch Konvektion, Diffusion, Wärmeleitung, Reibungskräfte).  $\vec{\Phi}_f$  beschreibt hierbei die Menge  $F$ , die pro Zeit und Flächeneinheit fließt.
2. Änderung durch einen Quellterm  $q_f$  (z.B. durch chemische Reaktionen) im Inneren des Volumenelementes.  $q_f$  beschreibt die pro Zeit und Volumeneinheit gebildete Menge an  $F$ .
3. Änderung durch Fernwirkung  $s_f$  (Wärmestrahlung, Gravitation) von außerhalb in das Volumenelement.

Damit ergibt sich insgesamt:

$$\int_V \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_A \vec{\Phi}_f \vec{n} dA + \int_V q_f dV + \int_V s_f dV. \quad (3.3)$$

Mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes läßt sich das Oberflächenintegral für die Änderung der Größe  $F$  durch den Fluß  $\vec{\Phi}_f \vec{n} dA$  durch ein Volumenintegral ersetzen, und es ergibt sich der Zusammenhang

$$\int_V \left[ \frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{\Phi}_f - q_f - s_f \right] dV = 0. \quad (3.4)$$

Diese Gleichung ist nur erfüllt, wenn

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\Phi}_f + q_f + s_f \quad (3.5)$$

ist.

### 3.1 Bilanzgleichungen für den allgemeinen Fall

In diesem Abschnitt werden die für den laminaren Fall geltenden Bilanzgleichungen aus der allgemeinen Gleichung (3.5) hergeleitet. Es gilt das ideale Gasgesetz



$$\rho = p \left[ RT \sum_{l=1}^N \frac{Y_l}{M_l} \right]^{-1} \quad (3.6)$$

mit  $R$ , der allgemeinen Gaskonstante ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), dem Massenanteil  $Y$  der Spezies  $l$  von insgesamt  $N$  Spezies und der molaren Masse  $M_l$  dieser Spezies.

### 3.1.1 Erhaltung der Gesamtmasse

Die Dichte des Systems ist durch die Massendichte  $\rho$  gegeben. Die Massenstromdichte ergibt sich als Produkt aus der lokalen Strömungsgeschwindigkeit  $u_k$  und der Massendichte  $\rho$ . Da Masse bei den hier betrachteten Prozessen weder vernichtet noch gebildet werden kann, erhält man aus (3.5)<sup>1</sup> die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}_k) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_k)}{\partial x_k} = 0. \quad (3.7)$$

### 3.1.2 Impulserhaltung

Betrachtet man den Impuls  $mu_k$ , so ist die Dichte gegeben durch die Impulsdichte  $\rho u_k$ .  $m$  ist dabei die Masse. Die Impulsstromdichte setzt sich zusammen aus einem konvektiver Anteil  $\rho u_l u_k$  und einem Anteil  $P$ , dem Spannungstensor, der Impulsänderung durch Druck- und tangentiale Reibungskräfte beschreibt. Es tritt kein Quellterm auf, jedoch existiert die Gravitation  $\vec{g}$ . Es gilt

$$\frac{\partial \rho u_k}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}_l \vec{u}_k) + \text{div} P = \rho \vec{g}. \quad (3.8)$$

Für den Spannungstensor ergibt sich nach dem Newtonschen Schubspannungsgesetz

$$P = p\delta + \Pi \quad (3.9)$$

mit  $\delta$  dem Einheitstensor (Kronecker  $\delta$ ) und  $p$  dem hydrostatischen Druck.  $p\delta$  (Gleichgewichtsterm) beschreibt den hydrostatischen Anteil von  $P$ ,  $\Pi$  ist der viskose Spannungstensor. Im hydrostatischen Gleichgewicht ist  $\Pi=0$ , im bewegten Fluid gibt  $\Pi$  das Nichtgleichgewicht an und ist von Null verschieden. Es ist

$$P_{lk} = p\delta_{lk} - \mu \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_l} - \frac{2}{3}\delta_{lk} \frac{\partial u_m}{\partial x_m} \right) \quad (3.10)$$

<sup>1</sup>Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Indices  $k$  und  $l$  im Sinne der Einsteinschen Summenkonvention verwendet. Damit ist gemeint, dass die angegebenen Operationen in allen Raumrichtungen ausgeführt werden. Zum Beispiel:  $\frac{\partial(\rho u_k)}{\partial x_k} = \frac{\partial(\rho u_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial(\rho u_2)}{\partial x_2} + \frac{\partial(\rho u_3)}{\partial x_3}$ .

mit  $\mu$ , der dynamischen Viskosität der Mischung. Die Impulsgleichung wird auch als Navier-Stokes Gleichung bezeichnet.

### 3.1.3 Energieerhaltung

Die Energiestromdichte setzt sich zusammen aus einem konvektiver Anteil  $\rho u_k h$ , einem Druckanteil, der Energieänderung durch Druck- und Reibungskräfte beschreibt, und einem durch Wärmeleitung ( $j_q$ =Wärmestromdichte) bedingten Anteil. Als Fernwirkung wirkt die Strahlung mit dem Wärmeproduktionsterm  $S_h$ . Es gilt

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_k h}{\partial x_k} - \left( \frac{\partial p}{\partial t} + u_k \frac{\partial p}{\partial x_k} \right) + P \frac{\partial u_l}{\partial x_k} = - \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ - \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_k} + \Sigma h_l j_q \right] + S_h. \quad (3.11)$$

Zur Berechnung chemischer Quellterme (vgl. Gl. (3.15)) und der Gasdichte  $\rho$  ist die Kenntnis der Temperatur notwendig. Diese läßt sich aus dem Feld der Gesamthalpie  $h$  berechnen. Grundlage ist die kalorische Zustandsgleichung

$$h = \sum_{l=1}^N Y_l h_l, \quad (3.12)$$

mit

$$dh = c_p dT. \quad (3.13)$$

$c_p$  ist dabei die spezifische Wärmekapazität des Gemisches. Die vom Druck abhängigen Terme können bei niedrigen Machzahlen <sup>2</sup> vernachlässigt werden.

### 3.1.4 Speziesmassenerhaltung

Zur Ermittlung der Massenanteile  $Y_l$  einzelner chemischer Spezies müssen entsprechende Erhaltungsgleichungen gelöst werden:

$$\frac{\partial \rho Y_l}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_k Y_l)}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \rho D_l \frac{\partial Y_l}{\partial x_k} \right] + w_l. \quad (3.14)$$

$D_l$  ist hierbei der mittlere Diffusionskoeffizient der Spezies  $l$  in Bezug zum restlichen Gasgemisch. Im allgemeinen Fall enthält die Diffusion auch Beiträge durch Massendiffusion, Dufour- und Soret-Effekte und Druckdiffusion, die aber hier vernachlässigt

---

<sup>2</sup>Die Machzahl  $Ma$  ist durch das Verhältnis aus lokaler Strömungsgeschwindigkeit  $u$  zur Schallgeschwindigkeit  $c_s$  gegeben:  $Ma = \frac{u}{c_s}$ .

werden. Der chemische Quellterm  $w_l$  wird in dieser Arbeit mit Hilfe detaillierter Reaktionsmechanismen berechnet. Er setzt sich aus den Beiträgen von  $R$  Teilreaktionen zusammen:

$$w_l = \sum_{k=1}^R w_{lk} \quad (3.15)$$

### 3.1.5 Erhaltung eines passiven Skalars

In vielen praktischen Anwendungen ist es günstig, Angaben über das Mischungsverhalten zweier Stoffströme machen zu können (vgl. Kap. 3.4.2). Zu diesem Zweck wird eine Erhaltungsgleichung für den Mischungsbruch  $\xi$  definiert. Diese Größe entspricht einem normierten Elementmassenbruch. Ausgangspunkt ist die quelltermfreie Erhaltungsgleichung der Elementmassenbrüche  $Z_l$ :

$$\frac{\partial \rho Z_l}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_k Z_l}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \rho D_l \frac{\partial Z_l}{\partial x_k} \right]. \quad (3.16)$$

Der Elementmassenbruch  $Z_l$ , der den Massenanteil eines chemischen Elements  $l$  an der Gesamtmasse angibt, ist

$$Z_l = \sum_{j=1}^S \mu_{lj} Y_j \quad l = 1, \dots, M.$$

Hierbei sind  $S$  die Zahl der Stoffe,  $M$  die Zahl der Elemente im betrachteten Gemisch,  $Y_j$  der Massenbruch und  $\mu_{lj}$  die Massenanteile des Elementes  $l$  im Stoff  $j$ . Der Wert für den Mischungsbruch  $\xi$  soll für den reinen Stoffstrom A (bspw. in Verbrennungsreaktionen meist der Brennstoff) den Wert 1 annehmen und für den reinen Stoffstrom B (bspw. in Verbrennungsreaktionen der Oxidator) den Wert 0 annehmen. Daraus ergibt sich folgende Definition:

$$\xi_l = \frac{Z_l - Z_{l,B}}{Z_{l,A} - Z_{l,B}}. \quad (3.17)$$

Die Indices  $l, A$  und  $l, B$  bezeichnen den Zustand am Düsenaustritt. Wie man erkennt, ist es möglich, den Mischungsbruch  $\xi_l$  basierend auf verschiedenen Elementmassenbrüchen zu definieren. Nimmt man an, dass alle Spezies gleich schnell diffundieren, erhalten auch die verschiedenen Elementmassenbrüche den selben Diffusionskoeffizienten. Damit gibt es nur noch einen Mischungsbruch:

$$\xi = \xi_1 = \xi_2 = \dots = \xi_l. \quad (3.18)$$

Die Erhaltungsgleichung für den Mischungsbruch  $\xi$  folgt aus Gleichung (3.16) und (3.17) und enthält keinen Quellterm, da Elemente in den Reaktionen weder gebildet noch vernichtet werden:

$$\frac{\partial \rho \xi}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_k \xi}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \rho D \frac{\partial \xi}{\partial x_k} \right]. \quad (3.19)$$

## 3.2 Bilanzgleichungen für den turbulenten Fall

Turbulente reaktive Strömungen sind im Gegensatz zu laminaren Strömungen durch schnelle Fluktuationen von Geschwindigkeiten, Dichte, Temperatur und Zusammensetzung charakterisiert. Diese chaotische Natur der Turbulenz ist durch die hohe Nichtlinearität der zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Prozesse begründet.

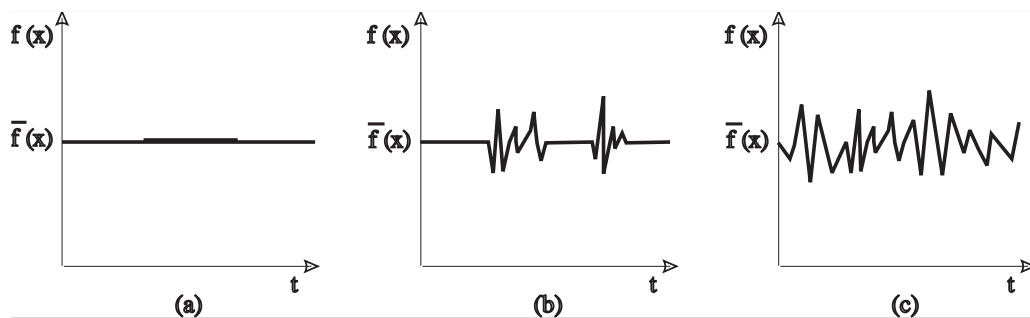


Abbildung 3.2: Schwankungen in drei Strömungsregimes [17] (a) laminar (b) intermittenter Übergang laminar/turbulent (c) turbulent

Selbst kleine Änderungen der Parameter eines Strömungsfeldes können zu Instabilitäten und damit zur Ausbildung von Turbulenz führen. In Abbildung 3.2 wird der zeitliche Verlauf einer beliebigen schwankungsbehafteten Größe  $f$  für drei Strömungsregimes gezeigt.  $\bar{f}(x)$  ist dabei der Mittelwert der Größe. Im laminaren Fall (a) werden kleine Schwankungen sofort gedämpft und verschwinden schnell. Im Übergangsbereich zur turbulenten Strömung (b) sieht man das Auftreten von Turbulenzballen und Wirbeln, unterbrochen von störungsfreien Zonen. Dieses wechselhafte Verhalten wird Intermittenz genannt. In einer vollständig turbulenten Strömung (c) treten ununterbrochene Schwankungen des Momentanwertes  $f(x)$  auf. Bei der Ausbildung einer turbulenten Strömung überwiegen Trägheitskräfte, die auf die Fluidelemente

wirken. Hierdurch wird die Strömung instabil. Ein Maß für diese Stabilitätsgrenze ist die Reynoldszahl,

$$Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\mu}$$

die als das Verhältnis von Trägheitskräften zu dissipativen Reibungskräften interpretiert werden kann. Dabei ist  $u$  die Geschwindigkeit des Fluidstromes,  $d$  die charakteristische Länge,  $\rho$  die Dichte und  $\mu$  die dynamische Viskosität. Mit zunehmender Reynoldszahl erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einem Umschlag der laminaren und gerichteten Strömung kommt und die Strömung turbulent wird. Die Schwankungsgröße der Geschwindigkeit, dient zur Definition der Turbulenzintensität  $Ti$  und des Turbulenzgrades  $Tu$ :

$$Ti = \sqrt{u_k'^2} \quad Tu = \frac{\sqrt{\frac{1}{3}u_k'^2}}{\bar{u}_k} \quad (3.20)$$

Jischa [9] nennt folgende Anhaltswerte: der Turbulenzgrad ist etwa 1% hinter einem Turbulenzgitter, etwa 10% in der Nähe einer festen Wand und größer 10% in einem turbulenten Freistrah/Nachlauf. Je höher der Turbulenzgrad ist, um so mehr Energie wird über die turbulenten Schwankungen dissipiert. Man kann diesen Energieeintrag direkt als Mischungsenergie betrachten. Die Turbulenz intensiviert den Stoff- und Energieaustausch innerhalb des Fluids um ein Vielfaches.

Nach Kolmogorov [11] erfolgt ein Transport von turbulenter kinetischer Energie aus der Hauptströmung, deren Längen- und Zeitmaße durch die großen Wirbel gegeben sind, bis in die kleinsten Strukturen. In diesen kleinsten Wirbeln wird die turbulente kinetische Energie dissipiert. Aus der Annahme eines chaotischen Transportmechanismus der Energie folgert Kolmogorov die lokale Isotropie der kleinsten Skalen, die nur noch von der Dissipationsrate  $\epsilon$  und der kinematischen Viskosität  $\nu$  abhängen. Aus dimensionsanalytischen Gründen folgt damit für das Längen- und Zeitmaß

$$\eta_k = (\nu^3/\epsilon)^{1/4} \text{ bzw. } \tau_k = (\nu \cdot \epsilon)^{1/4}. \quad (3.21)$$

Die Dissipationsrate läßt sich aus den großen Skalen mit dem turbulenten Zeitmaß  $\tau_t = l/k^{1/2}$  zu

$$\epsilon = k/\tau_t = k^{3/2}/l \quad (3.22)$$

abschätzen, wobei  $k$  die turbulente kinetische Energie darstellt und  $l$  die charakteristische Länge der großen turbulenten Wirbel. Mit einer turbulenten Reynoldszahl  $Re_t = k^{1/2} \cdot l/\nu$  ergibt sich das Kolmogorov'sche Längenmaß  $\eta_k$  zu

$$\eta_k \sim l \cdot Re_t^{-3/4} \quad (3.23)$$

Für hinreichend große  $Re_t$  wird  $\eta_k$  sehr klein und damit einhergehend entkoppelt sich die Ausrichtung bzw. Orientierung der kleinen Strukturen von den großen. Das Verhältnis der turbulenten Skalen zu denen der chemischen Reaktionen ist wesentlich für die Wechselwirkung von Turbulenz und Chemie. Durch die Verstärkung der Mischungseffekte sind turbulente Strömungen in Verbrennungsprozessen von besonderem Interesse. Ziel wird sein, diese Mischungseffekte zu beeinflussen.

Die Gleichungen aus Abschnitt 3.1, zusammen mit Rand- und Anfangsbedingungen, stellen ein Gleichungssystem bereit, um selbst komplexe, turbulente, reagierende Strömungen numerisch zu simulieren. Dies würde allerdings auch die zeitliche und räumliche Auflösung aller Effekte erfordern. Bei turbulenten, nicht-reagierenden Strömungen erreichen die kleinsten Skalen die Größenordnung der Kolmogorov'schen Länge  $\eta_k$  bzw.  $\tau_k$ . Um in einem Rechengebiet der Größe  $L^3$  die Kolmogorov'schen Länge vollständig räumlich aufzulösen, sind mindestens  $N = L/\eta - k$  Punkte in jede Richtung nötig. Das ist genau proportional zu  $Re_t^{3/4}$  (siehe Gl. 3.23). Da turbulente Strömungen dreidimensional sind, ergibt sich damit die Abhängigkeit der Gitterpunktzahl  $N \sim Re_t^{9/4}$ . Bei reagierenden Strömungen erreichen die kleinsten Skalen die molekulare Ebene, so dass der Diskretisierungsaufwand weiter steigt. Es ist absehbar, dass in naher Zukunft noch keine ausreichende Rechnerkapazität zur Verfügung stehen werden, um technisch relevante Konfigurationen zu berechnen. Diese umfassende Behandlung aller Skalen und die Lösung des Gleichungssystems wird als Direkte Numerische Simulation bezeichnet und ist momentan auf Reynoldszahlen im Bereich von  $Re_t \sim 300$  bei sehr einfacher Geometrie beschränkt. Der heute immer noch übliche Ansatz ist eine statistische Betrachtung der Turbulenz.

### 3.2.1 Favre-gemittelte Erhaltungsgleichungen

Nachdem in Abschnitt 3.1 die momentanen Gleichungen vorgestellt wurden, wird nun der Übergang zur Behandlung der Transportgleichungen im Falle turbulenter Strömungen erläutert. Da die vollständige Auflösung aller Zeit- und Längenskalen numerisch zu aufwendig ist, werden statt der Momentanwerte üblicherweise statistische Momente gelöst. Das bedeutet allerdings auch, dass ein Teil der Informationen

verloren geht. Ausgangspunkt der Entwicklung turbulenter Erhaltungsgleichungen ist die Zerlegung der Momentangröße  $\phi$  in Mittelwert  $\bar{\phi}$  und Schwankungsgröße  $\phi'$ .

$$\text{Reynolds-Zerlegung: } \phi(x) = \bar{\phi}(x) + \phi'(x) \quad (3.24)$$

$$\text{Favre-Zerlegung: } \phi(x) = \tilde{\phi}(x) + \phi''(x) \quad (3.25)$$

$$\text{Favre-Mittelung: } \tilde{\phi}(x) = \frac{\rho(x)\phi(x)}{\bar{\rho}(x)}. \quad (3.26)$$

Per Definition verschwindet der zeitliche Mittelwert der Schwankungen bei Reynolds-Zerlegung, d.h.  $\overline{\phi'(x)} = 0$ . Im Gegensatz dazu ist bei der Favre-Mittelung  $\overline{\phi''(x)} \neq 0$ , aber  $\overline{\rho\phi''(x)} = 0$ . Die Anwendung beider Zerlegungen auf den konvektiven Term  $\overline{\rho u_k u_l}$  der Impulserhaltungsgleichung (C.5) führt zu:

$$\begin{aligned} \text{Reynolds: } \overline{\rho u_k u_l} &= \overline{(\bar{\rho} + \rho')(\bar{u}_k + u'_k)(\bar{u}_l + u'_l)} = \\ &\overline{\rho u_k u_l} + \overline{\rho u'_k u'_l} + \overline{u_k \rho' u'_l} + \overline{u_l \rho' u'_k} + \overline{\rho' u'_k u'_l}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \text{Favre: } \overline{\rho u_k u_l} &= \overline{\rho(\tilde{u}_k + u''_k)(\tilde{u}_l + u''_l)} = \\ &\overline{\tilde{\rho} \tilde{u}_k \tilde{u}_l} + \overline{\tilde{u}_k \tilde{\rho} u''_l} + \overline{\tilde{u}_l \tilde{\rho} u''_k} + \overline{\rho u''_k u''_l} = \\ &\overline{\tilde{\rho} \tilde{u}_k \tilde{u}_l} + \overline{\rho u''_k u''_l}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Der Vorteil der Favre-Mittelung im Vergleich zur Reynolds-Mittelung wird klar ersichtlich. Der resultierende Ausdruck hat nur zwei Terme im Vergleich zu den fünf Termen der Reynolds-Zerlegung. Dieses spricht aus Sichtweise der mathematischen Behandlung stark für die Anwendung dichtegewichteter Favre-Größen. Der Nachteil der Favre-Mittelung ist, dass die modellierten Terme messtechnisch nur sehr schwer zu bestimmen sind, da die Dichteschwankungen gleichzeitig mit erfasst werden müssen. Da bei Verbrennungsprozessen typischerweise große Dichteschwankungen auftreten, werden in dieser Arbeit ausschließlich dichtegemittelte Größen verwendet.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Anwendung der Favre-Mittelung auf die Erhaltungsgleichungen aus Kapitel 3.1 gezeigt:

Massenbilanz:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{u}_k)}{\partial x_k} = 0. \quad (3.29)$$

Impulsbilanz:

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_l}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_k \tilde{u}_l}{\partial x_k} = \bar{\rho} g_l - \frac{\partial}{\partial x_l} (P + \overline{\rho u''_l u''_k}). \quad (3.30)$$

Enthalpiebilanz:

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{h}}{\partial t} - \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_k \tilde{h}}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ -\lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_k} + \overline{\rho h'' u''_k} \right] = \bar{S}_h. \quad (3.31)$$

Speziesmassenbilanz:

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_l}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_k \tilde{Y}_l}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \overline{\rho D_l \frac{\partial \tilde{Y}_l}{\partial x_k}} - \overline{\rho Y_l'' u_k''} \right] + \bar{w}_l. \quad (3.32)$$

Mischungsbruch:

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{\xi}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_k \tilde{\xi}}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \overline{\rho D \frac{\partial \tilde{\xi}}{\partial x_k}} - \overline{\rho \xi'' u_k''} \right]. \quad (3.33)$$

Während die Transportgleichungen aus Abschnitt 3.1 in sich geschlossen sind und damit numerisch gelöst werden können, treten bei den gemittelten Erhaltungsgleichungen Terme der Form  $\overline{\rho \phi'' u_k''}$  (mit  $\phi = u_k, h, Y_l, \xi$ ) auf, welche nicht explizit als Funktionen der Mittelwerte bekannt sind. Sie müssen modelliert werden, was in der Literatur als Schließungsproblem bezeichnet wird [9].

Ein weiteres Problem, das sich stellt, ist die Bestimmung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten  $\bar{w}_l$  und der mittleren Strahlungsterme  $\bar{S}_h$ . Da das in der vorliegenden Arbeit verwendete Flamelet-Modell (3.4.2) diese Problematik umgeht, wird auf eine Darstellung der Lösungsmöglichkeiten verzichtet. Einen guten Einstieg in diese Fragestellung bieten beispielsweise [15, 6].

### 3.2.2 Schließungsansätze

Es ist notwendig die Korrelationen  $\overline{\rho \phi'' u_k''}$  zu modellieren. Die unbekanntenen Terme haben die Einheit einer Spannung bzw. eines Flusses. Aus diesem Grund nennt man sie auch Reynoldsspannungen bzw. -flüsse. Die heute üblichen Turbulenzmodelle interpretieren den Term  $\overline{\rho \phi'' u_k''}$  als turbulenten Transport und modellieren ihn deshalb in Analogie zum laminaren Fall mit Hilfe eines Gradientenansatzes, nach dem der Term proportional zum Gradienten des Mittelwertes der betrachteten Größe ist,

$$\overline{\rho \phi'' u_k''} = -\bar{\rho} \mu_t \text{grad} \tilde{\phi}, \quad (3.34)$$

wobei  $\mu_t$  die turbulente Viskosität ist. Je nach Anzahl der Gleichungen, die zur Berechnung der turbulenten Viskosität  $\mu_t$  eingesetzt werden, klassifiziert man die verschiedenen Modelle [14]. Auf die Beschreibung von Null- und Ein-Gleichungsmodellen nach Prandtl oder das k-L-Modell nach Rodi und Spalding wird hier nicht näher eingegangen [14, 10]. Das wohl bekannteste Turbulenzmodell, welches auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, ist das  $k$ - $\epsilon$ -Modell nach Launder und Spalding [18]. Dabei werden zur Bestimmung des turbulenten Austauschcoeffizienten zusätzlich zwei weitere Differentialgleichungen gelöst.



Die mittlere kinetische Turbulenzenergie  $\tilde{k}$  läßt sich aus den Geschwindigkeitsschwankungen berechnen.

$$\tilde{k} = \frac{1}{2} \frac{\overline{\rho \Sigma u_k'^2}}{\bar{\rho}} \quad (3.35)$$

Die Dissipationsgeschwindigkeit  $\tilde{\epsilon}$  der turbulenten kinetischen Energie wird wie folgt definiert:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{\tilde{k}^{3/2}}{l}. \quad (3.36)$$

Neben diesen beiden Größen wird die Wirbelviskositätshypothese von Boussinesq [13] benutzt, die einen linearen Zusammenhang zwischen den durch Turbulenz entstehenden Schubspannungen und dem Gradienten der mittleren Geschwindigkeiten annimmt. Die unbekannte turbulente Viskosität  $\mu_t$  wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\mu_t = C_d \bar{\rho} \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\epsilon}} \quad \text{mit} \quad C_d = 0,09. \quad (3.37)$$

Die Konstante  $C_d$  stammt, wie auch die später gezeigten Parameter des k- $\epsilon$ -Modells, aus zahlreichen Experimenten und Vergleichsrechnungen.

Die Bilanzgleichungen für die kinetische Turbulenzenergie  $\tilde{k}$  und die turbulente Dissipation  $\tilde{\epsilon}$  können aus den Impulsbilanzgleichungen, der Kontinuitätsgleichung und der jeweiligen Mittelungsvorschrift hergeleitet werden. Die resultierenden Gleichungen beinhalten Terme, die wiederum modelliert werden müssen. An dieser Stelle werden nur die Endergebnisse der Ableitungen präsentiert. Die exakte Vorgehensweise ist zum Beispiel Mohammadi und Pironneau [19] zu entnehmen, die dem k- $\epsilon$ -Modell ein ganzes Buch gewidmet haben. Die Transportgleichung für die kinetische Turbulenzenergie  $\tilde{k}$  lautet:

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{k}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_k \tilde{k}}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \tilde{\mu}_{lam} + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_k} \right] + G_{tk} - \bar{\rho} \tilde{\epsilon}. \quad (3.38)$$

Der Term  $G_k$  beschreibt die Erzeugung der kinetischen Turbulenzenergie und ist wie folgt definiert:

$$G_{tk} = \left[ \mu_t \left( \frac{\partial \tilde{u}_l}{\partial x_k} + \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial x_l} \right) - \frac{2}{3} \left( \mu_t \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial x_k} + \bar{\rho} \tilde{k} \right) \delta_{lk} \right] \frac{\partial \tilde{u}_l}{\partial x_k}. \quad (3.39)$$

Für die Berechnung der turbulenten Dissipation  $\tilde{\epsilon}$  wird folgende Erhaltungsgleichung verwendet:

$$\frac{\partial \bar{p}\tilde{\epsilon}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{p}\tilde{u}_k\tilde{\epsilon}}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \tilde{\mu}_{lam} + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \tilde{\epsilon}}{\partial x_k} \right] + (C_{\epsilon 1} G_{tk} - C_{\epsilon 2} \bar{p}\tilde{\epsilon}) \frac{\tilde{\epsilon}}{k}. \quad (3.40)$$

In Tabelle 3.1 sind die üblichen Modellparameter aufgeführt.

Tabelle 3.1: *Standard-Parametersatz für das k- $\epsilon$ -Modell.*

$C_d$	$C_{\epsilon 1}$	$C_{\epsilon 2}$	$\sigma_k$	$\sigma_\epsilon$
0,09	1,44	1,92	1,0	1,3

Mit obigen Gleichungen ist  $\mu_t$  bekannt und mit Beziehung (3.34) lassen sich die Bilanzgleichungen (3.29) bis (3.33) numerisch lösen.

### 3.2.3 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen

Interessiert man sich nicht nur für den Mittelwert einer Größe bedient man sich der statistischen Behandlung mithilfe von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen PDFs (engl.: Propability Density Function). Die Verteilung einer fluktuierenden Größe wird durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion beschrieben. Ihr Funktionswert gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass die fluktuierende Größe  $\phi$  in ein Intervall  $[a, b]$  fällt [15]:

$$Prop[a \leq \phi \leq b] = \int_a^b p(\phi) d\phi \quad (3.41)$$

Da die Wahrscheinlichkeit, dass die fluktuierende Größe  $\phi$  im Intervall  $[-\infty, \infty]$  liegt gleich eins ist, muss die Normierungsbedingung gelten:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(\phi) d\phi = 1 \quad (3.42)$$

Der Mittelwert ergibt sich nun aus der Integration der wahrscheinlichkeitsgewichteten Zufallswerte über den gesamten Wertebereich der Zufallsgröße:

$$\bar{\phi} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi p(\phi) d\phi \quad (3.43)$$

Die Varianz ist:

$$\bar{\phi}''^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (\phi - \bar{\phi})^2 p(\phi) d\phi \quad (3.44)$$

Betrachtet man an einem festen Punkt  $x$  alle Werte, die die Größen  $\phi_k (k = 1 \dots N)$  mit  $k$  als skalare Variable annehmen können, müssen deren summierte Wahrscheinlichkeiten einen Wert von 1 ergeben (Normierungsbedingung):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} p(\phi_1, \phi_2 \dots \phi_N; x) d\phi_1 d\phi_2 \dots d\phi_N = 1. \quad (3.45)$$

Nimmt man statistische Unabhängigkeit der einzelnen Variablen an, läßt sich die PDF in ein Produkt eindimensionaler PDFs zerlegen [22] mittels:

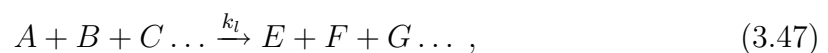
$$p(\rho, T, \phi_1 \dots \phi_N) = p(\rho) \cdot p(T) \cdot p(\phi_1) \cdot \dots \cdot p(\phi_N) \quad (3.46)$$

Es ist möglich eine Transportgleichung für eine PDF aufzustellen und anhand dieser Gleichung die PDF an jeder Stelle des Raumes zu ermitteln. Eine genaue Beschreibung findet sich bei Pope [21] und wird hier nicht weiter behandelt. Eine weitere Möglichkeit, die hier besprochen und verwendet wird, ist, eine PDF empirisch zu beschreiben. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass sich meist in turbulenten Flammen die Form der PDFs nur wenig unterscheiden. Es werden aufgrund physikalischer Beobachtungen und numerischer Referenzberechnungen Annahmen über die Form der PDF getroffen (engl: presumed pdf). Diese wird dann mit Hilfe von wenigen zentralen Momenten berechnet. Beispiel hierfür sind die logarithmische Normal-, Gauß- oder Betaverteilung, die auf der Basis des 0. Momentes (Normierungsbedingung), des 1. Momentes (Mittelwert) und des 2. Momentes (Varianz) bestimmt werden.

### 3.3 Chemische Reaktionskinetik

In diesem Abschnitt werden zunächst die allgemeinen Zeitgesetze für chemische Reaktionen beschrieben, dann der in dieser Arbeit benutzte Reaktionsmechanismus erläutert.

Unter dem Zeitgesetz für eine chemische Reaktion versteht man einen Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit, also der Geschwindigkeit, mit der ein an der Reaktion beteiligter Stoff gebildet oder verbraucht wird. Allgemein geschrieben:



wobei  $A, B, C, \dots$  verschiedene an der Reaktion beteiligte Stoffe bezeichnen. Betrachtet man den Stoff A, so läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Form

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (3.48)$$

darstellen. Dabei sind  $a, b, c, \dots$  die Reaktionsordnungen bezüglich der Stoffe  $A, B, C, \dots$  und  $k_f$  ist der Geschwindigkeitskoeffizient der chemischen Reaktion. Für die Rückreaktion gilt analog

$$\frac{d[A]}{dt} = k_b [D]^d [E]^e [F]^f \dots \quad (3.49)$$

Im chemischen Gleichgewicht laufen mikroskopische Hin- und Rückreaktion gleich schnell ab. Aus diesem Grund gilt im chemischen Gleichgewicht

$$k_f [A]^a [B]^b [C]^c \dots = k_b [D]^d [E]^e [F]^f \dots$$

bzw.

$$\frac{[D]^d [E]^e [F]^f \dots}{[A]^a [B]^b [C]^c \dots} = \frac{k_f}{k_b} \quad (3.50)$$

Der Ausdruck auf der linken Seite entspricht der Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  der Reaktion, die sich aus thermodynamischen Daten, aufgelistet in Tabellenwerken, bestimmen läßt. Es gilt im isobaren System

$$K_c = \frac{k_f}{k_b} = \exp(-\Delta_R \bar{G}^0 / RT) \quad (3.51)$$

mit  $\bar{G}^0$ , der Freien Enthalpie.

Eine Elementarreaktion ist eine Reaktion, die auf molekularer Ebene genau so abläuft, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt (im Gegensatz zu Brutto-Reaktionen, wo Zwischenprodukte nicht in der Reaktionsgleichung stehen).

Der Satz von Elementar- und Radikalreaktionen, der die ablaufenden chemischen Prozesse beschreibt, wird als Reaktionsmechanismus bezeichnet. Der Verbrennung selbst von relativ kleinen Kohlenwasserstoffen liegen zum Teil mehrere tausend Elementar- und Radikalreaktionen zugrunde. Das Wechselspiel der Reaktionen beeinflusst den gesamten Verbrennungsvorgang. Deshalb werden Methoden angewandt, die eine Analyse sehr komplexer Mechanismen erlauben, und wesentliche Eigenschaften von Reaktionsgleichungen erkennen und beschreiben. Empfindlichkeitsanalysen identifizieren die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte und Reaktionsflussanalysen ermitteln die charakteristischen Reaktionspfade [10].

Allgemein lassen sich für Elementarreaktionen Zeitgesetze formulieren. Chemische Reaktionen lassen sich in allgemeiner Form durch

$$\sum_{m=1}^N \nu'_{lm} c_m \rightleftharpoons \sum_{m=1}^N \nu''_{lm} c_m \quad (3.52)$$

beschreiben.  $c_m$  bezeichnet die Konzentration der Spezies  $m$ , und die Koeffizienten  $\nu$  geben die stöchiometrischen Vorfaktoren der jeweiligen Reaktionsgleichung an. Die Geschwindigkeit  $r$  einzelner Reaktionen wird durch folgenden Ansatz beschrieben:

$$r_f = k_{f,l} \prod_{m=1}^N c_m^{\nu'_m} \quad \text{bzw.} \quad r_b = k_{b,l} \prod_{m=1}^N c_m^{\nu''_m}. \quad (3.53)$$

Damit ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit der Spezies  $l$  als Summe über alle betrachtete  $R$  Elementarreaktionen mit  $N$  Spezies unter Berücksichtigung der Vorwärts- und Rückreaktionen zu

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \sum_{k=1}^R (\nu''_{lk} - \nu'_{lk}) \left[ k_{f,l} \prod_{m=1}^N c_m^{\nu'_m} - k_{b,l} \prod_{m=1}^N c_m^{\nu''_m} \right] = w_l / M_l. \quad (3.54)$$

$M_l$  ist die molare Masse von Spezies  $l$ . Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion ( $k_{f,l}$  und  $k_{b,l}$ ) besitzen eine Temperaturabhängigkeit, die mit folgendem Ansatz beschrieben wird:

$$k_{x,l} = A_l T^n \exp\left(\frac{-E_{a,l}}{RT}\right). \quad (3.55)$$

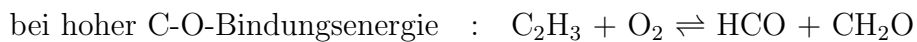
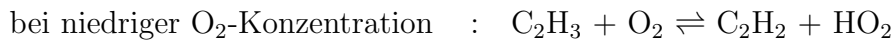
Mit  $A$  ist der präexponentielle Stoßfaktor abgekürzt,  $E_a$  ist die Aktivierungsenergie der Teilreaktion und  $RT$  bezeichnet das Produkt aus Temperatur und allgemeiner Gaskonstante.

### 3.3.1 Beschreibung des Gasphasenmechanismus

Der in dieser Arbeit verwendete Mechanismus wurde von Appel, Bockhorn und Frenklach in [4] veröffentlicht. Er basiert unter anderem auf dem von Wang und Frenklach zunächst 1997 veröffentlichten Gasphasenmechanismus [40]. Der Mechanismus beinhaltet 99 chemische Spezies und 538 chemische Reaktionen. Er umschließt sowohl die Pyrolyse und Oxidation von  $C_1$ - und  $C_2$ -Spezies, die Bildung von höheren linearen Kohlenwasserstoffen bis zu  $C_6$ -Verbindungen, die Bildung von Benzol und weitergehenden Reaktionen, die zu Pyren führen, als auch die Oxidationspfade aromatischer Verbindungen. Die Reaktionen der kleinen Kohlenwasserstoffe basieren auf dem GRI-Mechanismus 1.2 [41], gegenwärtig der zuverlässigste  $C_1$ -Verbrennungsmechanismus. Die Bildung von Benzol und Pyren wird durch Reaktionen von  $C_4H_x$ -Molekülen mit Acetylen, außerdem durch Zyklisierungsreaktionen von  $C_6H_x$ -Verbindungen und durch Kombinationsreaktionen von Propargyl-Radikalen, beschrieben. Der Bildungspfad von Pyren startet mit einem Benzol-Molekül, gefolgt

von der HACA-(Wasserstoffabstraktion und Kohlenstoffaddition)-Reaktionssequenz oder aber mit einer Ring-Ring-Kondensation.

Da Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen zeigten, dass das Vinylradikal das erste und wichtigste kritische Intermediat im Ethylen-Verbrennungs-Prozess ist, umfasst der Mechanismus drei wichtige Reaktionspfade für die Vinyloxidation:



Der Mechanismus wurde an vorgemischten  $\text{C}_2\text{H}_x$ -Flammen entwickelt und validiert. Die Reaktionskanäle und Geschwindigkeitskoeffizienten für die aromatischen  $\text{C}_{2x}\text{H}_y$ - (geradzahlig)-Verbindungen und dem HACA-Wachstum sind aus [42]. Erweitert wurde der Mechanismus durch einen weiteren Satz von thermodynamischen Daten [43] und Transporteigenschaften [44] von aromatischen Spezies.

Der Mechanismus ist in Anhang B ausführlich aufgelistet.

### 3.3.2 Rußbildung und Rußoxidation

Die Entstehung und Oxidation von Ruß bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen erfolgt in einem komplizierten System von chemischen und physikalischen Prozessen, die stark miteinander gekoppelt sind. Aufgrund zahlreicher Beobachtungen [28],[46]-[57] bedient man sich eines Modells, welches auf den wichtigsten Prozessen Partikelbildung, Teilchenkoagulation, Aggregation, Oberflächenwachstum und Oxidation basiert. Abbildung 3.3 illustriert die Teilprozesse.

Für eine realistische Beschreibung der Rußbildung in Flammen ist es notwendig, die Hauptverbrennungsreaktionen so genau wie möglich zu beschreiben. Dies ermöglicht die Beschreibung der Bildung und des Wachstums der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (kurz PAH) und somit auch der Partikelbildung. Die Vorgänge in der Partikelbildungsphase werden durch heterogene Reaktionen an der Oberfläche des Rußes und durch Koagulationsprozesse bestimmt.

Seitdem die wichtigsten Vorgänge der Rußbildung identifiziert wurden, werden die detaillierten Modelle immer weiter verfeinert, um die Rußbildung in einer Vielzahl von Flammentypen zu beschreiben. Dies erhöht die Zuverlässigkeit des Modells, die Rußbildung auch dann richtig vorherzusagen, wenn keine quantitativen Messwerte zum Vergleich herangezogen werden können.

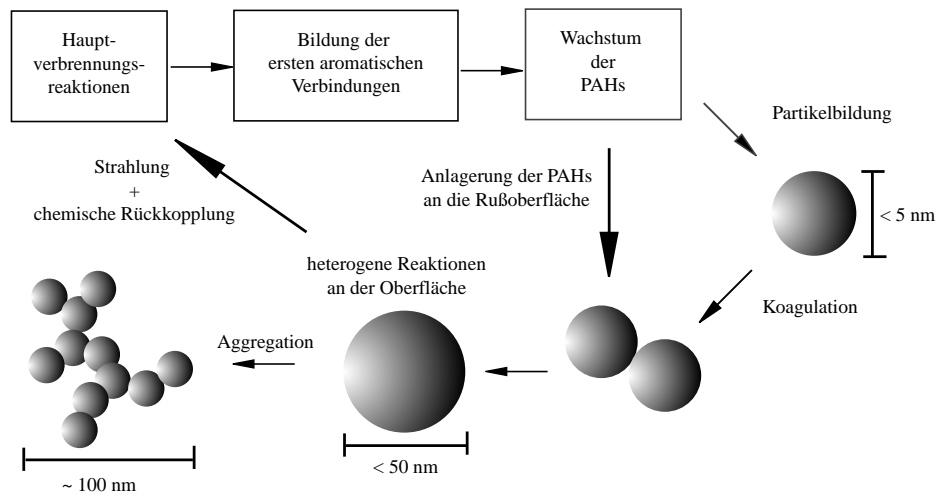


Abbildung 3.3: Teilprozesse der Rußbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen [28]

Frenklach [58, 59] entwickelte die Momentenmethode, bei der Differentialgleichungen für die statistischen Momente der Teilchengrößenverteilung der Rußpartikel gelöst werden.

### 3.3.3 Die Momentenmethode

Die Dynamik der festen Phase in der Flamme wird mathematisch mit Hilfe der Momentenmethode beschrieben, welche in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Hierbei wird die Verteilung der Größen der Rußteilchen durch ihre statistischen Momente  $M_r^{soot}$  dargestellt. Diese sind folgendermaßen definiert:

$$M_r^{soot} = \sum_{i=1}^{\infty} m_i^r N_i \quad \text{mit } r = 0, 1, 2, \dots \quad (3.56)$$

$m_i$  ist die Masse und  $N_i$  die Teilchenzahldichte der Partikel mit der Größenklasse  $i$ . Das nullte statistische Moment ist gleichbedeutend mit der gesamten Teilchenzahldichte der Rußpartikel. Das erste Moment beschreibt die gesamte Anzahl an monomeren Einheiten, woraus sich dann das gesamte Volumen an Ruß und somit der Rußvolumenbruch  $Fv$  berechnen lässt.

Für die zeitliche Evolution der Momente lassen sich Differentialgleichungen der folgenden Form formulieren:

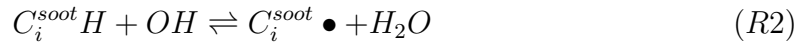
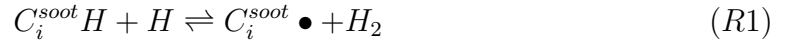
$$\begin{aligned} \frac{d(M_r^{soot})}{dt} = & S_r^{Partikelbildung} + S_r^{Kondensation} + \\ & S_r^{Koagulation} + S_r^{Oberflächenwachstum} + \\ & S_r^{Oxidation} + S_r^{Aggregation} \quad r = 0 \dots n \end{aligned}$$

Die Terme  $S_r^i$  beinhalten die Quellterme der einzelnen Teilprozesse des Modells. Die Quellterme der Partikelbildung, der Koagulation, der Kondensation und der Aggregation werden von den Smoluchowski-Gleichungen abgeleitet:

$$S_r^{QT} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} (i+j)^r N_i^{*1} N_j^{*2} - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} i^r N_i^{*1} N_j^{*2} \quad (3.57)$$

Dabei repräsentieren die  $N_i^{*1}$  und  $N_j^{*2}$  je nach Kollisionsprozess die Teilchenzahldichten aus den drei betrachteten Verteilungen. Diese sind die PAH-, die Rußpartikel- und die Aggregatsgrößenverteilung.  $\beta_{i,j}$  ist ein größenabhängiger Geschwindigkeitskoeffizient.

Bei der Beschreibung der Oberflächenreaktionen wird ein chemischer Mechanismus formuliert,



der mit Hilfe von Stationaritätsannahmen für die radikalischen Oberflächenspezies  $C_i^{soot} \bullet$  reduziert wird. Man erhält somit einen Ausdruck für die Oberflächenwachstumsgeschwindigkeit pro reaktiver Stelle an der Oberfläche.

$$W_{OW} = \alpha \cdot \frac{k_1[H] + (k_2 + k_6)[OH]}{k_{-1}[H_2] + k_{-2}[H_2O] + k_3[H] + k_4[C_2H_2]} k_4[C_2H_2] \quad (3.58)$$

$\alpha$  ist hierbei der Anteil der Gesamtoberfläche, der für chemische Reaktionen zugänglich ist. Die Oxidationsgeschwindigkeiten werden analog bestimmt. Daraus ergeben sich folgende Quellterme für die heterogenen Reaktionen:

$$S_r^{OW} = c \cdot W_{OW} \sum_{l=0}^{r-l} \binom{r}{l} M_{l+2/3}^{soot} \cdot 1^{r-l} \quad (3.59)$$



$$S_r^{OX} = c \cdot W_{OX} \sum_{l=0}^{r-l} \binom{r}{l} M_{l+2/3}^{soot} \cdot (-1)^{r-l} \quad (3.60)$$

mit

$$c = 4\pi \left( \frac{3m_1}{4\pi\rho_{soot}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.61)$$

$m_1$  ist die Masse einer monomeren Einheit, welche im vorliegenden Modell einer C<sub>2</sub>-Gruppe entspricht. Die genauen Herleitungen können [59, 28] entnommen werden.

## 3.4 Modellierung chemischer Reaktionen in turbulenten Strömungen

### 3.4.1 Beispiele für Modelle zur Beschreibung chemischer Reaktionen

Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Problematik der Beschreibung chemischer Reaktionen in komplexen Strömungsgeometrien unter turbulenten Bedingungen. Danach wird gezeigt, wie das in dieser Arbeit verwendete Modell zur Beschreibung chemischer Reaktionen mit den turbulenten Austauschvorgängen des Strömungsfeldes gekoppelt wird. Zu diesem Zweck werden statistische Methoden angewandt, die in der Lage sind, die turbulente Vermischung zu beschreiben.

Betrachtet man die chemischen Reaktionen bei Verbrennungsvorgängen, findet man große Mechanismen mit hunderten von Reaktionen und ebenso vielen Spezies. Die daraus resultierenden Differentialgleichungssysteme stoßen an die Grenzen auch modernster Hochleistungsrechner. Es müssen dabei Vereinfachungen entwickelt werden, die anschließend erläutert werden.

- **Reduzierte Mechanismen**

Eine Möglichkeit die Anzahl der Einflußparameter zu verringern ist die Reduktion der Reaktionsmechanismen. Hierbei werden die Einflüsse der einzelnen Elementarreaktionen auf das Gesamtgeschehen analysiert. Für die Strömungsrechnung interessiert meist nur der gleichgewichtsnahen Bereich. Hier liegen viele der Elementarreaktionen bereits im Gleichgewichtszustand vor, wohingegen andere weiterhin den Verlauf der Bruttoreaktion bestimmen. Durch Sensitivitätsanalysen können einzelne Reaktionsschritte eliminiert werden.

- **Kopplungsfunktionen**

Eine weitere Möglichkeit der Reduzierung ist die Verknüpfung der chemischen

Vorgänge mit wenigen Kenngrößen (Beispielsweise dem Mischungsbruch, Reaktionsfortschrittsvariablen oder Zeitmaßen). In Vorausberechnungen werden oft die Gasdichte  $\rho$ , die Temperatur  $T$  und die Konzentrationen der chemischen Spezies  $Y_k$  in Abhängigkeit der gewählten Kenngrößen  $K_x$  bestimmt und in Tabellen abgelegt.

$$\phi_k = f(K_1, K_2, \dots, K_n) \quad \text{mit} \quad \phi_k = \rho, T, Y_k$$

Diese Kenngrößen werden innerhalb eines Programmes zur Berechnung von Strömungsvorgängen mit Hilfe von Erhaltungsgleichungen oder algebraischen Beziehungen bestimmt. Die im voraus tabellierten Größen werden durch einfache Interpolationen aus den Feldern der Kenngrößen berechnet. Dabei ändern sich die Variablen im Rechengebiet. Dadurch wird eine neue Lösung des Strömungsfeldes notwendig. Diese verändert die Verteilung der Kenngrößen und beide Prozesse müssen nun bis zur Konvergenz iterativ wiederholt werden). Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Informationen des chemischen Reaktionsmechanismus nicht eingeschränkt werden. Trotzdem ist die Anzahl der zusätzlich zu bestimmenden Erhaltungsgleichungen gering, da im Programm zur Strömungsberechnung neben den Navier-Stokes-Gleichungen nur noch die Kenngrößen  $K_x$  bestimmt werden müssen. Damit reduziert sich die zu lösenden Erhaltungsgleichungen um bis zu 80 %.

- **Kombinationen**

Natürlich ist es auch möglich, die Information reduzierter Mechanismen in Abhängigkeit von Kenngrößen zu tabellieren.

Wegen des eindeutigen Zusammenhangs zwischen dem Mischungsbruch und allen skalaren Größen wird hier nur auf diese Möglichkeit eingegangen.

Die einfachste Möglichkeit, chemische Reaktionen in Systemen mit getrennter Eduktzufuhr zu beschreiben, ist der sogenannte **'Fast-Chemistry'-Ansatz**. Ausgangspunkt ist die Annahme einer unendlich schnellen, irreversiblen Ein-Schritt-Reaktion. Die Reaktion findet in einer infinitesimal dünnen Reaktionzone statt. Außerhalb dieser Zone werden die Produkte der Reaktion mit den Edukten vermischt. Ist das stöchiometrische Mischungsverhältnis bekannt, lassen sich die Konzentrationen der Edukte, Produkte und Inertstoffe mit Hilfe von Geraden als Funktion des Mischungsbruches tabellieren. Verhält sich das zu untersuchende System adiabatisch, ist

die Temperatur analog zu beschreiben. Die von Zusammensetzung und Temperatur abhängige Gasdichte  $\rho$  ist damit ebenfalls eine Funktion des Mischungsbruchs.

$$\phi_k = f(\xi) \quad \text{mit} \quad \phi_k = Y_{Edukt}, Y_{Produkt}, Y_{Inert}, T, \rho$$

Nachteil der 'Fast Chemistry'-Ansätze ist, dass sie keine Zwischenprodukte und radikalischen Spezies beschreiben können. Weiterhin ist die Voraussetzung unendlich schneller, irreversibler chemischer Reaktionen für viele Systeme nicht erfüllt.

Eine weitere Möglichkeit, die Konzentrationen chemischer Spezies und die Temperatur eines reagierenden Gemisches in Abhängigkeit vom Mischungsbruch  $\xi$  zu tabellieren, besteht in der **Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts**. Für durchströmte Systeme ist diese Bedingung nur für hinreichend hohe Damköhler-Zahlen gegeben. Die erste Damköhlersche Zahl ist wie folgt definiert<sup>3</sup> [16]:

$$DaI = \frac{\tau}{t_c} = \frac{\text{Hydrodynamische Verweilzeit}}{\text{Chemisches Zeitmaß}} \quad (3.62)$$

Die Verweilzeit muß also deutlich größer als die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen sein, damit das System ausreichend Zeit hat, in den Gleichgewichtszustand überzugehen. Weiterhin muß die Temperatur der Stoffmischung hoch genug sein, um eventuell hemmende Aktivierungsenergien zu überwinden. Damit sind alle Variablen (Temperatur, Massenbrüche und Dichte) eindeutige Funktionen des Mischungsbruchs. Diese Funktionen sind direkt durch die Gleichgewichtszusammensetzung gegeben und werden mit Hilfe einer numerischen Minimierung der freien Gibbsschen Energie bestimmt.

$$\phi_k = f(\xi) \quad \text{mit} \quad \phi_k = Y_k, T, \rho$$

Betrachtet man den Reaktionsfortschritt bei der Verbrennung in einem Unterraum der Zusammensetzungen, so erkennt man, dass sich unabhängig vom Startpunkt im Zustandsraum letztlich nicht nur die Gleichgewichtspunkte einstellen, sondern dass die Reaktionspfade ab einer für jeden Mechanismus charakteristischen Zeit in einer Linie oder Fläche zusammenlaufen. Bei der Berechnung dieser **niedrig dimensionalen Sammler** wird der Zeitpunkt betrachtet, an dem die Konzentrationen aller Spezies nur noch vom Mischungsbruch und einigen Spezieskonzentrationen (genannt Fortschrittsvariablen  $M_1, \dots, M_k$  als Maß für den Reaktionsfortschritt) abhängen.

$$\phi_k = f(M_1 \dots M_k) \quad \text{mit} \quad \phi_k = Y_k, T, \rho$$

<sup>3</sup>Für den Spezialfall der turbulenten Damköhler-Zahl  $DaI_{tur}$  wird das hydrodynamische Zeitmaß  $\tau$  durch die Zeitskala der Turbulenz  $t_{tur}$  ersetzt:  $DaI_{tur} = \frac{t_{tur}}{t_c}$ .

### 3.4.2 Das Flamelet-Modell

Die Modellierung chemischer Reaktionen innerhalb dieser Arbeit basiert hauptsächlich auf dem Flamelet-Modell und wird daher ausführlich vorgestellt. Das Flamelet-Modell erweitert den 'Fast-Chemistry'-Ansatz um Nicht-Gleichgewichtseffekte. Es basiert auf der Vorstellung, dass die Reaktionen zweier sich vermischender Stoffströme an der Fläche stöchiometrischer Mischung  $\xi_{st}$  stattfinden. Der Aufbau dabei ist gleich der Kerzenflamme (Bild 2.2) aus Kapitel 2. Die Fläche der stöchiometrischen Mischung  $\xi_{st}$ , die Hauptreaktionszone, ist ähnlich einer Schalenhülle und in Bild 3.4 dargestellt. Die Reaktionen verlaufen nicht unendlich schnell und dürfen auch reversibel sein. Die Dicke der Reaktionsfläche bekommt eine endliche Ausdehnung. Die Vorstellung, turbulente nicht-vorgemischte Diffusionsflammen durch Ensembles und eine Überlagerung laminarer 'Flämmchen' darstellen zu können, wurde von Williams [20] eingeführt. Peters [23, 24] entwickelte nun unter der Annahme, dass die Längenskalen der turbulenten Wirbel viel größer sind als die Dicke der Reaktionszone der laminaren Diffusionsflamelets, das Flamelet-Modell für die nicht-vorgemischte Verbrennung. Berücksichtigt man den physikalischen Geltungsbereich, ist es möglich den Flamelet-Ansatz auf andere reaktive Systeme mit getrennter Eduktzufuhr anzuwenden.

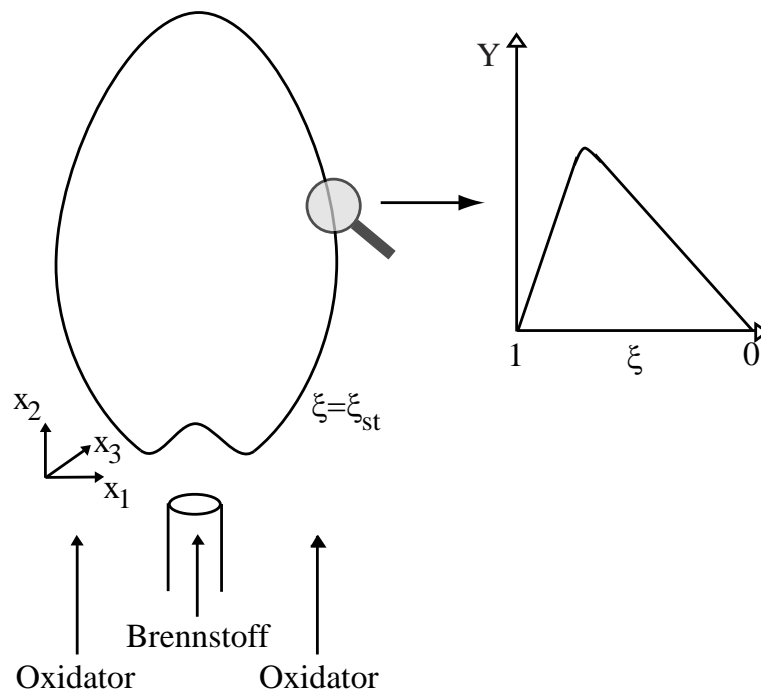


Abbildung 3.4: Auftragung der Konzentration einer intermediären Spezies über der  $\xi$  Achse, die senkrecht auf der Fläche stöchiometrischer Mischung steht.

### 3.4.2.1 Mathematische Beschreibung des Flamelet-Modells

Ausgangspunkt der Ableitung ist die in Kapitel 3.1 vorgestellte Erhaltungsgleichung für die Massenanteile der einzelnen Spezies  $Y_l$ .

$$\frac{\partial \rho Y_l}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_k Y_l}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \rho D_l \frac{\partial Y_l}{\partial x_k} \right] + w_l. \quad (3.63)$$

Zur Vereinfachung soll angenommen werden, dass alle Spezies gleich schnell diffundieren ( $D_1 = D_2 = \dots = D_l = D$ )<sup>4</sup>. Damit ist

$$Le_l = \frac{\lambda}{\rho c_p D_l} = 1$$

erfüllt. Die Fläche stöchiometrischer Mischung ist durch

$$\xi(\mathbf{x}, t) = \xi_{St}$$

gegeben. In ihrer unmittelbaren Umgebung finden die chemischen Reaktionen statt. Außerhalb dieses Bereiches kann man den Fortschritt der chemischen Reaktionen als 'eingefroren' betrachten.

Als nächster Schritt wird ein neues Koordinatensystem definiert, das der Kontur der Reaktionsfläche angepaßt ist. Eine Koordinate soll senkrecht auf der Fläche der stöchiometrischen Mischung stehen. Sie entspricht dem Mischungsbruch  $\xi$  und ersetzt  $x_1$ . Mit  $x_2 = x_2^*$ ,  $x_3 = x_3^*$  und  $t = t^*$  ergeben sich die folgenden Transformationsregeln:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t^*} + \frac{\partial \xi}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial \xi}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial x_k^*} \frac{\partial \xi}{\partial x_k} + \frac{\partial \xi}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad \text{mit } k = 2, 3. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Die Anwendung dieser Regeln auf Gleichung (3.63) führt zu:

$$\rho \frac{\partial Y_l}{\partial t^*} = \rho D \left( \frac{\partial \xi}{\partial x_k} \right)^2 \frac{\partial^2 Y_l}{\partial \xi^2} + w_l - \hat{R}(Y_l). \quad (3.65)$$

Der Operator  $\hat{R}$  enthält die Ableitungen in Richtung der Koordinaten  $Z_2$  und  $Z_3$ :

<sup>4</sup>Für den Fall, dass es große Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten gibt, wird die Ableitung bedeutend komplexer. Eine Lösung hierzu findet man in den Arbeiten von Pitsch [25, 26].

$$\begin{aligned} \hat{R} = & \rho \left( u_2 \frac{\partial}{\partial x_2^*} + u_3 \frac{\partial}{\partial x_3^*} \right) - \frac{\partial(\rho D)}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_2^*} - \frac{\partial(\rho D)}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_3^*} \\ & - \rho D \sum_{k=2}^3 \left( 2 \frac{\partial \xi}{\partial x_k} \frac{\partial^2}{\partial \xi \partial x_k^*} + \frac{\partial^2}{\partial x_k^{*2}} \right). \end{aligned} \quad (3.66)$$

Wichtig ist, an dieser Stelle festzuhalten, dass Gleichung (3.63) und Gleichung (3.65) vollkommen identisch sind.

Der entscheidende Schritt der Ableitung besteht nun darin, zu zeigen, dass der Restterm  $\hat{R}(Y_l)$  viel kleiner ist als der erste Term der rechten Seite von Gleichung (3.65). Damit darf man  $\hat{R}(Y_l)$  vernachlässigen:

$$\rho D \left( \frac{\partial \xi}{\partial x_k} \right)^2 \frac{\partial^2 Y_l}{\partial \xi^2} \gg \hat{R}(Y_l). \quad (3.67)$$

Abbildung 3.4 zeigt den Verlauf der Konzentration einer intermediären Spezies über der  $\xi$ -Achse, die senkrecht auf der Fläche stöchiometrischer Mischung steht.

Der Verlauf der Konzentration  $Y_{intermed.}$  bestätigt die Richtigkeit der Vernachlässigung des Restterms  $\hat{R}(Y_l)$ . In ihm sind die partiellen Ableitungen enthalten, die in Richtung der Koordinaten  $Z_2$  und  $Z_3$  verlaufen. Es ist einleuchtend, dass die Gradienten entlang der Mischungsbruchkoordinate deutlich größer sind, als die Gradienten, die parallel zur Fläche stöchiometrischer Mischung liegen. Dieses Verhalten wird auch in asymptotischen Untersuchungen bestätigt.

Die Erhaltungsgleichungen aller Spezies  $Y_l$  werden damit im Flamelet-Ansatz eindimensional in der Koordinate des Mischungsbruchs formuliert. Den Einfluß des äußeren Strömungsfeldes gibt die skalare Dissipationsrate  $\chi$  wieder:

$$\chi = 2D \left( \frac{\partial \xi}{\partial x_k} \right)^2 = 2D \left[ \left( \frac{\partial \xi}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \xi}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \xi}{\partial x_3} \right)^2 \right]. \quad (3.68)$$

$\chi$  trägt die Einheit [1/s] und kann als Inverse einer charakteristischen Diffusionzeit betrachtet werden. Die physikalische Bedeutung dieser Größe wird im folgenden Abschnitt 3.4.2.2 dargestellt.

Sieht man von Zünd- und Verlöschungsvorgängen ab, lautet nun die stationäre Speziestransportgleichung im Flamelet-Raum:

$$0 = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 Y_l}{\partial \xi^2} + w_l. \quad (3.69)$$

Führt man eine analoge Ableitung für die Bilanzgleichung der Enthalpie (s. Gl. (3.11)) durch, so ergibt sich:

$$0 = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial \xi^2} + S_h. \quad (3.70)$$

Daraus läßt sich eine äquivalente Beziehung für die direkte Berechnung der Temperatur ableiten [23]:

$$0 = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} - \sum_{l=1}^N \frac{h_l}{c_p} w_l + \frac{1}{c_p} S_h. \quad (3.71)$$

Unter Vorgabe verschiedener skalarer Dissipationsraten löst man das System eindimensionaler Erhaltungsgleichungen, das aus den Gleichungen (3.69) und (3.71) besteht. Danach liegen die Konzentrationen der Spezies  $Y_l$ , die Temperatur  $T$  und ableitbare Größen als Funktionen des Mischungsbruchs  $\xi$  und der skalaren Dissipationsrate  $\chi$  vor:

$$\phi_k = f(\xi, \chi) \quad \text{mit} \quad \phi_k = Y_k, T, \rho$$

Bei dieser Vorgehensweise können komplexe, detaillierte Reaktionsmechanismen verwendet werden.

### 3.4.2.2 Die skalare Dissipationsrate

Die skalare Dissipationsrate wird durch das Quadrat des Gradienten des Mischungsbruchs definiert (vgl. Gl. (3.68)). Seine örtliche Verteilung und damit auch das Gradientenquadrat  $(\text{grad } \xi)^2$  wird durch den konvektiven und diffusiven Transport im Strömungsfeld bestimmt. Damit ist die skalare Dissipationsrate ein Maß für die am Ort angreifenden Transportprozesse. In der Auftragung der Temperatur über dem Mischungsbruch bei zunehmender skalarer Dissipationsrate  $\chi_{St}$  (in Pfeilrichtung) spiegelt sich dieses Verhalten wieder (vgl. Abbildung 3.5).

Die Erhöhung der skalaren Dissipationsrate ist mit einer Zunahme des lokalen Transportes verbunden. Es wird mehr Wärme aus der Reaktionszone transportiert und die Temperatur sinkt. Dieses Verhalten ist auch einer Auftragung der maximalen Temperatur  $T_{max}$  über der skalaren Dissipationsrate  $\chi$  zu entnehmen.

Der obere Ast der Kurve entspricht einem brennenden Flamelet. Bewegt man sich auf dem oberen Teil der Kurve von links nach rechts, entspricht das der Erhöhung der skalaren Dissipationsrate. Es wird immer mehr Wärme aus der Reaktionszone transportiert, bis die Reaktion am Punkt L zum Erliegen kommt und verlöscht. Wird anschließend  $\chi$  wieder erniedrigt, dann zündet das Flamelet am Punkt Z und die Temperatur erhöht sich (gestrichelte Linie).

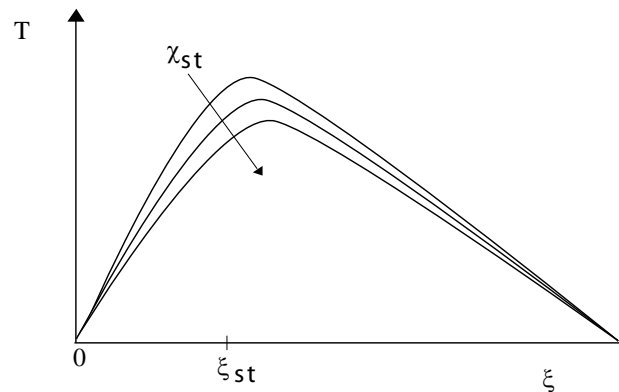


Abbildung 3.5: Auftragung der Temperatur für verschiedene Werte von  $\chi$ .

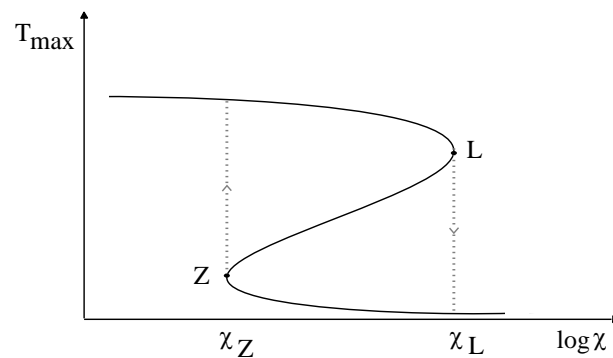


Abbildung 3.6: Auftragung der Maximaltemperatur über  $\log(\chi)$ .

Die Lösung der Flamelet-Gleichungen erfordert die Vorgabe der skalaren Dissipationsrate. Möchte man die Informationen des chemischen Mechanismus im Voraus tabellieren, muss dieser Prozeß unabhängig von der Lösung des Strömungsfeldes stattfinden<sup>5</sup>.

Die skalare Dissipationsrate ist eine Funktion des Ortes und daraus folgt auch, dass sie nach der Koordinatentransformation in den Flamelet-Raum eine Funktion des Mischungsbruches ist:

$$\chi = f(\mathbf{x}) \quad \rightarrow \quad \text{Koordinatentransformation} \quad \rightarrow \quad \chi = f(\xi).$$

<sup>5</sup>Eine Alternative ist das 'Representative Interactive Flamelet'(RIF)-Modell, das die gekoppelte Berechnung von Flamelets im Strömungscode vorsieht. Diese Methode ist sehr aufwendig, da zusätzlich an jedem Punkt des Strömungsfeldes und in jedem Iterationsschritt das eindimensionale Gleichungssystem der Flamelets gelöst werden muß. Nähere Informationen findet sich in [25, 27].



Also wäre der Verlauf von  $\chi = f(\xi)$  in den Flamelet-Rechnungen vorzugeben. Dieser ist unbekannt und muss durch Modellierungsannahmen beschrieben werden. Die einfachste Möglichkeit besteht darin

$$\chi = f(\xi) = \chi_{St} \quad (3.72)$$

zu setzen ( $\chi_{St}$  ist die skalare Dissipationsrate am Punkt stöchiometrischer Mischung). Diese Annahme basiert darauf, dass die an der Fläche stöchiometrischer Mischung angreifende skalare Dissipationsrate  $\chi_{St}$  für den Transport im gesamten Flamelet bestimmend ist.

Untersuchungen zeigen, dass der Konzentrationsverlauf einer intermediären chemischen Spezies ausschließlich im engen Bereich um  $\chi_{St}$  ein Maximum durchläuft, bzw. die 2. Ableitung ungleich Null ist.

Damit folgt:

$$\phi_k = f(\xi, \chi_{St}) \quad \text{mit} \quad \phi_k = Y_k, T, \rho. \quad (3.73)$$

Den Fehler, den man bei dieser Vorgehensweise begeht ist, über die Dicke der Reaktionszone mit  $\chi_{St}$  eine konstante skalare Dissipationsrate anzunehmen. Eine Möglichkeit, auch außerhalb der Reaktionszone  $\chi(\xi)$  im Voraus zu bestimmen, ist die Annahme, dass die laminaren Flamelets die Struktur instationärer, eindimensionaler Mischungsschichten aufweisen. Daraus läßt sich der folgende Zusammenhang ableiten [25, 27]:

$$\chi(\xi) = \chi_{st} \exp \left( 2 \left( [\operatorname{erfc}^{-1}(2 \xi_{St})]^2 - [\operatorname{erfc}^{-1}(2 \xi)]^2 \right) \right). \quad (3.74)$$

Der Begriff  $\operatorname{erfc}^{-1}$  steht für die komplementäre, inverse Fehlerfunktion. Es ist anzumerken, dass bei der Ableitung dieses Zusammenhangs eine konstante Dichte und ein konstanter Diffusionskoeffizient  $D_\xi$  für den Mischungsbruch vorausgesetzt werden.

Appel [28] passte Gleichung (3.74) an Gegenstromflammen mit unterschiedlichen Streckungsraten  $a$  an. Gegenstromflammen besitzen zwei sich gegenüberliegende Brenner, deren Stoffströme gegeneinander gerichtet sind. In der praktischen Anordnung der Gegenstromflamme werden die Gegenströme durch Konvektion zusammengebracht und vermischen sich dann als ein Resultat eines Diffusionsprozesses. Es entsteht ein 'Diffusionsflamelet'. Die Streckungsrate  $a$  ergibt sich zu

$$a = \frac{u_{\text{Brennstoff}} - u_{\text{Oxidator}}}{h}$$

mit Abstand  $h$  zwischen den Brennerplatten.

Appel verwendet folgende Formulierung für  $\chi$ :

$$\chi(\xi) = \chi_{st} \exp \left( -(\xi - 0.5)^2 + (\xi_{st} - 0.5)^2 \right) / 0.06 \quad (3.75)$$

Diese Formulierung wurde von Appel validiert und wird in dieser Arbeit verwendet. Die Form der Funktion ermöglicht es den Verlauf von  $\chi$  über dem Mischungsbruch nur in Abhängigkeit der skalaren Dissipationsrate am Ort stöchiometrischer Mischung zu bestimmen. Sie garantiert, dass am Punkt der stöchiometrischen Mischung  $\chi(\xi) = \chi_{st}$  gilt. Außerdem nimmt man an, dass bei  $\xi=0.5$   $\chi$  ein Maximum durchläuft und der Verlauf symmetrisch ist.

### 3.4.2.3 Beschreibung des iterativen Lösungsprozesses

Die Kopplung der physikalischen Variablen mit den Kenngrößen  $\tilde{\xi}$  und  $\tilde{\chi}$  aus dem Strömungsfeld erfolgt in einem iterativen Lösungsprozesses. Diese Kenngrößen werden innerhalb eines Programmes zur Berechnung von Strömungsvorgängen mit Hilfe von den Erhaltungsgleichungen oder algebraischen Beziehungen bestimmt. In Vorausberechnungen werden die Temperatur  $T$ , die Konzentrationen der chemischen Spezies  $Y_k$  und der Rußvolumenbruch  $Fv$  in Abhängigkeit von  $\xi$  und  $\chi$  bestimmt und in Tabellen abgelegt.

$$\phi_k = f(\xi, \chi_{st}) \quad \text{mit} \quad \phi_k = T, Y_k, Fv \quad (3.76)$$

Die im voraus tabellierten Größen werden durch einfache Interpolationen aus den Feldern der Kenngrößen berechnet. Dabei ändern sich die Massendichte und die Viskosität im Rechengebiet. Dadurch wird eine neue Lösung des Strömungsfeldes notwendig. Diese verändert die Verteilung der Kenngrößen und beide Prozesse müssen nun bis zur Konvergenz iterativ wiederholt werden. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Informationen des chemischen Reaktionsmechanismus nicht eingeschränkt werden.

### 3.4.2.4 Mittelung der Variablen aus den Flamelet-Tabellen

Auf der Ebene der hier verwendeten Modelle werden die Ensemble Mittelwerte berechnet. Diese erhält man aus der Wichtung von (3.76) mit einer gemeinsamen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion und anschließender Mittelung nach Gleichung (3.77).

$$\tilde{\phi}_k = \int_0^1 \int_0^\infty \phi(\xi, \chi_{st}) \tilde{p}(\xi, \chi_{st}) d\chi d\xi \quad \text{mit} \quad \phi_k = Y_k, T, \rho. \quad (3.77)$$

Man muss für die Bestimmung der entsprechenden Werte im Strömungsfeld also die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von  $\chi$  und  $\xi$  kennen.

Unter der Annahme statistischer Unabhängigkeit läßt sich die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von  $\xi$  und  $\chi$  folgendermaßen faktorisieren

$$\tilde{p}(\xi, \chi_{St}) = \tilde{p}(\xi) \cdot \tilde{p}(\chi_{St}) \quad (3.78)$$

mit der Randverteilung

$$\tilde{p}(\chi_{St}) = \int_0^1 \tilde{p}(\xi, \chi_{St}) d\xi. \quad (3.79)$$

Folgend wird für die skalare Dissipationsrate und den Mischungsbruch gezeigt, wie man aus den zentralen Momenten die dazugehörigen PDFs berechnet.

### 3.4.2.5 'Presumed'-PDF für die skalare Dissipationsrate

Für die Berechnung der PDF des Mischungsbruchs aus zentralen Momenten fehlt an dieser Stelle eine Transportgleichung für dessen Varianz. Diese läßt sich aus den in Kapitel 3 vorgestellten Erhaltungsgleichungen herleiten [26, 38]. Es fließen wieder die bei der Herleitung der gemittelten Transportgleichungen gemachten Annahmen ein (vgl. Kap. 3.2). Weitere Terme werden mit Hilfe der 'Dissipationshypothese' [29] geschlossen. Damit ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \widetilde{\xi'^2})}_{\text{zeitliche Änderung}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{\rho} \tilde{u}_k \widetilde{\xi'^2})}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \bar{\rho} D + \frac{\mu_t}{\sigma_{\xi'^2}} \right) \frac{\partial \widetilde{\xi'^2}}{\partial x_k} \right]}_{\text{Diffusion}} + \quad (3.80)$$

$$\underbrace{C_{\xi'^2,1} \mu_t \left[ \frac{\partial \tilde{\xi}}{\partial x_k} \frac{\partial \tilde{\xi}}{\partial x_k} \right]}_{\text{Erzeugung}} - \underbrace{C_{\xi'^2,2} \bar{\rho} \frac{\tilde{\epsilon}}{k} \widetilde{\xi'^2}}_{\text{Dissipation}}. \quad (3.81)$$

Für die Modellkonstanten findet man die folgenden Werte [30]:

$$C_{\xi'^2,1} = \frac{1}{\sigma_{\xi'^2}} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\xi'^2} = 0,7 \quad C_{\xi'^2,2} = 2,0.$$

Für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der skalaren Dissipationsrate ist es üblich eine logarithmische Normalverteilung anzunehmen [31, 32].

Die Annahme eines konstanten Verhältnisses zwischen den Zeitskalen der skalaren und der turbulenten Schwankungen führt zu folgendem Ausdruck für die mittlere skalare Dissipationsrate  $\tilde{\chi}_{St}$ :

$$\tilde{\chi}_{St} = C_\chi \widetilde{\xi}^{n_2} \frac{\tilde{\epsilon}}{k}. \quad (3.82)$$

Dieser Zusammenhang muss dem Dissipationsterm in der Erhaltungsgleichung der Varianz des Mischungsbruchs (3.81) entsprechen. Damit ist:

$$C_{\widetilde{\xi}^{n_2}, 2} \bar{\rho} \frac{\tilde{\epsilon}}{k} \widetilde{\xi}^{n_2} = \bar{\rho} \tilde{\chi}_{St} \quad \text{mit} \quad C_\chi = C_{\widetilde{\xi}^{n_2}, 2}. \quad (3.83)$$

Die Definition der logarithmischen Normalverteilung [33] führt zur Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für  $\chi_{St}$ :

$$\tilde{p}(\chi_{St}) = \frac{\log e}{\chi_{St} \sigma_{log} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\log \chi_{St} - \mu_{log})^2}{2\sigma_{log}^2}\right). \quad (3.84)$$

Die Parameter  $\mu_{log}$  und  $\sigma_{log}$  geben den Mittelwert und die Varianz der transformierten Zufallsgröße

$$f_\chi = \log \chi_{St}$$

wieder. Sie stehen mit dem Mittelwert und der Varianz von  $\chi_{St}$  in folgendem Zusammenhang:

$$\tilde{\chi}_{St} = \exp\left(\mu_{log} + \frac{\sigma_{log}^2}{2}\right), \quad \widetilde{\chi}_{St}^{n_2} = \exp(\sigma_{log}^2 - 1) \exp(2\mu_{log} + \sigma_{log}^2). \quad (3.85)$$

Mit Gleichung (3.82) ist der Mittelwert der skalaren Dissipationsrate zugänglich und damit ist  $\mu_{log}$  aus dem oben stehenden Zusammenhang zu berechnen. Da wenige Messwerte für die Breite der Verteilung der skalaren Dissipationsrate  $\chi_{St}$  bekannt sind, ist es gängige Praxis,  $\sigma_{log}$  direkt vorzugeben. In der Literatur [31, 32, 34] findet man für  $\sigma_{log}$  Werte zwischen 1 und 2. Liew [31] stellte fest, dass die Wahl des Parameters im angegebenen Bereich keinen Einfluss auf das erzielte Ergebnis hat. In der vorliegenden Arbeit wurde nach [32]  $\sigma_{log} = \sqrt{2}$  gesetzt.

Abbildung 3.7 zeigt zur Verdeutlichung die Verläufe verschiedener PDFs für die skalare Dissipationsrate  $\chi_{St}$ :

### 3.4.2.6 'Presumed'-PDF für den Mischungsbruch

Für die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Mischungsbruchs  $\xi$  aus zentralen Momenten existieren verschiedene Annahmen über die Form der Verteilungen. Am häufigsten begegnet man in der Literatur Beta- [36, 37, 15] und abgeschnittenen Gauß-Verteilungen [35, 26, 38, 39].

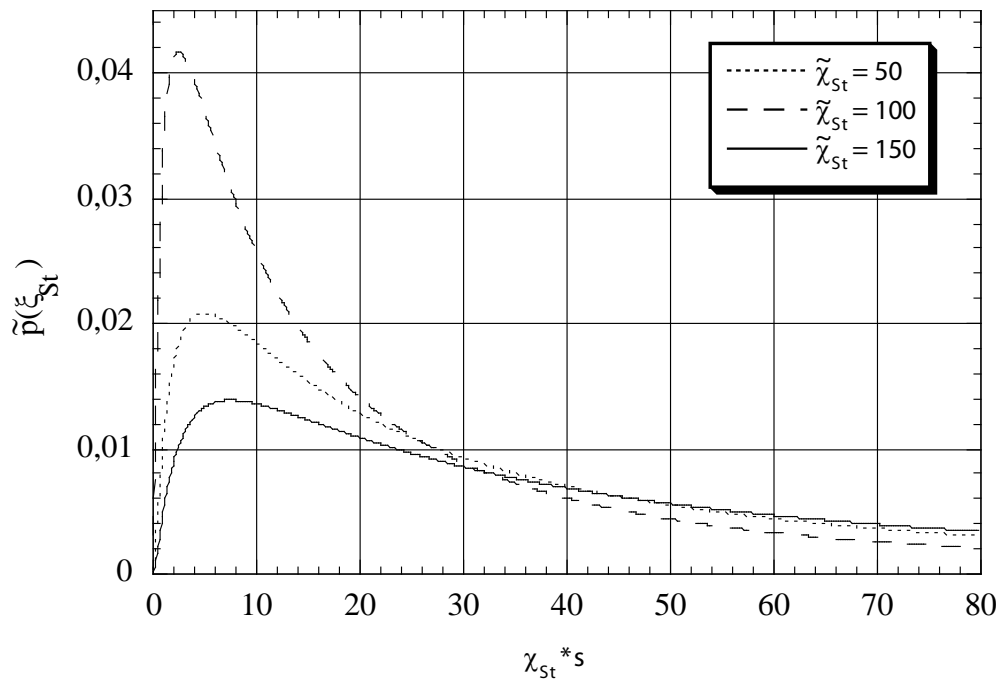


Abbildung 3.7: Verläufe der PDF der skalaren Dissipationsrate für verschiedene Mittelwerte  $\tilde{\chi}_{St}$  unter der Vorgabe  $\sigma_{log}^2 = 2$

Nach Heyl [77] wurde eine Beta-Funktion zur Berechnung der PDF  $\tilde{p}(\xi)$  genutzt. Dieses hat verschiedene Gründe:

- Geringer numerischer Aufwand  
Im Vergleich zu abgeschnittenen Gauß-Funktionen ist der numerische Aufwand bei der Berechnung von Beta-Funktionen geringer, da der Normierungsschritt<sup>6</sup> entfällt. Die Gauß-Funktion erreicht niemals den Wert null und muß, wenn sie an den Rändern abgeschnitten wird, normiert werden.
- Vielfalt der Formen  
Wie aus Abbildung 3.8 zu ersehen ist, kann die Beta-Funktion grundsätzlich verschiedene Formen annehmen. Sie kann zwei Maxima am Rande, symmetrische Verteilungen um einen Mittelwert oder einen der logarithmischen Normalverteilung ähnelnden Zusammenhang wiedergeben. Damit ist sie den abgeschnittenen Gauß-Funktionen überlegen.

<sup>6</sup>Die Gesamtwahrscheinlichkeit aller möglichen Ereignisse muss eins ergeben.

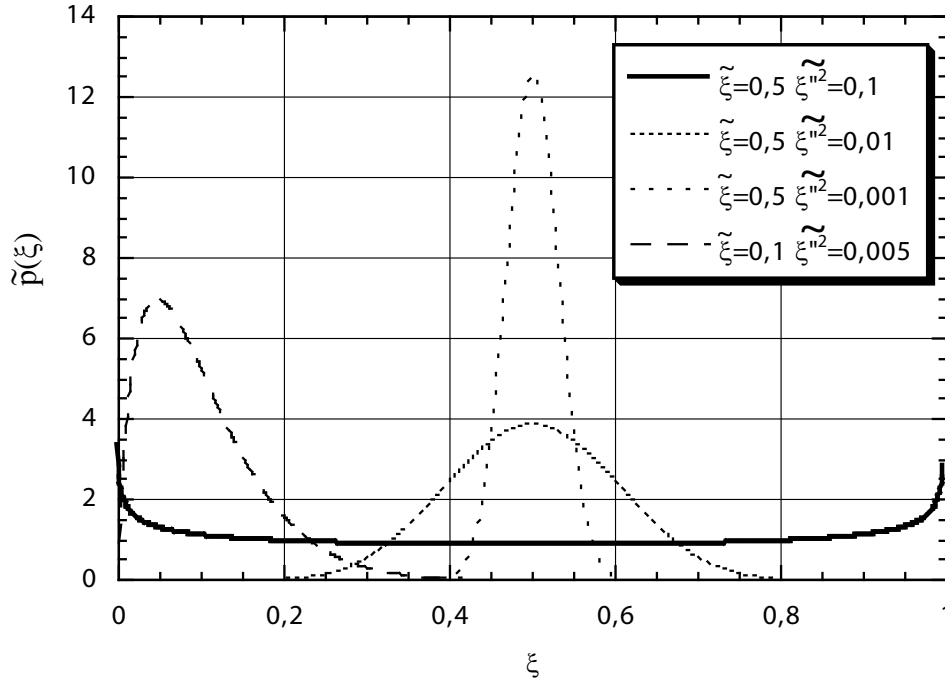


Abbildung 3.8: Verlauf der Beta-Funktion für verschiedene vorgegebene Mittelwerte  $\tilde{\xi}$  und Varianzen  $\tilde{\xi}^{m2}$ .

Für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion auf Basis der Beta-Funktion ergibt sich folgender Zusammenhang [15, 6, 10]:

$$\tilde{p}(\xi) = \frac{\xi^{\alpha-1} (1-\xi)^{\beta-1}}{\int_0^1 \xi^{\alpha-1} (1-\xi)^{\beta-1} d\xi} = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha) \Gamma(\beta)} \xi^{\alpha-1} (1-\xi)^{\beta-1}. \quad (3.86)$$

Die Definition der Gamma-Funktion lautet [33]:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt. \quad (3.87)$$

Die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  sind Funktionen des Mittelwertes und der Varianz des Mischungsbruches:

$$\alpha = \frac{\tilde{\xi}^2 (1-\tilde{\xi})}{\tilde{\xi}^{m2}} - \tilde{\xi}, \quad \beta = \frac{\tilde{\xi} (1-\tilde{\xi})^2}{\tilde{\xi}^{m2}} - (1-\tilde{\xi}) = \alpha \left( \frac{1-\tilde{\xi}}{\tilde{\xi}} \right). \quad (3.88)$$

Damit sind alle Parameter gegeben, die PDF des Mischungsbruches zu berechnen.

Der nachfolgende Ablaufplan zeigt den iterativen Lösungsprozess des Strömungscodes ComChem2D (siehe Abschnitt 4.2).

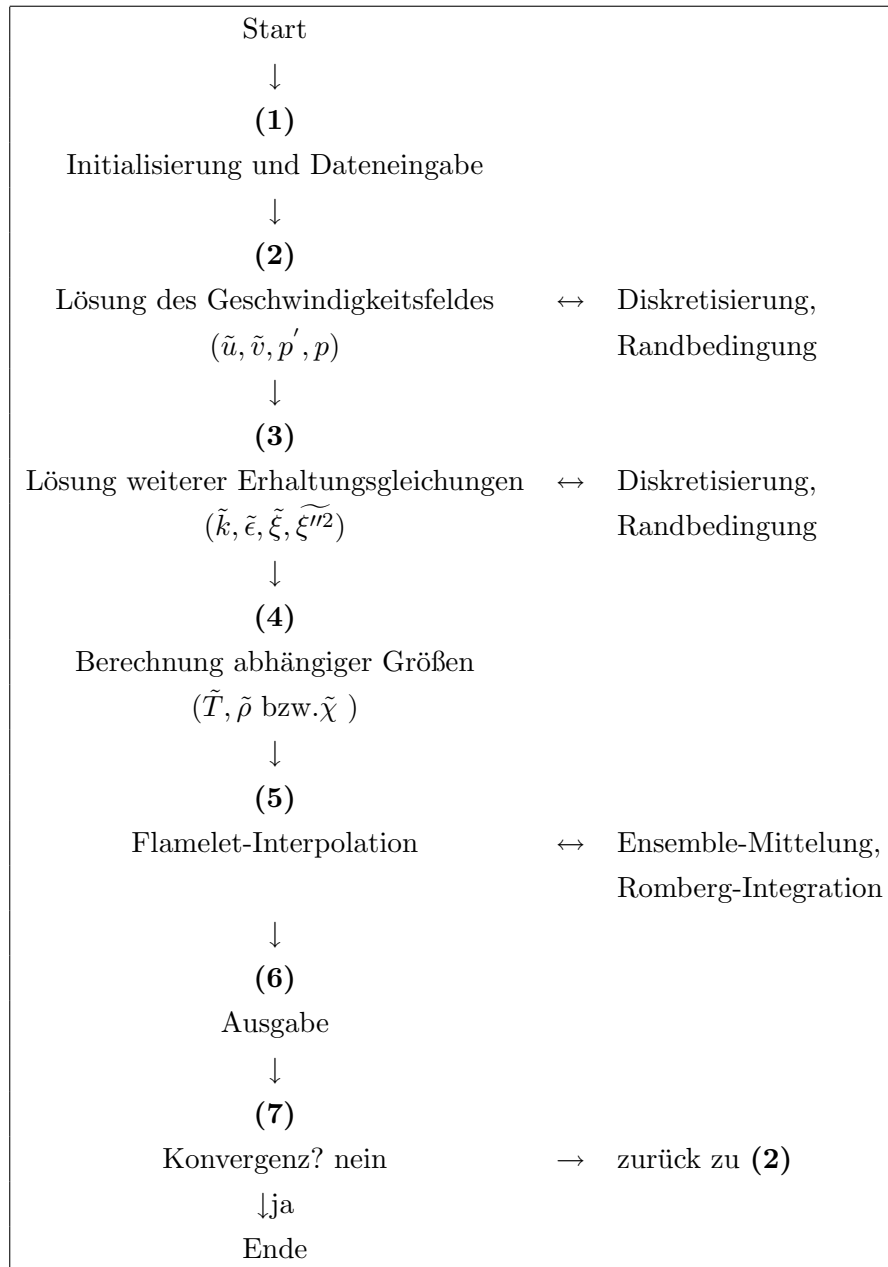


Tabelle 3.2: Ablaufplan des iterativen Lösungsprozesses des Programmes ComChem2D





# Kapitel 4

## Beschreibung der Simulationsprogramme

In diesem Kapitel werden die Systeme vorgestellt, die im Folgenden numerisch simuliert werden. Dabei wird kurz auf charakteristische Kriterien und Besonderheiten eingegangen ohne dass eine vollständige Beschreibung angestrebt wird. Eine quantitative Auslegung und Berechnung chemischer Reaktoren erfordert die Berücksichtigung der Kinetik der chemischen Reaktion, Phänomene des Stoff- und Wärmeübergangs und das hydrodynamische Verhalten der Reaktionsphasen.

Zu jedem Reaktormodell wird das Programmpaket vorgestellt, mit welchem die entsprechenden Reaktoren oder Strömungssysteme simuliert wurden. Bei dem Simulationsprogramm ComChem2D wird außerdem noch auf die Änderungen und Erweiterungen im Rahmen dieser Arbeit eingegangen.

### 4.1 Eindimensionales Modell des Strömungsrohres

Zur Simulation von eindimensionalen Systemen wie beispielsweise einer vorgemischten flachen Flamme nimmt man eine kontinuierliche Reaktionsführung ohne Rückvermischung der Reaktionsmasse im Reaktor an. Dabei werden konvektive und diffusive Transportprozesse entlang der Hauptachse  $x_1$  der Strömungsrichtung berücksichtigt. Die eindimensionalen Erhaltungsgleichungen für die gesamte Masse, die Massenbrüche der chemischen Spezies und die Energie können aus Gleichungen 3.7 bis 3.14 abgeleitet werden und sind im Anhang C einzusehen.

### 4.1.1 Simulationsprogramm SOFOKLES

Zur Berechnung der chemischen und physikalischen Vorgänge verwendet man PREMIX bzw. SOFOKLES. PREMIX läuft in Verknüpfung mit dem CHEMKIN-Paket [61]. SOFOKLES [66] stellt eine Erweiterung von PREMIX dar, indem die Bildung und Oxidation von Ruß, und die Berechnung von Gegenstromflammen in PREMIX eingefügt wurden. Der in dem Paket befindliche CHEMKIN Interpreter stellt die chemischen Reaktionen des implementierten Mechanismus und die entsprechend dazugehörigen thermodynamischen Daten PREMIX als Binärdatei zur Verfügung. Ein weiteres vorgeschaltetes Program, CHEMKIN TRANFIT, erzeugt die notwendigen Binärdateien, die die temperaturabhängigen Transporteigenschaften wie beispielsweise Viskosität und binäre Diffusionskoeffizienten sämtlicher Spezies enthalten. Die beschriebenen eindimensionalen Erhaltungsgleichungen werden mit Hilfe von finiten Differenzen diskretisiert. Die Terme in den Erhaltungsgleichungen, die den konvektiven Transport beschreiben, werden mit dem 'Up-Wind'-Verfahren diskretisiert. Terme, die den diffusiven Transport darstellen, werden mit Hilfe von zentralen Differenzen zerlegt. Durch die Diskretisierung entsteht ein nichtlineares Gleichungssystem, welches mit Hilfe eines gedämpften Newtonverfahrens [65] gelöst wird.

## 4.2 Zweidimensionales Modell eines Strömungsfeldes

Zur Simulation von zweidimensionalen Systemen, hier einem Strömungsfeld innerhalb eines Rohrreaktors, werden neben den axialen Temperatur- und Dichtegradienten im Strömungrohr auch radiale Temperatur- und Dichtegradienten berücksichtigt. Die eindimensionalen Erhaltungsgleichungen für die gesamte Masse, die Massenbrüche der chemischen Spezies und die Energie stehen im Anhang C. Für den turbulenten Fall gelten die in Abschnitt 3.2.1 aufgeführten Gleichungen.

### 4.2.1 Simulationsprogramm ComChem2D

Für die zweidimensionalen Simulationen wurde der am ICT entwickelte Programmcode ComChem2D <sup>1</sup> verwendet. ComChem2D basiert auf Arbeiten von Spalding und Srivatsa von 1977 [67]. Die Ursprungsversion trug den Namen CORA<sup>2</sup> und wurde

---

<sup>1</sup>ComChem2D steht für: Complex Chemistry in 2 Dimensions

<sup>2</sup>CORA steht für: Combustion and Radiation Analyser, 2-dimensional

von Lutz (1984) [68] und Bockhorn (1989) [26] um Modelle erweitert, die es mit Hilfe mehrdimensionaler Delta- und Gauß-Verteilungen erlauben, einfache chemische Mechanismen in turbulenten Strömungen zu berechnen. Diese Version bekam den Namen BIGMIX. Ausgehend vom Entwicklungsstand des Programmes BIGMIX von 1989 wurden von Heyl [77] Erweiterungen wie höhere Diskretisierungsverfahren, zusätzliche Druckkorrekturverfahren, Flamelet-Einbindung und Interpolationsroutinen implementiert.

Zurückgreifend auf die Arbeit von Heyl [77] wurde hauptsächlich das von ihm vorgeschlagene Diskretisierungsschema und Druckkorrekturverfahren verwendet. Zur Berechnung des Systems gekoppelter partieller Differentialgleichungen werden die differentiellen Transportgleichungen durch Diskretisierung in algebraische Gleichungen überführt. In dieser Arbeit wird hauptsächlich das QUICKS-Verfahren als Finite Volumen Methode verwendet. Dabei werden die Erhaltungsgleichungen in einzelnen Kontrollvolumina über den Raum integriert. Zur Bestimmung der Werte an den Kontrollvolumengrenzen werden drei Nachbarpunkte um die interessierende Nachbargrenze berücksichtigt und mit einer Interpolationsparabel verbunden. Das QUICKS-Verfahren vermag Wirbel mit negativer Geschwindigkeit abzubilden. Das ebenfalls verwendete HYBRID-Verfahren verwendet den Zentralknoten-Ansatz, als auch das Upwind-Verfahren. Der Zentralknoten-Ansatz wird im diffusionskontrollierten Bereich verwendet, wohingegen im Bereich konvektiv dominanter Strömung der Upwind-Ansatz genutzt wird. Zur Bestimmung des Druckfeldes muß ein Geschwindigkeitsfeld gefunden werden, das die Bilanzgleichungen der Impulse und der Masse gleichzeitig erfüllt. Unter Annahme eines geschätzten Druckfeldes und Korrekturtermen wird die Impulserhaltung und Massenerhaltung so abgeglichen, dass beide simultan erfüllt sind. Dazu wurde das Druckkorrekturverfahren Simpler gewählt.

Als Randbedingungen gelten an den Einlässen Dirichlet-Randbedingungen (der Wert der Variablen  $\phi_R$  wird an der Berandung vorgegeben, also  $\phi_R = Z$ ). An den Symmetrieachsen und Auslässen sind Null-Flußbedingungen ( $\frac{\partial \phi_R}{\partial x_\perp} = 0$ ) definiert. Im wandnahen Bereich gelten die logarithmischen Wandgesetze [9, 72]. Auf der Wand selbst ist die Geschwindigkeit und die Turbulenzenergie gleich Null.

Für jede Variable  $\phi$  resultiert aus der diskretisierten zweidimensionalen Erhaltungsgleichung jeweils eine pentadiagonale Koeffizientenmatrix. Diese Matrix wird mithilfe eines ADI-Verfahrens [69, 70] in zwei tridiagonale Matrizen zerlegt. Diese werden mit dem Thomas-Algorithmus [71] gelöst. Als Turbulenzmodell wird das  $k$ - $\epsilon$ -Modell nach Launder und Spalding [18] verwendet. Zur Lösung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion siehe Abschnitt 3.4.2.

Hinzugekommen sind innerhalb der vorliegenden Arbeit:

- Änderung des vorgegebenen Turbulenzgrades auf 2 %
- Neue Randbedingungen für das  $k$ - $\epsilon$ -Modell

$$\begin{aligned}\tilde{k}(r) &= 1.5 * 0.02^2 * \tilde{u}(r)^2 \\ \tilde{\epsilon}(r) &= 0.164 \frac{\tilde{k}^{3/2}}{l}\end{aligned}$$

aus der Prandtl-Kolmogorov-Formel [72] mit  $\eta_k = C_\epsilon \frac{\tilde{k}^{3/2}}{\epsilon}$   
(Makrolängenmaß  $\eta_k =$  Düsendurchmesser  $l$ ,  $C_\epsilon = C_d^{0.75}$ , siehe Abschnitt 3.2.2)

- Vorausberechnung der Flamelet-Strukturen mit SOFOKLES
- Routinen zur Einbindung der Flamelet-Tabellen
- Einbindung der Flamelet-Tabellen mit Ruß

# Kapitel 5

## Simulationen reagierender Strömungen

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt darauf, verschiedene, komplexe Verbrennungssysteme zu simulieren und mit Experimenten zu vergleichen. Dabei werden verschiedene Flammentypen modelliert. Es soll untersucht werden, ob die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Modelle geeignet sind.

Zunächst werden einfachere Systeme, nämlich laminare Flammen, berechnet. Als nächster Schritt erfolgt die Simulation einer laminaren Gegenstromflamme. Danach werden im zweiten Teil des Kapitels mehrere Beispiele turbulenter reagierender Strömungen aufgeführt.

Turbulente nicht vorgemischte Flammen sind von großem Interesse in praktischen Anwendungen. Man findet sie beispielsweise in Düsentriebwerken, Dieselmotoren und Öfen. Da sich Brennstoff und Oxidationsmittel erst im Verbrennungsraum vermischen, sind nicht vorgemischte Flammen im Hinblick auf sicherheitstechnische Überlegungen einfacher zu handhaben als vorgemischte Flammen. In dem Abschnitt der turbulenten Strömungssysteme werden verschiedene turbulente nicht vorgemischte Flammen berechnet. Zuerst wird eine turbulente Ethin-Luft-Diffusionsflamme simuliert, und die Rußvolumenbrüche von Rechnung und Experiment zur Validierung des Mechanismus und des Rußmodells verglichen. Schließlich wird ein turbulentes Brennersystem modelliert und validiert, bei dem das Impulsstromverhältnis des Brennstoffstroms und des coaxialen Oxidansstroms variiert wird. Das Impulsstromverhältnis ist dabei ein Maß für die Durchmischung der Gasströme. Rußmessungen liegen dabei nicht vor. Die Rußvolumenbrüche werden aber numerisch berechnet und die Ergebnisse abschließend vorgestellt.

## 5.1 Simulation einer laminaren Vormischflamme

Zur Validierung des verwendeten Mechanismus und Modells werden zunächst vorgemischte, laminare Flammen herangezogen. Bei diesem Flammentyp strömt der Brennstoff, vermischt mit dem Oxidator, laminar durch eine Brennerplatte in den Brennraum. Die Gase werden dort aufgeheizt, wobei die ersten radikalbildenden Reaktionen einsetzen. In einer Hauptreaktionszone, die sich in geringem Abstand zur Brenneroberfläche befindet, wird der Brennstoff zu den Hauptprodukten umgesetzt. In diesem Bereich ist die Temperatur am höchsten. Es wird angenommen, dass keine Gradienten entstehen, die zu Transportprozessen parallel zur Brenneroberfläche führen. Dadurch wird das Problem eindimensional beschreibbar (siehe Abschnitt 4.1). Verwendet wurde das Programm SOFOKLES [66].

Tabelle 5.1: Bedingungen der laminaren, vorgemischten Flamme nach Wieschnowsky [73]

Frischgas [mol%]				u [cm/s]	Druck [bar]	C/O
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Ar			
19.8	15.2	10.0	55.0	20.1	0.12	1.3

In Tabelle 5.1 sind die Bedingungen der Flamme nach Wieschnowsky et al. [73] aufgelistet. Zur Charakterisierung der Flamme genügt es, den Brennstoff, den Oxidator und die Strömungsgeschwindigkeit des kalten Gases zu kennen. Weiter notwendig ist die Kenntnis des Umgebungsdrucks und der Temperatur des einströmenden Gases.

Abbildung 5.1 zeigt die Molenbruchverläufe von Simulation und experimentellen Daten. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Verläufe verschiedener chemischer Spezies. Sowohl Mechanismus als auch Modell vermögen hier das Experiment sehr gut wiederzugeben.

Abbildung 5.2 zeigt den berechneten und experimentell gefundenen Rußvolumenbruch. Sowohl das Rußwachstum in der Höhe 1 bis 4 cm über dem Brenner als auch das Abflachen der Rußbildung kann gut durch die Simulation beschrieben werden. Der Reaktionsmechanismus genügt also der Abbildung der Gasphasenchemie und auch die physikalischen Teilprozesse der Rußbildung werden gut getroffen.

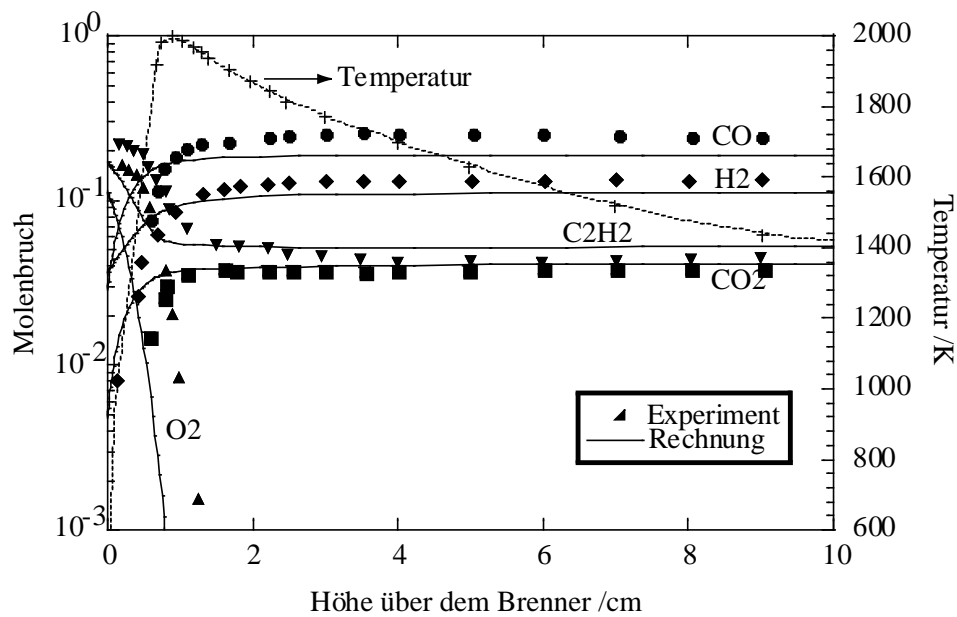


Abbildung 5.1: Vergleich von Experiment und Rechnung einer laminaren Vormischflamme [73]

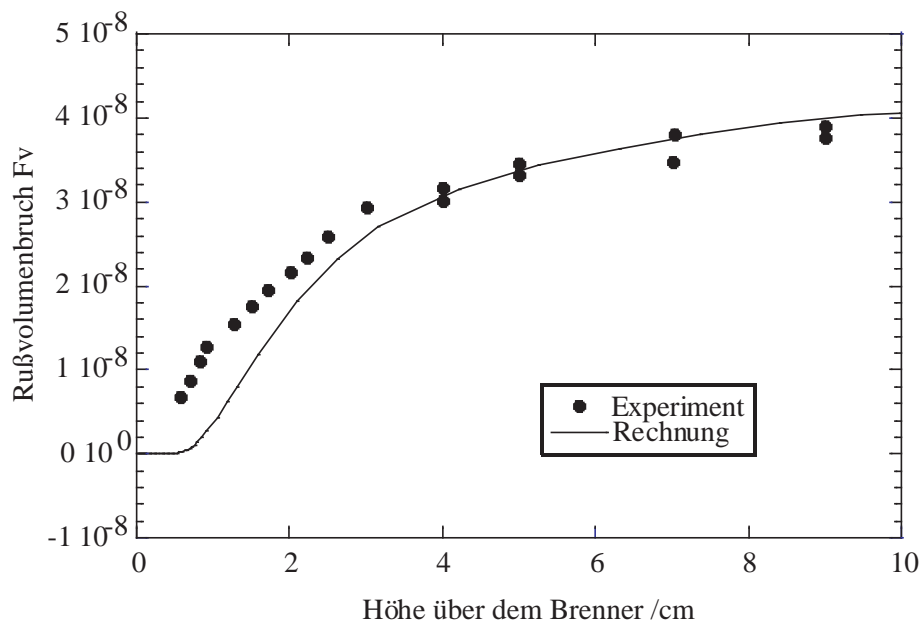


Abbildung 5.2: Vergleich von berechnetem Rußvolumenbruch mit dem Experiment in der laminaren Vormischflamme

## 5.2 Simulation einer laminaren Gegenstromflamme

Nachdem zuvor gezeigt wurde, dass der Appel-Bockhorn-Frenklach-Mechanismus gute Ergebnisse beim Vergleich von Experiment und Rechnung an einer laminaren Vor-

mischflamme erbracht hat, wird als nächster Schritt die Simulation einer laminaren Gegenstromflamme vorgestellt. Laminare Gegenstromflamme besitzen zwei sich gegenüberliegende Brenner, deren Gasströme gegeneinander strömen. Am unteren Brenner der Gegenstromanordnung wird eine laminare, vorgemischte und, je nach Bedingung, rußende Flamme stabilisiert. Dazu wird im Gegenstrom das Abgas einer mageren, nichtrußenden Flamme, geführt. Es bildet sich unterhalb der Reaktionszone der mageren Flamme, parallel zur Brennerplatte, eine Staufläche aus. Die Staufläche ist die dritte Reaktionszone neben den Reaktionszonen direkt an den Brenneroberflächen. Hier reagieren die unverbrannten Spezies bzw. die Produkte der beiden gegenüberliegenden Flammen miteinander. An der Staufläche sind dann definierte Bereiche, in denen die Diffusion dem konvektiven Transport überwiegt. Somit lassen sich hier die 'reinen' chemischen Umsetzungsreaktionen untersuchen. Auch treten durch die besonderen Strömungsbedingungen stark variierende Mischungen mit unterschiedlichem C/O-Verhältnis auf.

Tabelle 5.2: Bedingungen der laminaren Gegenstromflamme nach Schäfer [74]

Frischgas [mol%] Brenner 1			Frischgas [mol%] Brenner 2			$u_1$	$u_2$
$C_2H_2$	$O_2$	Ar	$C_2H_2$	$O_2$	Ar	[cm/s]	
C/O 1.25			C/O 0.45				
22.2	17.8	0.6	11.3	18.7	0.6	17.5	15.5

Brennerabstand beträgt 30 mm, Druck 0.12 bar

Man kann den Reaktionsverlauf entlang einer C/O-Achse verfolgen, die äquivalent zur Mischungsbruchachse ist. Damit hat man einen Flammentyp, mit dem man Flamelets 'darstellen' kann. Das Problem ist eindimensional beschreibbar, allerdings erfolgt eine Ableitung von stationären eindimensionalen Transportgleichungen aus der zweidimensionalen Kontinuitätsgleichung. Die genaue mathematische Behandlung und Lösung der Gegenstromdiffusionsflamme ist in [28] nachzulesen. Verwendet wurde das Program SOFOKLES [66]. In Tabelle 5.2 sind die Bedingungen der Flamme nach Schäfer [74] aufgelistet. Abbildung 5.3 zeigt die Molenbruchverläufe von Rechnung und Experiment. Es zeigt sich eine zufriedenstellende und gute Übereinstimmung der Verläufe. Sowohl Mechanismus als auch Modell vermögen hier das Experiment wiederzugeben. Die obere Abbildung zeigt den Reaktionsverlauf entlang einer Längsachse, unten sieht man die gleichen Molenbruchverläufe entlang einer C/O-



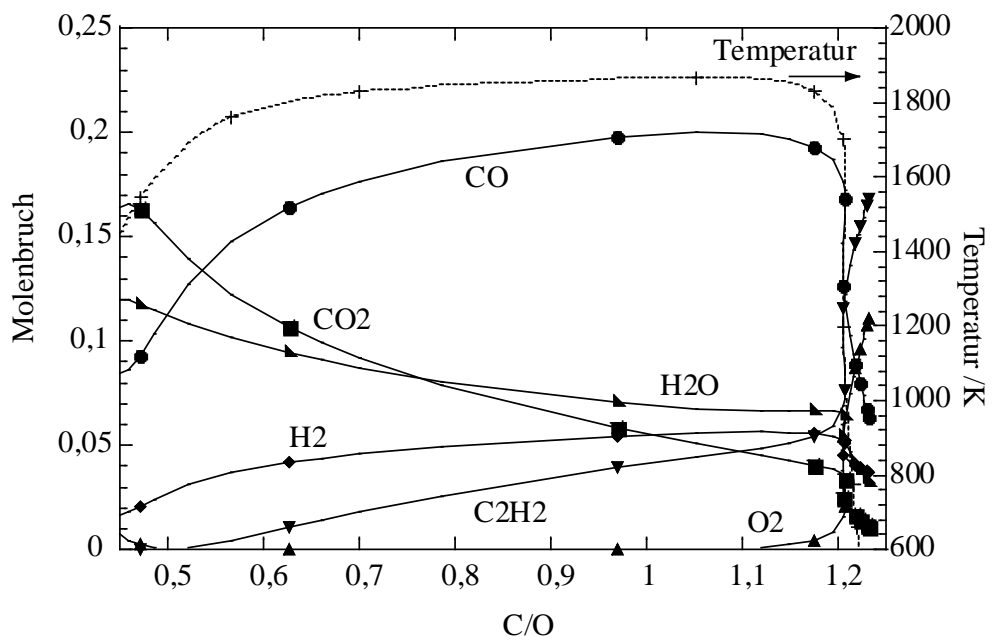
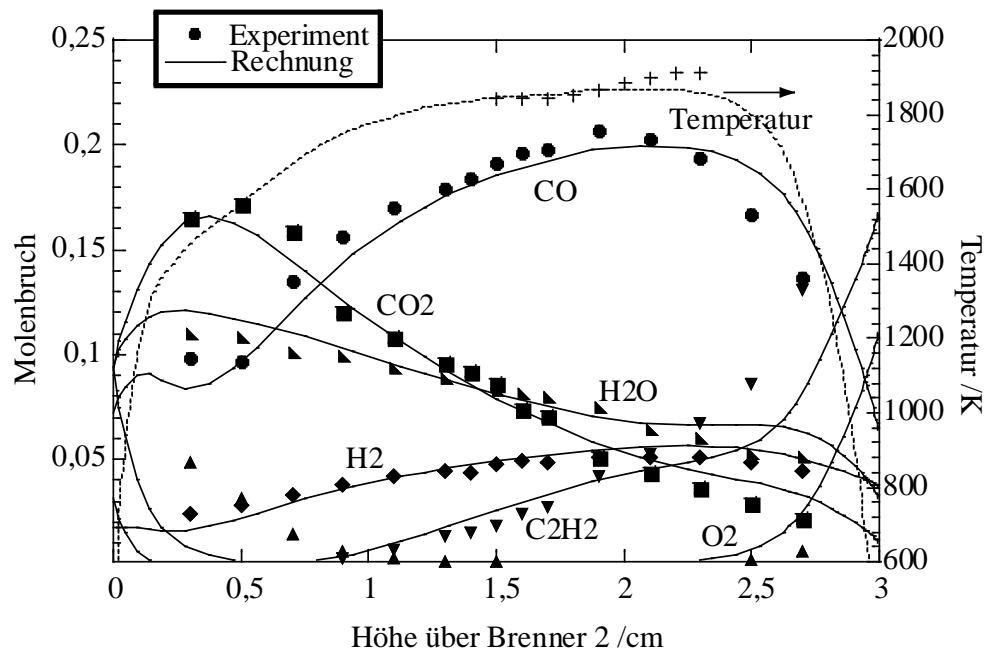


Abbildung 5.3: Vergleich von Experiment und Rechnung einer laminaren Gegenstromflamme [74] mit unterschiedlichen Achsen

Achse. Diese Auftragung ermöglicht ein leichteres Verständnis für die später gezeigten Flamelet-Simulationen.

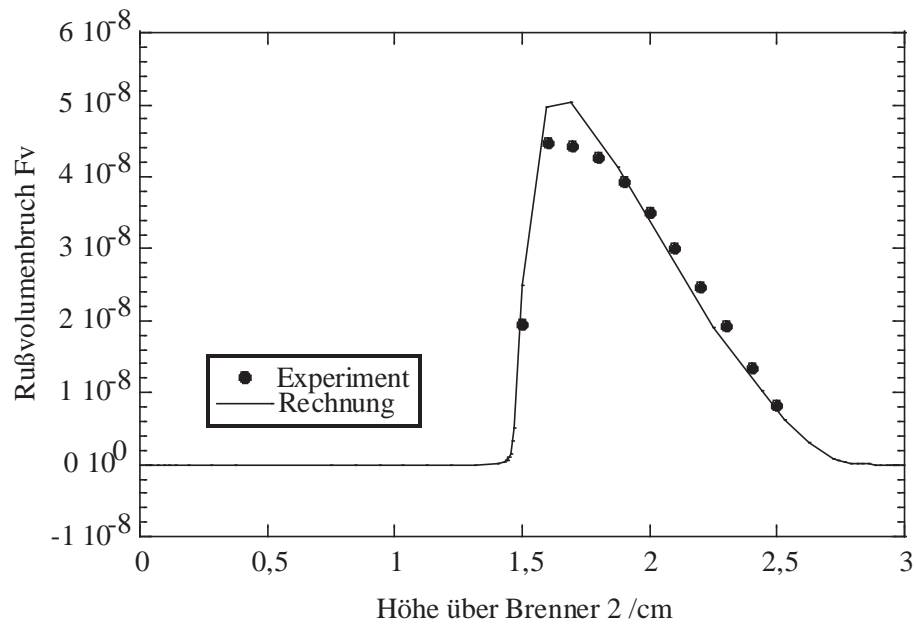


Abbildung 5.4: Vergleich von berechnetem Rußvolumenbruch mit dem Experiment in der Gegenstromflamme

Der Verlauf des Rußvolumenbruchs der Gegenstromflamme ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Experiment und Simulation zeigen eine gute Übereinstimmung. Sowohl der steile Kurvenanstieg des Rußwachstums, als auch der Kurvenabfall des Rußvolumenbruchs sind gut getroffen.

## 5.3 Simulation einer turbulenten Ethin-Luft-Dif-fusionsflamme

In diesem Abschnitt wird eine stationäre, turbulente Ethin-Luft-Diffusionsflamme untersucht. Dabei strömt Ethin ins Innere eines Rohrreaktors, konzentrisch umschlossen von einem Luftstrahl. Dort vermischen sich Brennstoff und Luft und verbrennen in der Reaktionszone. Die Versuchsbedingungen der Flamme AGRT1 sind Tabelle 5.3 zu entnehmen. Im Experiment wurden neben den Rußvolumenbrüchen keine Gasphasenspezies detektiert. Verwendet wurde das Programm ComChem2D. Für die Modellierung der chemischen Reaktionen wird das Flamelet-Modell herangezogen. Die Mittelwertbestimmung des Mischungsbruchs erhält man aus einer Ensemble-Mittelung. Die numerischen Parameter können Tabelle 5.4 entnommen werden.

Tabelle 5.3: Bedingungen der turbulenten Diffusionsflamme AGRT1 [75]

Brennstoff [ml/min]		Oxidator [ml/min]		Temperatur	Re
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	[K]	
1,6	1,6	8,00	2,00	295	3500

Tabelle 5.4: Konstante Parameter der numerischen Experimente

Geometrischer Lösungsbereich	0.4 m x 0.0625 m (halbiert wegen Rotationssymmetrie)
Anzahl Gitterpunkte	100x100
Turbulenzmodell	k- $\epsilon$ -Modell
Diskretisierungsschema	HYBRID
Druckkorrektur	SIMPLER
$\chi$ der Flamelet-Bibliothek	0.3, 1, 5, 10, 50

In Abbildung 5.5 wird der simulierte Rußvolumenbruch  $F_v$  der Diffusionsflamme gezeigt. Bild 5.6 vergleicht die experimentellen Messwerte des Rußvolumenbruchs mit dem simulierten Ergebnis. Die Rußbildung verläuft gleich schnell, beginnt aber in der Simulation früher. Da die Rußoxidation bei Experiment und Simulation auf gleicher Höhe über dem Brenner stattfindet, ist die simulierte Flamme etwas länger.

Das Maximum der Rußkonzentration konnte in der Simulation gut berechnet werden. Experiment und Simulation zeigen eine gute Übereinstimmung.

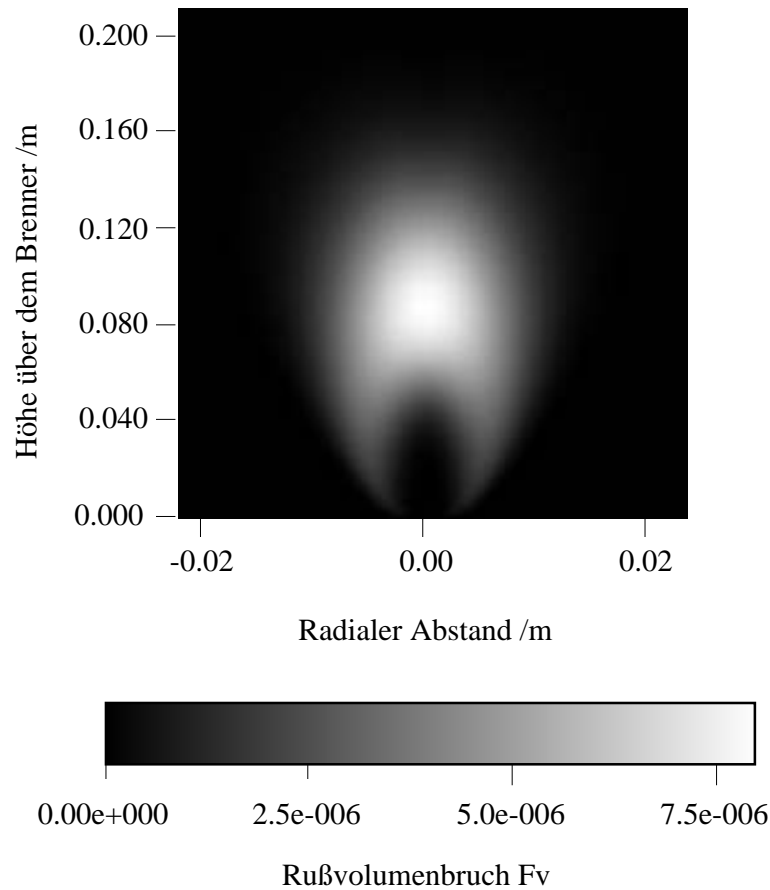


Abbildung 5.5: Berechneter Rußvolumenbruch von Flamme AGRT1

In Abbildung 5.7 sieht man radiale Profile der OH-Radikale (Massenbruch) und von  $F_v$  in der Höhe 51 mm über dem Brenner. Die Profile sind gegeneinander verschoben. Während die OH-Radikale in der Nähe der stöchiometrischen Kontur der Flamme ihre maximale Konzentration erreichen, ist das Maximum der Rußkonzentration deutlich ins brennstoffreiche Gebiet verschoben. Dort wo sich das Maximum von OH befindet, ist der Ruß 'verbrannt' und oxidiert. Das 'Einhüllen' von Ruß durch OH wurde auch in [76] bei stationären Diffusionsflammen gemessen.

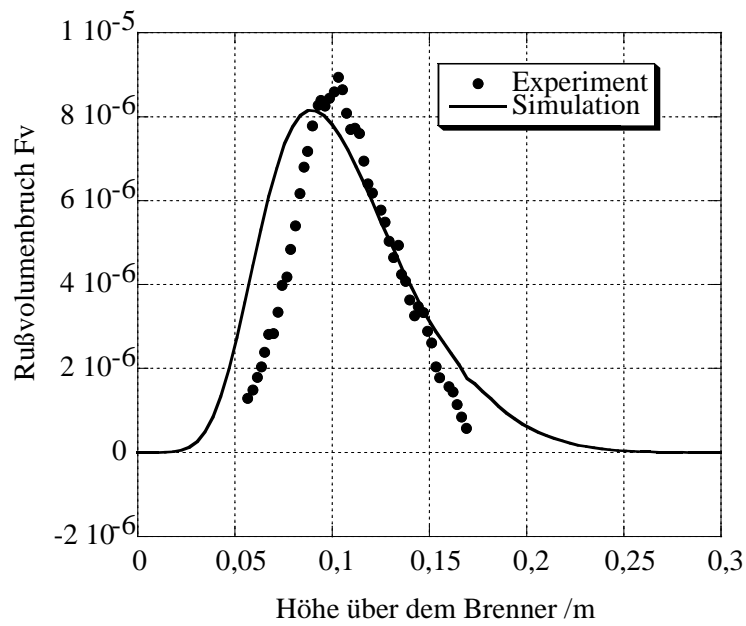


Abbildung 5.6: Vergleich von Experiment und Simulation von Flamme AGRT1

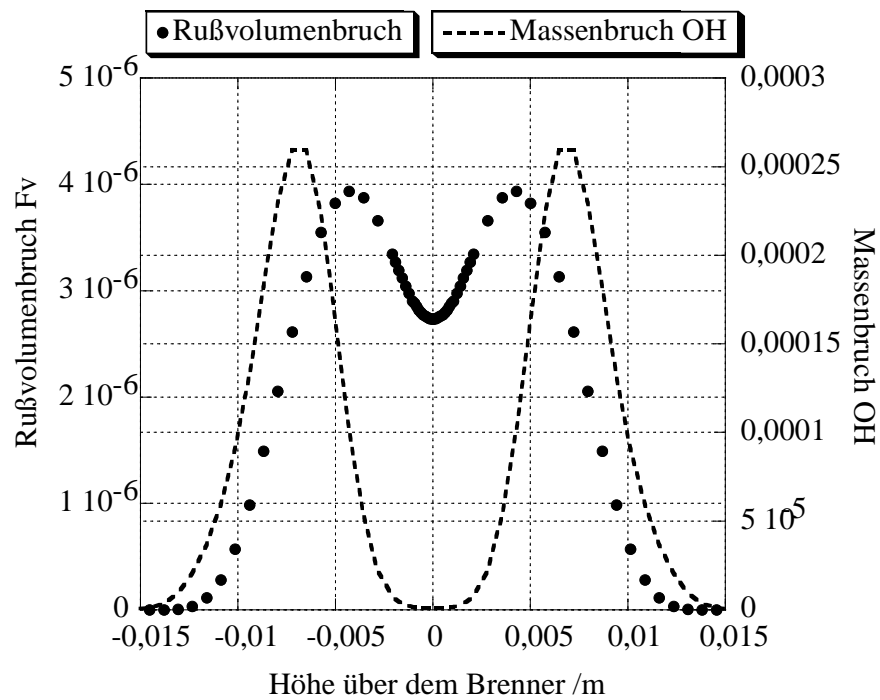


Abbildung 5.7: Radiale Profile von Rußvolumenbruch und OH in 51 mm Höhe über dem Brenner

## 5.4 Simulation turbulenter Methan-Sauerstoff-Diffusionsflammen

Die Versuchsanordnungen und Versuchsdurchführungen der turbulenten Flammen wurden der Dissertation von Prätorius [80] entnommen. Methan strömt dabei durch ein Primärrohr in der Mitte des Brenners. Das Rohr wird von einer konzentrischen Spaltöffnung umschlossen, aus welcher Sauerstoff strömt. Die Brenneranordnung wurde von Prätorius so gestaltet, dass die Bildung von Ethen und Ethin in turbulenten Diffusionsflammen und die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von allen relevanten reaktionstechnischen Einflussgrößen untersucht werden konnte.

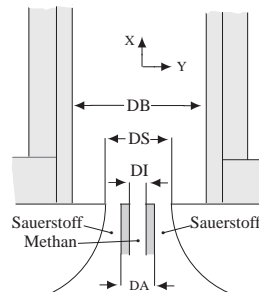


Abbildung 5.8: Doppelkonzentrischer Versuchsbrenner

Es konnten Primärrohre mit unterschiedlichen Durchmessern  $DI$  und unterschiedlichen Wanddicken  $DA$  eingesetzt werden. Daneben war auch eine Veränderung der Abmessung des Sekundärspalts  $DS$  sowie der Brennkammer ( $DB$ ) möglich.

Die zweidimensionalen Simulationen wurden mit ComChem2D durchgeführt.

### 5.4.1 Isotherme Methan-Sauerstoff-Strahlen

Zunächst wird ein isothermes Methan-Sauerstoff-Strömungsfeld, welches experimentell von Prätorius untersucht worden ist, simuliert (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 5.5). Um die Gültigkeit, die Grenzen und Flexibilität sämtlicher Annahmen zu testen, sollen die radialen Methan-Konzentrationsprofile von Experiment und Rechnung verglichen werden. Qualitativ lassen sich bei der Ausbreitung eingeschlossener turbulenter Strahlen und Strahlflammen mehrere Strömungszonen unterscheiden. Abbildung 5.9 zeigt eine von Chedaille et al. [81] für doppelkonzentrische Strahlanordnung vorgeschlagene Aufteilung der Brennkammer in vier Zonen. In der ersten Zone, hinter den Austrittsöffnungen von Brennstoff- und Oxidansstrahl, findet die Gemischbildung zwischen beiden Strahlen statt. Diese ist am Ende der Zone noch nicht

Tabelle 5.5: Bedingungen der Methan-Sauerstoff-Strahlen nach Prätorius [80], Versuch VIIa/VIIIa

Primärgasstrom CH <sub>4</sub>	Sekundärgasstrom O <sub>2</sub>
58.7 [m/s]	3.2 [m/s]
Re 15000	Re 2400

$\Phi=11$ , Druck 1 bar

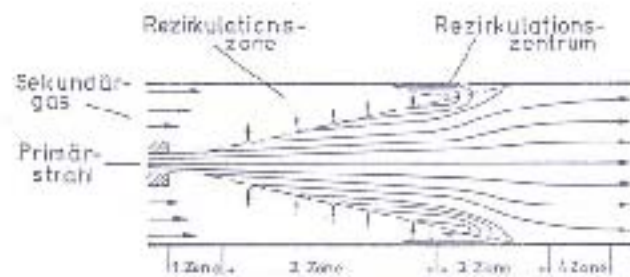


Abbildung 5.9: Ausbreitung einer eingeschlossenen, turbulenten doppelkonzentrischen Strahlflamme [81]

abgeschlossen, wobei die Ausdehnung der Zone von der Geometrie der Austrittsöffnungen, der Düsenwandstärke und vom Impulsstromverhältnis zwischen Primär- und Sekundärstrahl beeinflusst wird. Das Impulsstromverhältnis  $\Phi$  berechnet sich aus  $\Phi = \Phi_{prim}/\Phi_{sek}$  mit  $\Phi_{prim/sek} = \rho Au^2$ . In der zweiten Zone, der Freistrahlszone, verhält sich der Primärstrahl wie ein Freistrahls, der Umgebungsgas teils in Form von Oxidans, aber auch in Form von rezirkulierenden Gasen aus den oberen Teilen der Brennkammer, einsaugt. Es bildet sich ein ringförmiger Rückstromwirbel aus. Die dritte Zone beginnt dort, wo sich der Strahl der Brennkammer nähert, und diese den Strahl beeinflusst. In der vierten Zone liegt dann turbulente Kanalströmung vor.

Abbildung 5.10 zeigt das berechnete Strömungsprofil nach Tabelle 5.5. Die numerischen Parameter können Tabelle 5.6 entnommen werden. Man erkennt deutlich den zuvor beschriebenen Rezirkulationsbereich in der Freistrahlszone. Stromlinien werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur auf der rechten Seite dargestellt.

Die Abbildungen in 5.11 zeigen die dazugehörigen Methan-Konzentrationsprofile für verschiedene axiale Brennerabstände und die Konzentrationswerte, die über Experimente ermittelt worden sind [80].

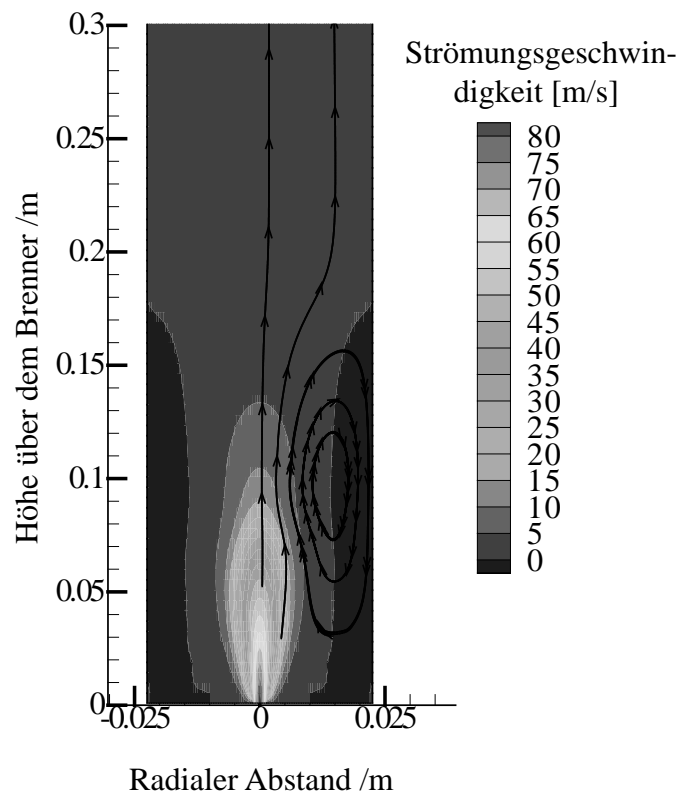


Abbildung 5.10: Rezirkulationszone im Strömungsfeld

Tabelle 5.6: Konstante Parameter der numerischen Experimente

Geometrischer Lösungsbereich	0.4 m x 0.0225 m (halbiert wegen Rotationssymmetrie)
DS, DA, DI	15, 5, 3.64 mm
Anzahl Gitterpunkte	90x55, 150x110, 164x220
Turbulenzmodell	k- $\epsilon$ -Modell
Diskretisierungsschema	QUICKS
Druckkorrektur	SIMPLER

Zunächst kann man eine gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung erkennen. Aufgetragen sind die Methan-Konzentrationsprofile unterschiedlicher Simulationen, die sich durch die Anzahl der Gitterpunkte unterscheiden. Das feinste Gitter (Auflösung 164x220) vermag sich besser an den Kurvenverlauf der experimentellen Punkte anzulegen. Abweichungen ergeben sich dadurch, dass durch die gleichförmige



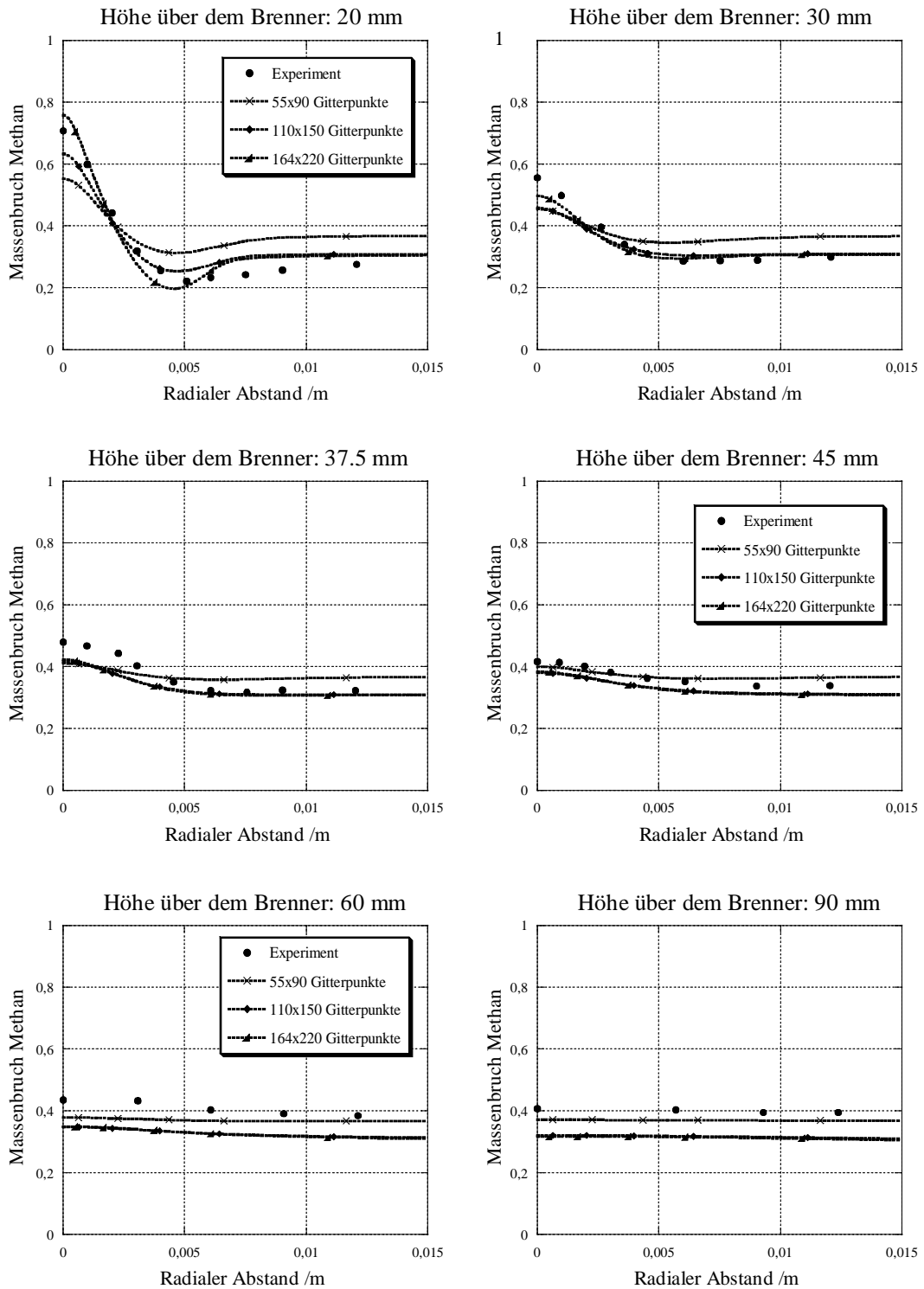


Abbildung 5.11: Radiale Methan-Konzentrationsprofile in Methan-Sauerstoff-Strahlen in Abhängigkeit der Gittergeometrie

Gitterverteilung über das Feld wichtige Punkte nicht exakt getroffen werden. So gibt es beispielsweise bei der Höhe von 75 mm über dem Brenner mit 55x90 Gitterpunkten exakt eine Y-Koordinate bei 75 mm. Bei 110x150 und 164x220 liegt die Y-Koordinate 0.7 mm daneben. Da die Konzentrationsprofilverläufe eng beieinander liegen und das Strömungsfeld hinreichend gut beschrieben wird, wird in den nachfolgenden Simulationen hauptsächlich ein Gitterpunktfeld von 110x150 Punkten verwendet. Damit kann enorme Rechenzeit gespart werden, da einerseits der Bilanzraum kleiner wird, andererseits auch wesentlich weniger Iterationen durchgeführt werden müssen. Bei 110x150 Punkten erfolgt eine Konvergenz nach 20000, bei 164x220 Punkten erst nach 40000 Schritten.

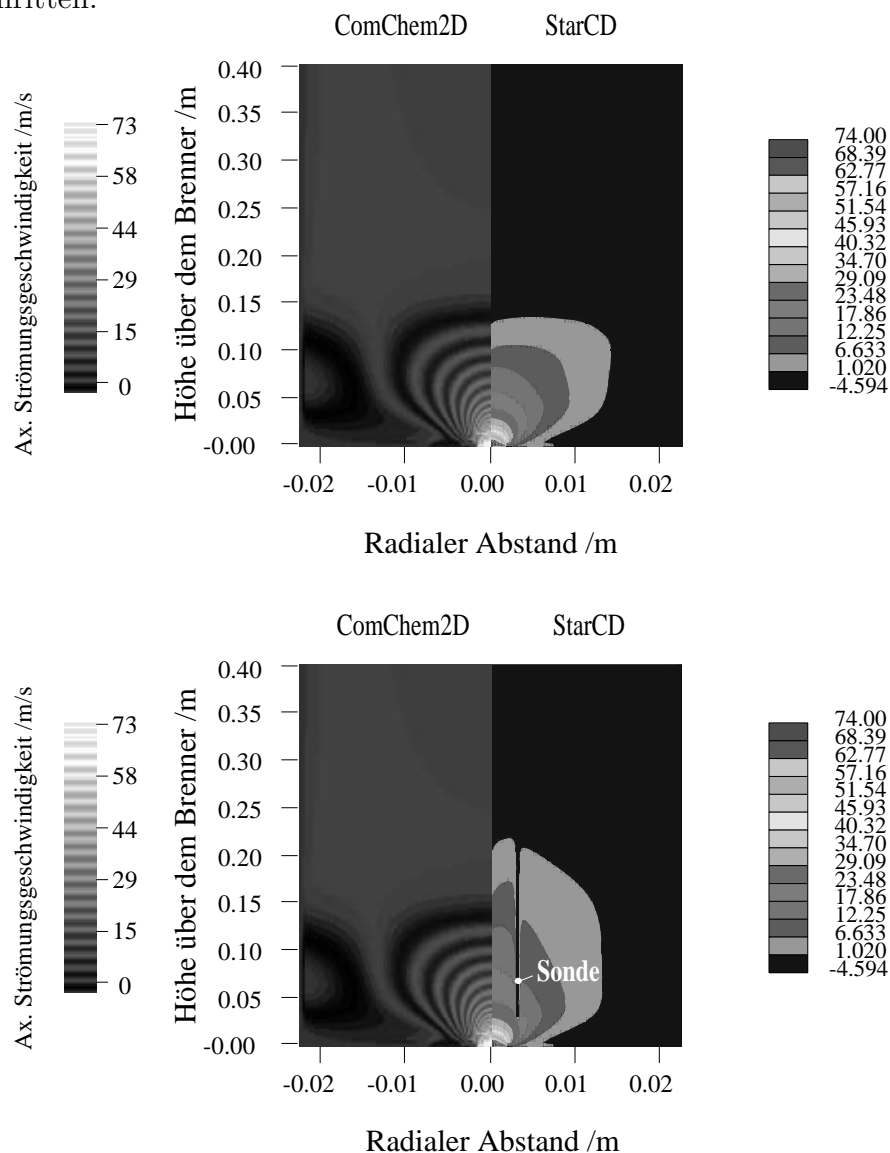


Abbildung 5.12: Auswirkung einer Sonde auf das Strömungsfeld. Vergleich ComChem2D (links) mit StarCD (rechts)

Die Mischung der Einsatzstoffe Methan und Sauerstoff in der nicht reagierenden Strömung führt dazu, dass die radialen Brenngasprofile nicht auf Null abfallen können. Vermischung und Rezirkulation aus weiter stromab gelegenen Brennkammerbereichen führen zu Minima der Methanprofile. Diese verflachen infolge zunehmender Primärstrahlausbreitung und Vermischung zwischen Methanstrahl und Umgebungsgas mit zunehmendem Brennerabstand. Bei der Höhe über dem Brenner von 90 mm ist die Vermischung der Einsatzstoffe weitgehend abgeschlossen. Weiterhin auffallend ist, dass der numerisch kritische Randbereich (nämlich im Rezirkulationsgebiet) gut abgebildet wird.

Um den Einfluss der eingesetzten Sonde in den Experimenten zum Absaugen des Methans zu untersuchen, wurden Vergleichsrechnungen durchgeführt. Dabei wurden das ungestörte Strömungsfeld und das durch die Sonde gestörte Strömungsfeld direkt verglichen. Die Vergleichsrechnungen wurden mit dem Simulationsprogramm StarCD dreidimensional durchgeführt. Damit können Strömungshindernisse wie Sonden berücksichtigt werden. Abbildung 5.12 zeigt die axiale Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsrohr. Diese ist direkt korreliert mit der Methan-Konzentration im Feld. Die linke Seite der beiden Bilder stellt das mit ComChem2D simulierte ungestörte Feld dar, rechts oben wird das mit StarCD simulierte ungestörte Feld abgebildet. Rechts unten sieht man die eingeführte Sonde bis etwa 30 mm über dem Brenner. Im unteren Bereich des Strömungsprofils sieht man keine wesentlichen Effekte. Allerdings wird die Strömung im oberen Bereich sehr gestreckt. Abbildung 5.13 verdeutlicht den Effekt. Die durchgezogene und die gestrichelte Kurve stellen jeweils die simulierten Strömungsgeschwindigkeiten ohne Störung durch die Sonde mit den unterschiedlichen Simulationsprogrammen dar. Die Kurve mit Rautensymbolen zeigt den Kurvenverlauf der axialen Strömungsgeschwindigkeit unmittelbar neben der Sonde. Die Sonde befindet sich 30 mm über dem Brenner. Es zeigt sich erst nach der Sonde ein Einfluss auf den Strömungsverlauf. Es erfolgt eine Beschleunigung. Befindet sich die Sonde in größeren Höhen (gepunkteter Kurvenverlauf Höhe 90 mm) ist bereits am Punkt der Sondenhöhe ein stärkerer Geschwindigkeitsgradient erkennbar. Der Einfluss der Sonde zeigt sich besonders bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten. Dieses Verhalten macht sich in Bild 5.11 durch niedrigere Methan-Konzentrationen bei den Simulationen im Vergleich zu den Experimenten ab 60 mm Höhe über dem Brenner bemerkbar.

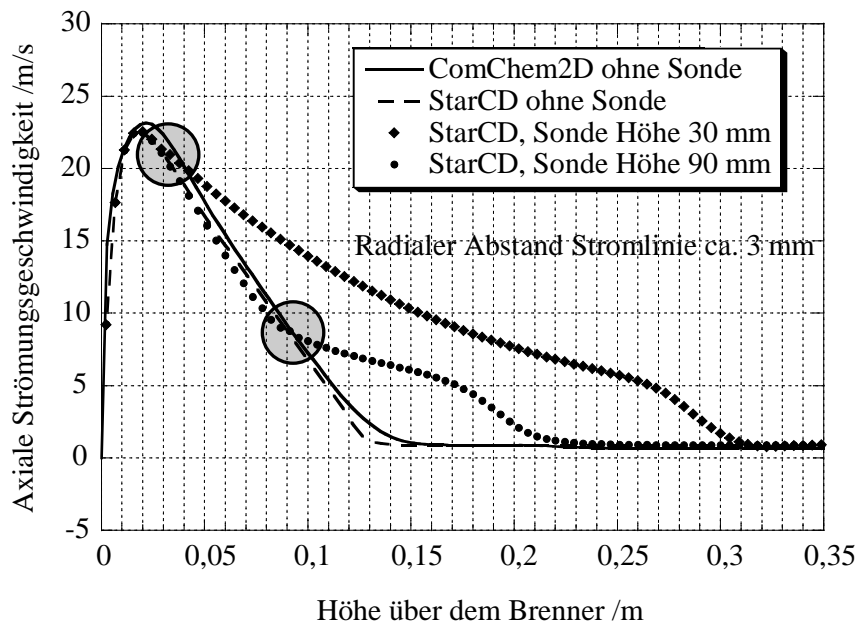


Abbildung 5.13: Auswirkung einer Sonde auf das Strömungsfeld

### 5.4.2 Reaktionsführung mit Verbrennung

In folgendem Abschnitt wird die gleiche Versuchsanordnung wie in Tabelle 5.5 untersucht (Versuch VIIa). Das System ist unter nicht isothermen Bedingungen und stationär. Nach Variation von Gittergeometrien und verschiedenen Brennstoffeinströmprofilen wurde das Temperaturprofil in Bild 5.14 erhalten. Die numerischen Parameter können Tabelle 5.6 entnommen werden. Hier aufgezeigt wird aber nur die Simulation mit Gitterpunktanzahl 110x150, welche die beste Übereinstimmung mit den Experimenten hatte und gut numerisch lösbar war (siehe Abbildung 5.11). Eine Verfeinerung des Feldes führte zu keiner Konvergenz des Systems. Für die Modellierung der chemischen Reaktionen wird das Flamelet-Modell herangezogen. Die Flamelet-Bibliothek umfasst sieben Flamelets mit den skalaren Dissipationsraten von 1, 5, 10, 50, 100, 500 und 1000. Bild 5.14 zeigt, dass sich durch die Vermischung und Rezirkulation aus weiter stromab gelegenen Brennkammerbereichen die Flamme aufweitet und sich eine heiße Zone über den gesamten oberen Reaktorbereich erstreckt.

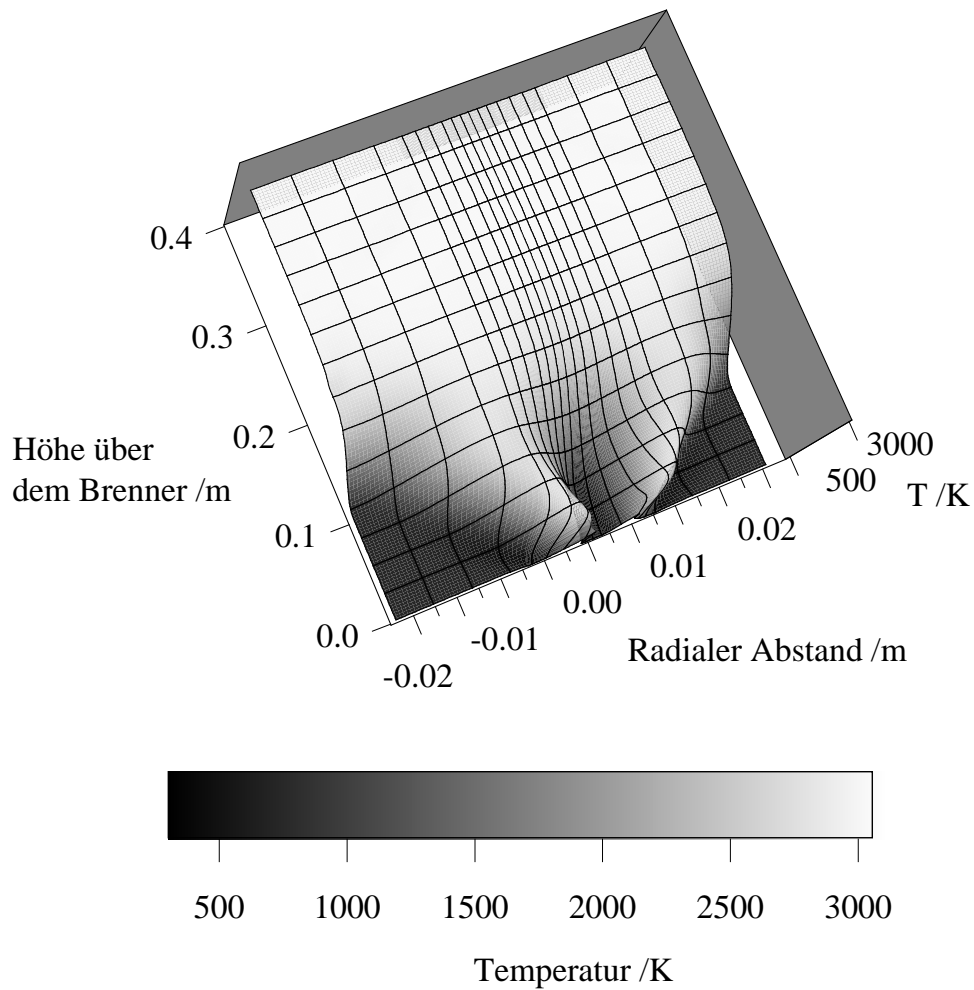


Abbildung 5.14: Berechnetes Temperaturfeld Versuch VIIa

In Abbildung 5.15 sind die Spezies-Konzentrationsprofile entlang der axialen Symmetrieachse dargestellt. Die Symbole sind die experimentellen Messpunkte auf der Reaktorsymmetrieachse, die Kurvenverläufe sind die simulierten Konzentrationsprofile. Die Messergebnisse sind zufriedenstellend wiedergegeben. Für Methan und Sauerstoff ergeben sich allerdings Abweichungen. Methan ist in der Rechnung, anders als bei der Messung, bei der Höhe 180 mm über dem Brenner bereits verschwunden. Sauerstoff ist dagegen bei der Simulation noch vorhanden, bei der Messung nicht mehr.

Abbildung 5.16 zeigt die radialen Konzentrationsprofile in verschiedenen axialen Brennerabständen. Dabei werden die simulierten Spezies-Konzentrationskurven mit den experimentell bestimmten Messpunkten in den Höhen 60 mm, 90 mm und 105 mm über dem Brenner verglichen. Es zeigt sich, dass bei der Simulation sowohl die Höhe der Konzentrationen, als auch die Form der Kurven besser zu Kurvenverläufen

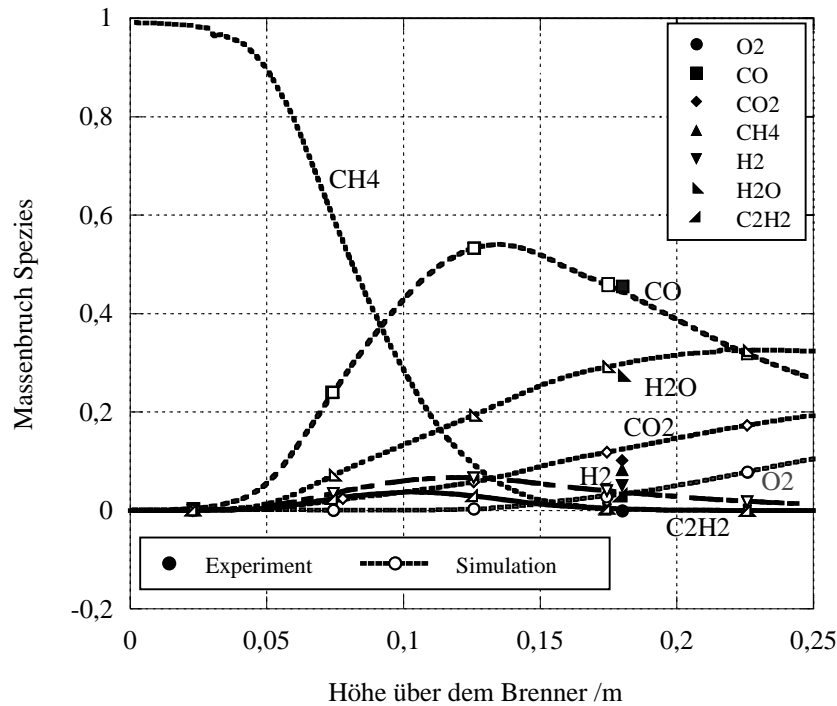


Abbildung 5.15: Spezies-Konzentrationsprofile entlang der axialen Symmetrieachse, Versuch VIIa

passen, die zu kleineren Höhen über dem Brenner verschoben sind. Erfolgt die Verschiebung der Werte bei 60 mm zu der Höhe 50 mm, so ist bei 105 mm die Differenz größer, nämlich zu 80 mm verschoben. Die wichtige Rußvorläuferspezies Ethin wurde unter Berücksichtigung dieser kleinen Verschiebung (die Verschiebung beläuft sich nur um 10 bzw. 25 mm) sehr gut abgebildet (Abbildung 5.17). Die radialen Konzentrationsprofile für die Höhen 135 mm und 180 mm über dem Brenner befinden sich im Anhang D. Eine Erklärung für die Verschiebung des Strömungsfeldes ist wie im vorherigen Abschnitt bei der eingesetzten Sonde zur Probenahme zu finden. Es gelten auch hier die oben genannten Ausführungen bzgl. des Sondeneffektes. Der Einfluss der Sonde macht sich hier ebenfalls bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten am stärksten bemerkbar. Eine weitere Fehlermöglichkeit ist die Wirkung der in der Flamme eingebrachten gekühlten Sonde als Wärmesenke. Dabei führt die Sonde aus dem System Wärme ab. Die Temperatur der Flamme in der Umgebung der Sonde ist niedriger als die an gleicher Stelle bei Abwesenheit der Sonde. Insgesamt werden dadurch die Reaktionen um die Sonde verlangsamt mit dem Ergebnis, als ob die Gasprobe gegenüber der ungestörten Flamme aus einem weiter stromaufwärts gelegenen Punkt der Flamme entnommen würde. Die Temperaturdifferenz zwischen Sonde

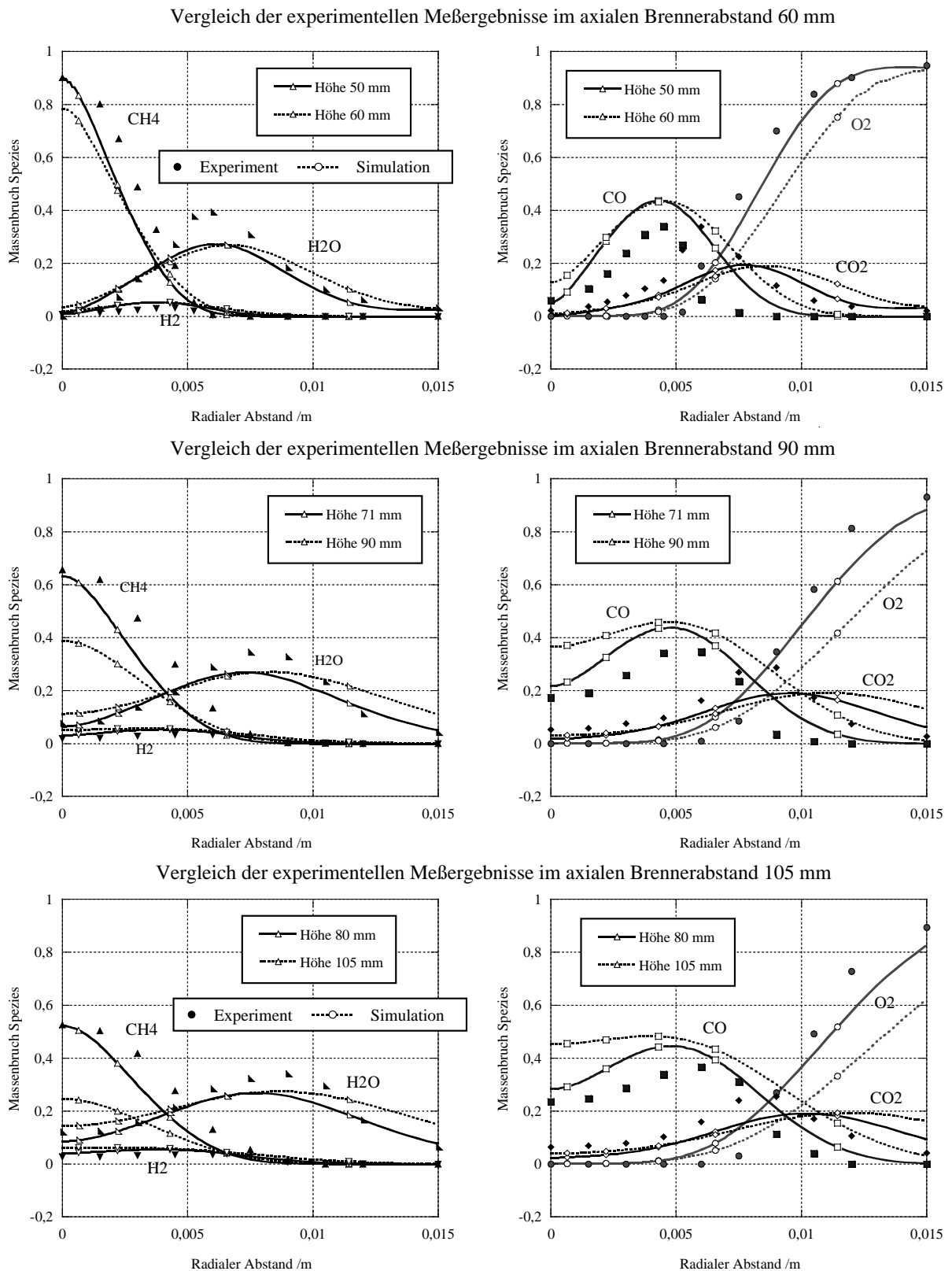


Abbildung 5.16: Radiale Konzentrationsprofile im axialen Brennerabstand 60 mm, 90 mm und 105 mm

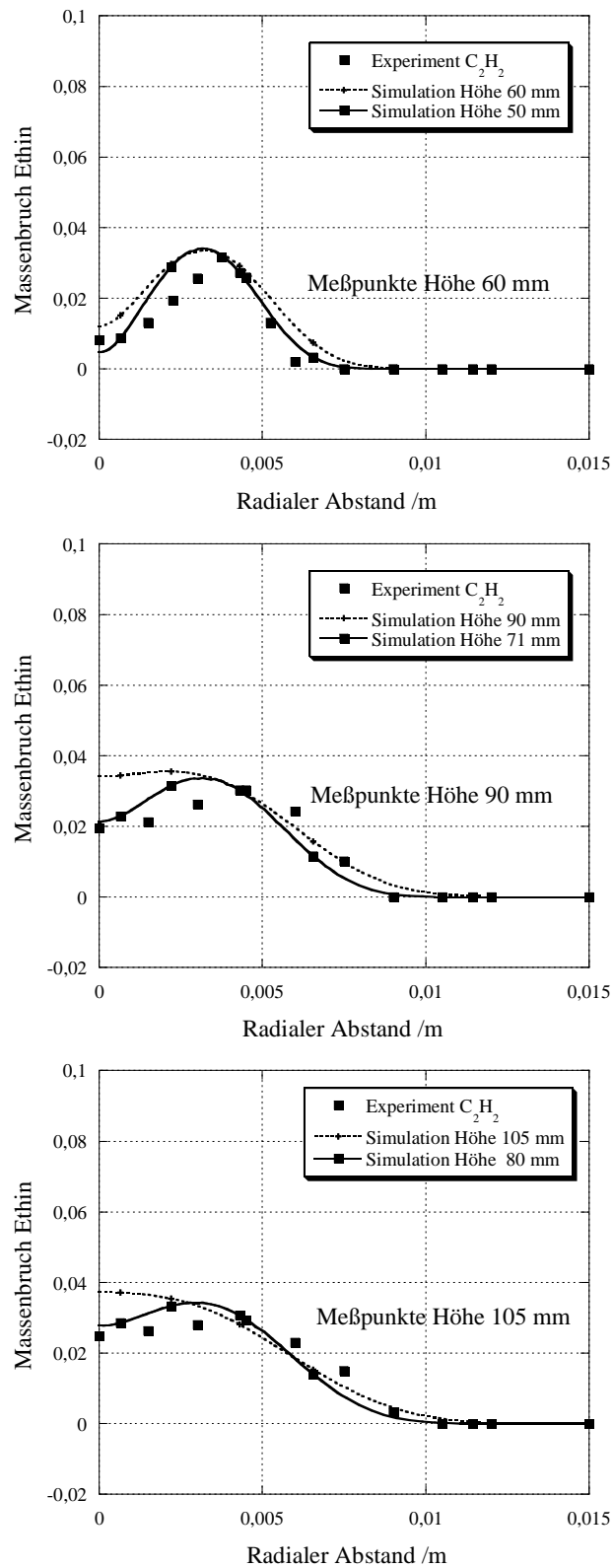


Abbildung 5.17: Radiale Ethin-Konzentrationsprofile im axialen Brennerabstand 60 mm, 90 mm und 105 mm



und Strömungsfeld nimmt mit Entfernung vom Brenner zu. Daher nimmt die Beeinflussung des Temperaturfeldes durch die gekühlte Sonde zu und die Verschiebung des Strömungsfeldes mit zunehmender Entfernung vom Brenner wird größer. Daneben können außerdem katalytische Effekte auf der Sondenaußenfläche einen Einfluss ausüben.

Qualitativ läßt sich folgendes sagen: Auf der Symmetrieachse der Brennkammer findet man im axialen Brennerabstand von  $X=60$  mm ein Methan-Massenbruch von 0.9. Daneben gibt es geringe Mengen der Verbrennungsprodukte  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $C_2H_2$ . Das Maximum der Methankurve ist sehr stark ausgeprägt, schon bei radialem Abstand  $Y=0.005$  m ist der Methan-Massenbruch auf nahezu Null abgefallen. Die Maxima der Wasserstoff- und  $CO$ -Massenbrüche liegen an der Stelle, an der die ersten nennenswerten Oxidanswerte gemessen bzw. berechnet werden ( $Y=0.0045$  m). Ein ähnliches Maximum ist für  $C_2H_2$  zu beobachten. Mit zunehmendem radialem Abstand fallen die  $H_2$ - und  $CO$ -Massenbrüche auf Null ab, während der Sauerstoffgehalt steil ansteigt. Mit dem Abbau der Verbrennungsprodukte  $H_2$  und  $CO$  durch Weiterreaktion zu  $CO_2$  und  $H_2O$  ist ein Anstieg derselbigen verbunden, ihre Maxima liegen bei  $Y=0.007$  m. Die durch Rezirkulation bedingte Rückführung von Verbrennungsprodukten führt dazu, dass in Wandnähe neben hohen Sauerstoffgehalten auch noch Wasser und Kohlendioxid auftreten. Ähnliche radiale Konzentrationsprofile werden auch für weiter stromab liegende Brennkammerbereiche erhalten. Die fortschreitende Vermischung mit dem Umgebungsgas und die Abreaktion zeigt sich in der Verflachung und Verbreiterung der Massenbruchprofile der Spezies. Damit einher geht auch die Verschiebung der Maxima nach höheren  $Y$ -Werten. Auffallenderweise sind in den Höhen 135 mm und 180 mm über dem Brenner (siehe Anhang D) die Sauerstoffwerte nicht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Der Experimentator konnte dort keine nennenswerten Sauerstoffkonzentrationen mehr detektieren. Merkwürdigerweise wird trotzdem Methan und im Randbereich  $C_2H_2$  verbraucht und ein Anstieg von  $CO_2$  und  $H_2O$  gemessen. Im Gegensatz dazu zeigt die Simulation, dass Sauerstoff in den Randbereichen nie gänzlich verbraucht wird und im Überschuss vorhanden ist.

## 5.5 Einflüsse reaktionstechnischer Parameter auf die Ethinbildung

Wie einleitend in Kapitel 1 dargestellt können Verbrennungsreaktionen auch zur Synthese von chemischen Verbindungen eingesetzt werden. Die Vermischung von Brennstoff und Oxidans bei getrennter Eduktzuführung im Verbrennungsraum ist von ausschlaggebender Bedeutung für den Verbrennungsablauf, da die Vermischungsgeschwindigkeit normalerweise um Größenordnungen langsamer ist als die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen. Ein großer Augenmerk in der Dissertation von Prätorius [80] lag dabei auf Ethin. Ethin war früher aus zwei Gründen eines der bedeutendsten Ausgangsprodukte in der chemischen Industrie: Zum einen lieferten Additionsreaktionen an eine der  $\pi$ -Bindungen wertvolle Alken-Monomere, und zum anderen wegen seines großen Energiegehaltes. Die industrielle Nutzung ist inzwischen zurückgegangen, da auf Erdölbasis billigere Alkene verfügbar sind. Prätorius untersuchte 1974 die Ausbeute von Ethin in Alkan-Sauerstoff-Diffusionsflammen. Bei den in allen Versuchen eingesetzten zweistrahligem Brennern, mit denen die in Abschnitt 5.4 beschriebenen Methan-Sauerstoff-Diffusionsflammen stabilisiert worden sind, wurden folgende Einflüsse variiert und untersucht:

- Veränderung des Impulsstromverhältnisses  $\Phi$  zwischen Primär- und Sekundärstrahl durch Variation der Rohrdüsenabmessungen.
- Veränderung des Brennstoff-Oxidans-Verhältnisses im Einsatzgemisch durch Variation der Volumenströme des Frischgases.
- Veränderung der Verweilzeit im Reaktionsraum durch Variation der Gesamtdurchsätze.

Bei allen Untersuchungen zeigte sich die bei turbulenten, doppelkonzentrischen Diffusionsflammen zu erwartende starke Abhängigkeit der Produktverteilung von den Impulsstromverhältnissen <sup>1</sup>. Dabei ließ sich der Ausbeuteverlauf von Ethin mit steigendem Impulsstromverhältnis über die Änderung des turbulenten Stoff-, Energie- und Impulsaustausches zwischen Methan- und Sauerstoffstrom qualitativ deuten. Die Versuchsbedingungen der Versuche sind in Anhang E tabelliert.

Zusätzlich werden zu den Versuchen die Rußvolumenbrüche modelliert und berechnet. Diese können allerdings nicht am Experiment validiert werden, da keine Messungen vorliegen.

---

<sup>1</sup>Das Impulsstromverhältnis  $\Phi$  berechnet sich aus  $\Phi = \Phi_{prim}/\Phi_{sek}$  mit  $\Phi_{prim/sek} = \rho Au^2$

### 5.5.1 Versuchsreihe I: Variation der Rohrdüsenabmessung

Eine Variation des Impulsstromverhältnisses kann bei konstanter Brennergröße durch Änderung der kennzeichnenden Rohrdüsenabmessungen vorgenommen werden. Dies beinhaltet auch eine Veränderung der Reynoldszahl. Für die Versuchsreihe Ia wurde daher ein konstanter Frischgasdurchsatz von  $2 \text{ m}_N^3/\text{h}$  eingestellt, während die Versuche der Reihe Ib so ausgewählt wurden, dass vergleichbare Austritts-Reynoldszahlen des Primärstrahles bei allen Versuchen vorlagen.

#### 5.5.1.1 Versuchsreihe Ia: Variation des Impulsstromverhältnisses und der Re-Zahl

Die hier untersuchten Versuche V5 bis V7 haben einen konstanten Frischgasdurchsatz von  $2 \text{ m}_N^3/\text{h}$ . Das Impulsstromverhältnis beträgt dabei  $\Phi=5, 10$  und  $25$ . Abbildung 5.18 zeigt die Profile der axialen Strömungsgeschwindigkeiten. Man erkennt, dass mit Zunahme der Reynoldszahl und  $\Phi$  die maximale Geschwindigkeit zunimmt. Auch verkürzt sich das 'Strömungsband' von V5 zu V7 zu einer ringförmigen Verteilung der Eingangsgeschwindigkeit. Abbildung 5.19 stellt die zugehörigen Mischungsbruchkonturen dar. Der stöchiometrische Mischungsbruch liegt bei  $0.2012$ . Die Abbildungen zeigen, dass die Vermischung mit zunehmendem  $\Phi$  früher stattfindet. Bei V7 findet man bereits bei der Höhe  $0.04 \text{ m}$  über dem Brenner die  $0.2012$ -Linie. Das zeugt von einer schnellen Vermischung durch Rückstromwirbel an der Wand unmittelbar nach dem Einlass. Die skalare Dissipationsrate wird durch das Quadrat des Gradienten des Mischungsbruches definiert (vgl. Gl. (3.68)) und ist exemplarisch für V5 in Bild 5.20 gezeigt. Die örtliche Verteilung des Mischungsbruchgradienten und damit auch des Gradientenquadrates  $(\text{grad } \xi)^2$  wird durch den konvektiven und diffusiven Transport im Strömungsfeld bestimmt. Damit ist die skalare Dissipationsrate ein Maß für die am Ort angreifenden Transportprozesse. In der Auftragung der Temperatur über dem Mischungsbruch bei zunehmender skalarer Dissipationsrate  $\chi$  spiegelt sich dieses Verhalten wieder (vgl. Abbildung 5.21). Die Erhöhung der skalaren Dissipationsrate ist mit einer Zunahme des lokalen Transportes verbunden. Es wird mehr Wärme aus der Reaktionszone transportiert und die Temperatur sinkt. Abbildung 5.22 zeigt das simulierte Temperaturfeld von Versuch V5. Hier wird die Temperaturzunahme mit kleiner werdendem  $\chi$  deutlich.

Bild 5.23 zeigt im Vergleich die axialen Temperaturverläufe der Versuche V5, V6 und V7 entlang der Symmetrieachse. V5 mit  $\Phi=5$  zeigt einen langsameren Temperaturanstieg im Vergleich zu den anderen Versuchen, wohingegen V7 ( $\Phi=25$ ) einen steilen

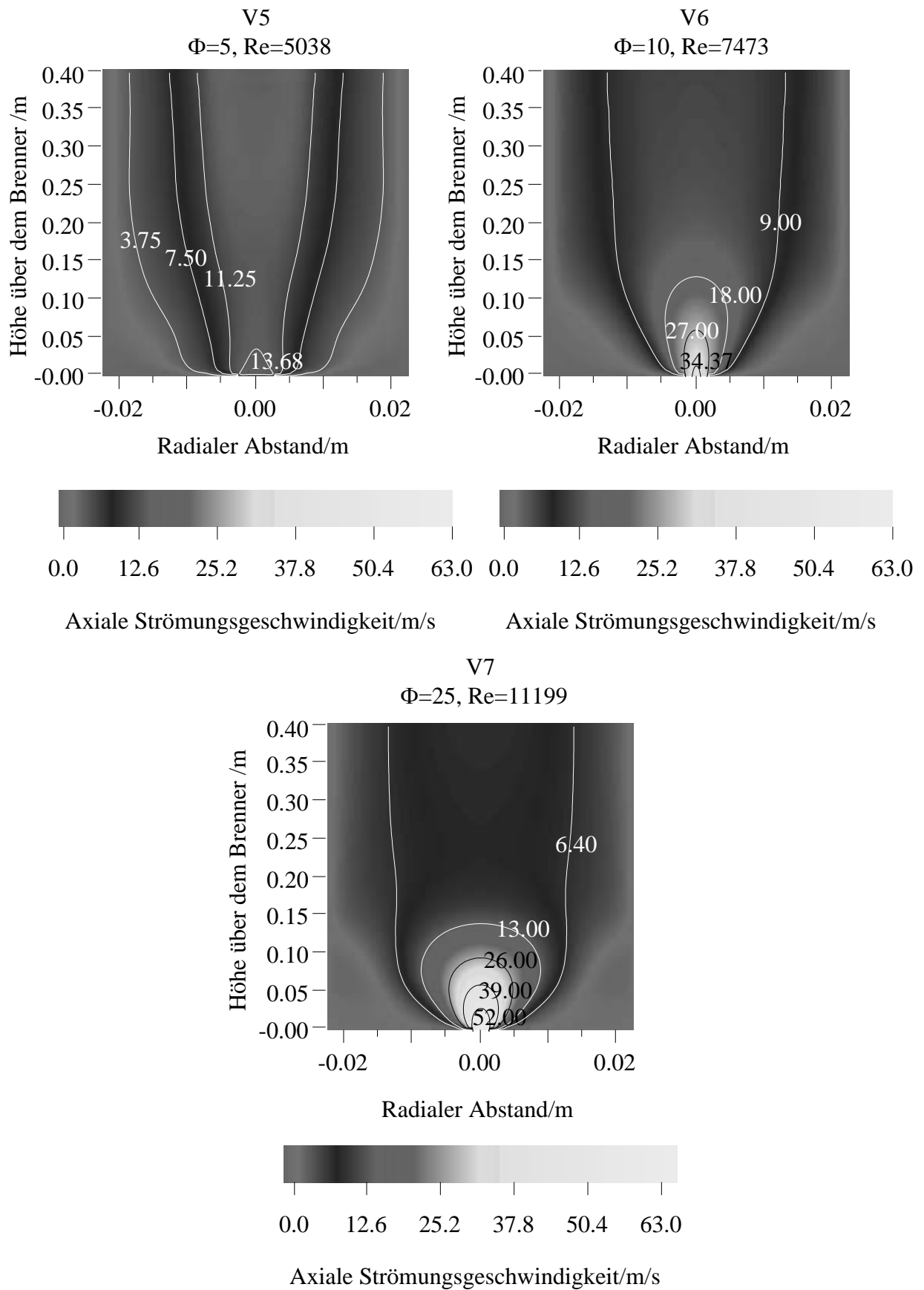


Abbildung 5.18: Axiale Strömungsgeschwindigkeit V5-V7

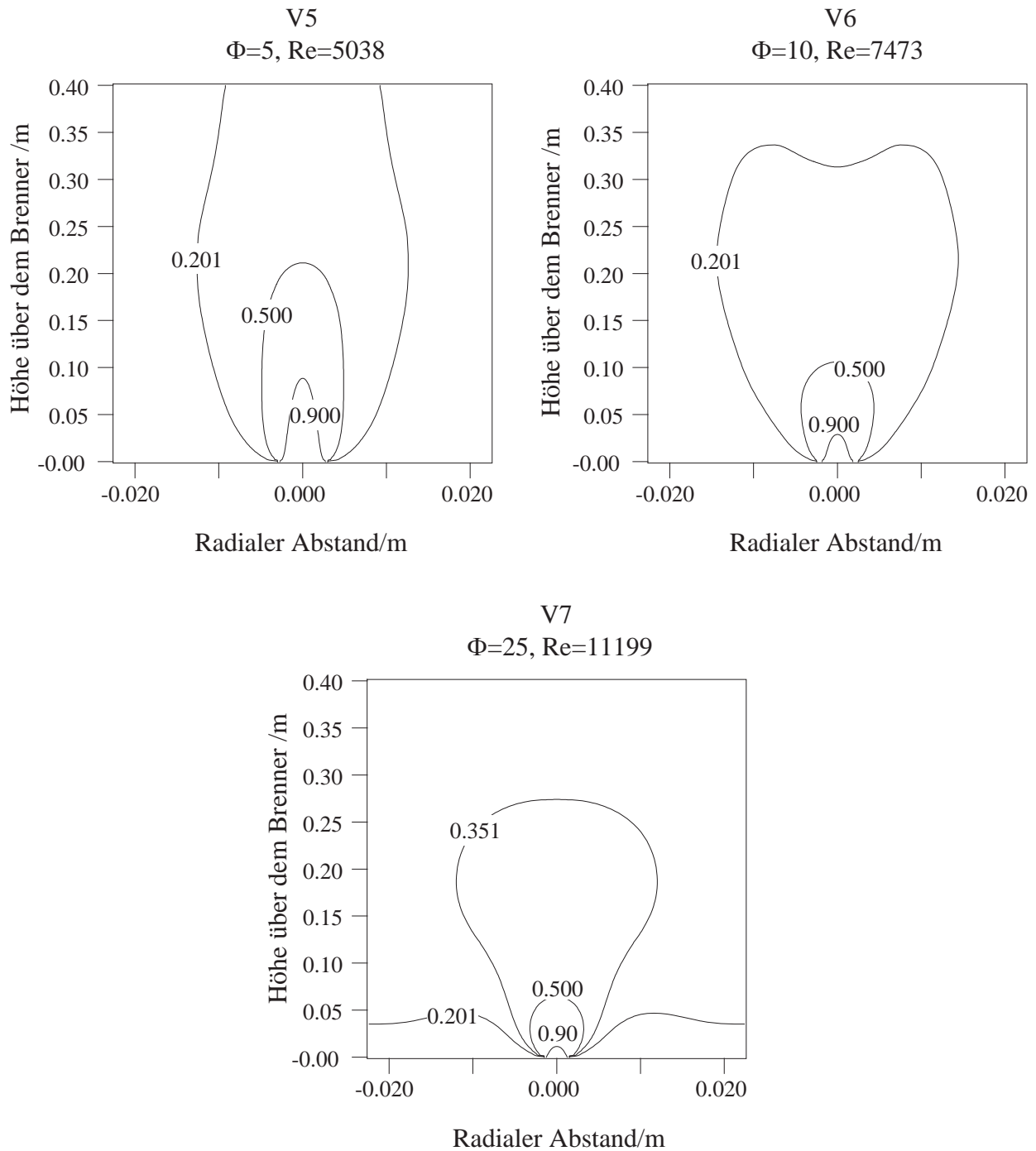


Abbildung 5.19: Mischungsbruch-Konturen V5-V7

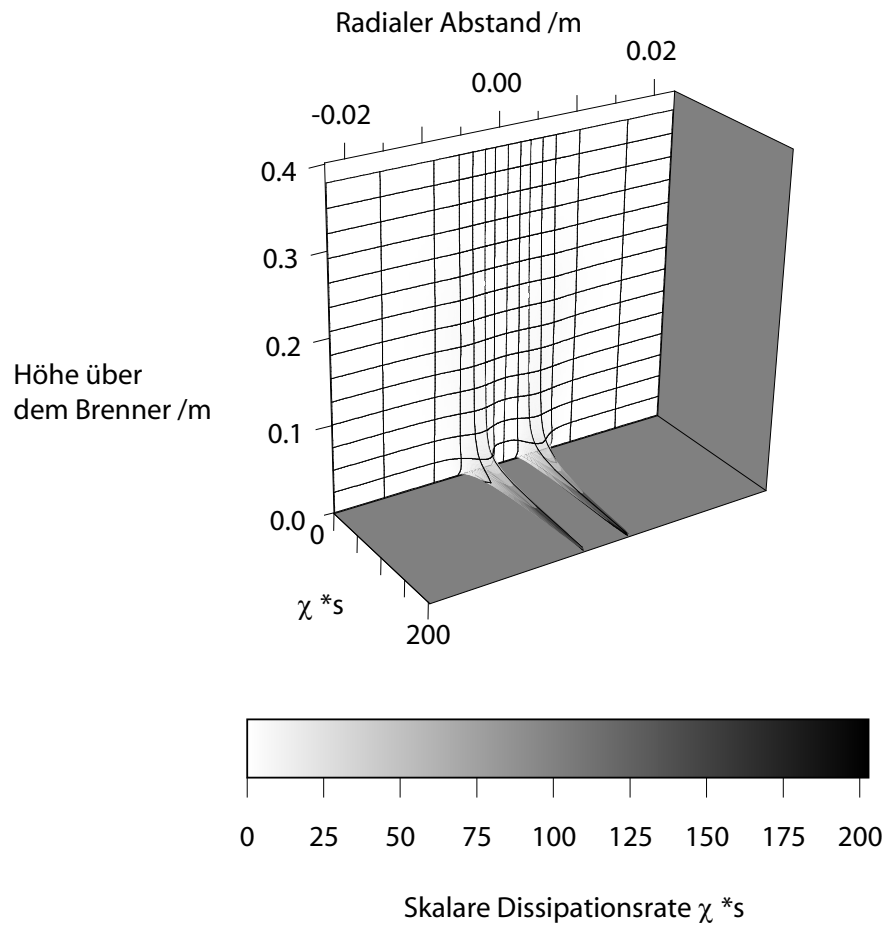


Abbildung 5.20: Skalare Dissipationsrate V5

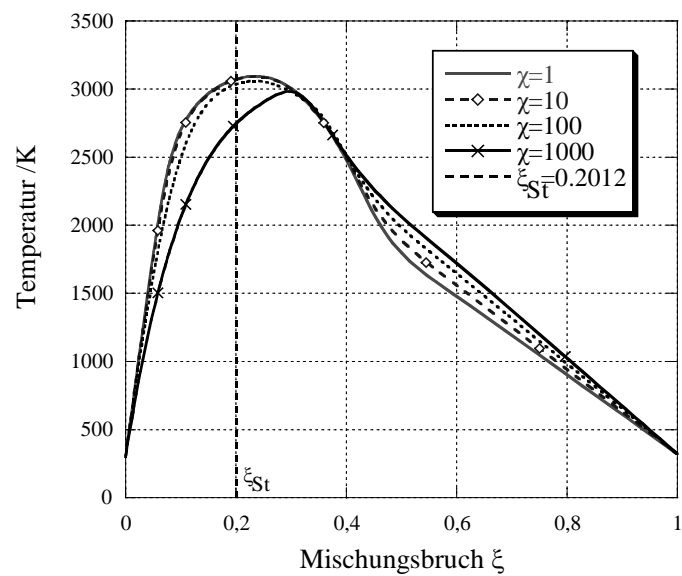


Abbildung 5.21: Methan-Sauerstoff-Flamelets

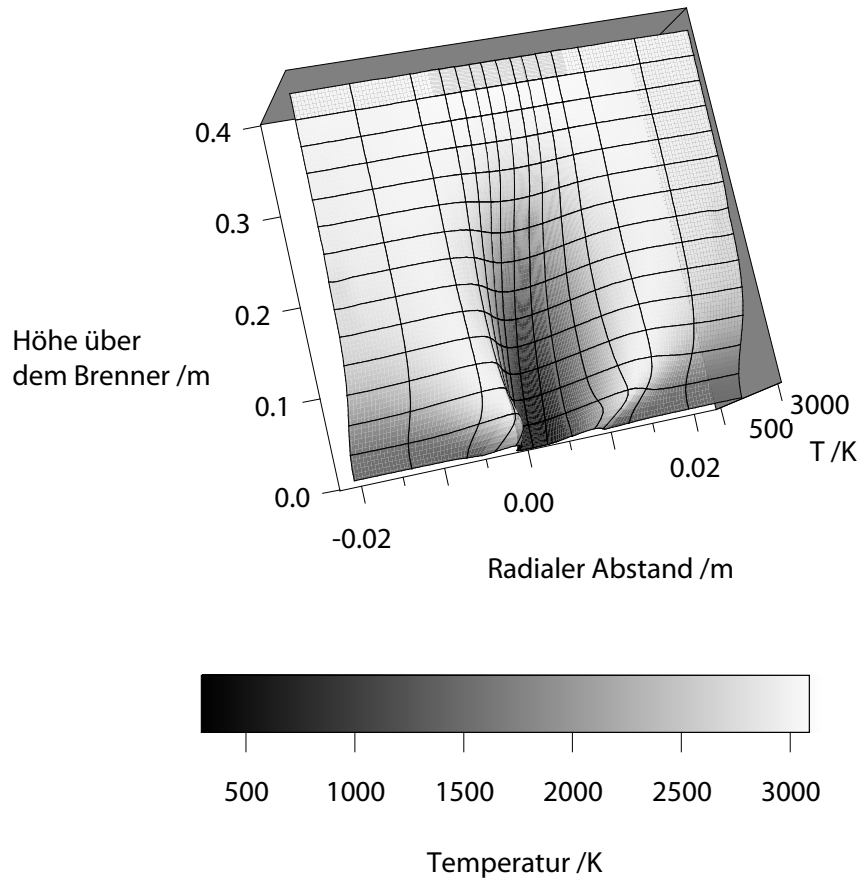


Abbildung 5.22: Berechnetes Temperaturfeld V5

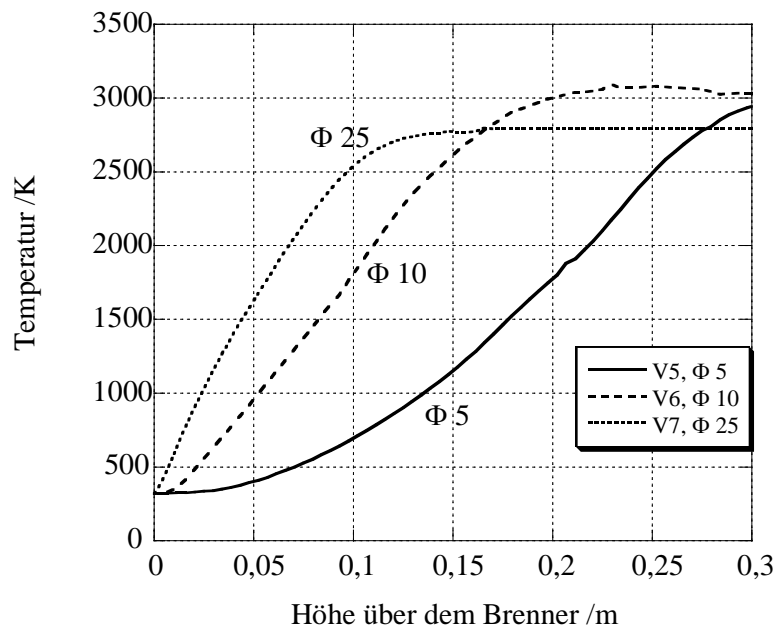


Abbildung 5.23: Axiale Temperaturverläufe V5, V6 und V7 entlang der Symmetrieachse

Temperaturanstieg verzeichnet. Durch die höhere Turbulenz bei V7 und die damit intensivere Vermischung reagiert das Brenngas früher. Das niedrigere Temperaturniveau von V7 ab Höhe 0.15 m über dem Brenner resultiert aus der Gesamtenthalpie der Mischungszusammensetzung des Gasstroms. Es wird bei V7 früher  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet.

Grafik 5.24 zeigt die Speziesverläufe entlang der Symmetrieachse der o.g. Versuche. Die Symbole bilden die experimentellen Werte ab, die Kurven zeigen das simulierte Ergebnis. Insgesamt wurden die Experimente gut getroffen. Bei V5 ist der experimentellen Werte von Methan allerdings höher als in der Simulation berechnet. Ethin, Wasserstoff und  $\text{H}_2\text{O}$  werden gut wiedergefunden. Eine Störung der Flamme durch die Sonde ist bei der Betrachtung der Speziesverläufe entlang der Symmetrieachse ohne Belang, da eine Verschiebung der Messpunkte entlang der Symmetrieachse die Interpretation der Ergebnisse nicht verändern würde. Der Anstieg von  $\Phi$  macht sich durch frühere Reaktion der betrachteten Spezies durch die bessere Vermischung bemerkbar. Während bei V5 Methan erst bei einer Höhe von 0.23 m über dem Brenner verbraucht wird, ist bei V7 das Methan bereits bei Höhe 0.1 m verschwunden. Bei V7 finden ab Höhe 0.2 m keine Reaktionen mehr statt. Dagegen findet man bei V5 und V6 bei Höhe 0.35 m über dem Brenner noch einen Anstieg von  $\text{CO}_2$  und Verbrauch von Wasserstoff und Wasser. Es findet immer noch Transport von Sauerstoff von außen ins Flammeninnere statt.



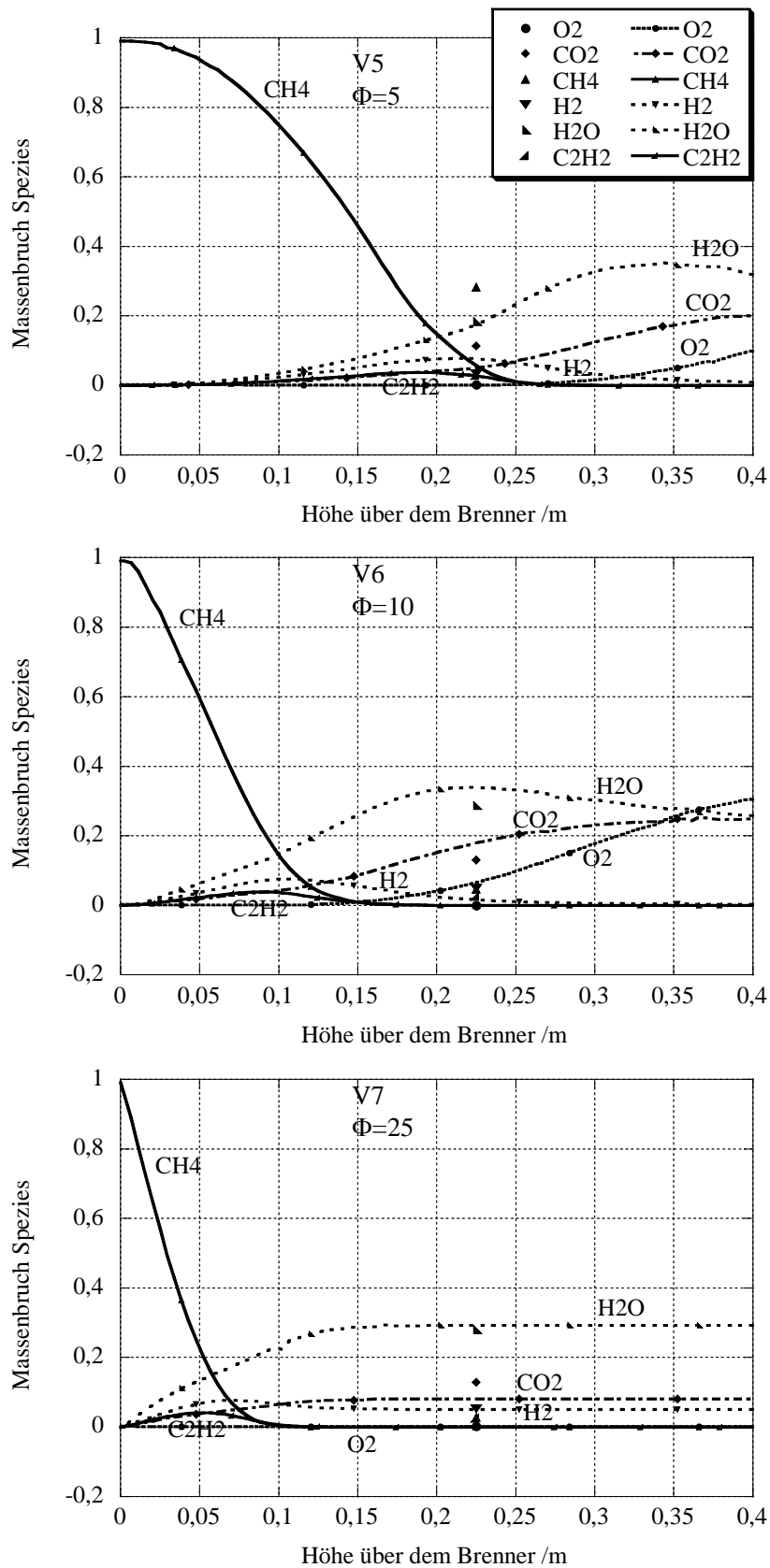


Abbildung 5.24: Massenbrüche der Gasphasenspezies von V5, V6 und V7 entlang der Symmetrieachse. (Symbol Experiment, Kurve Simulation)

## Rußbildung und -oxidation in Versuchsreihe Ia

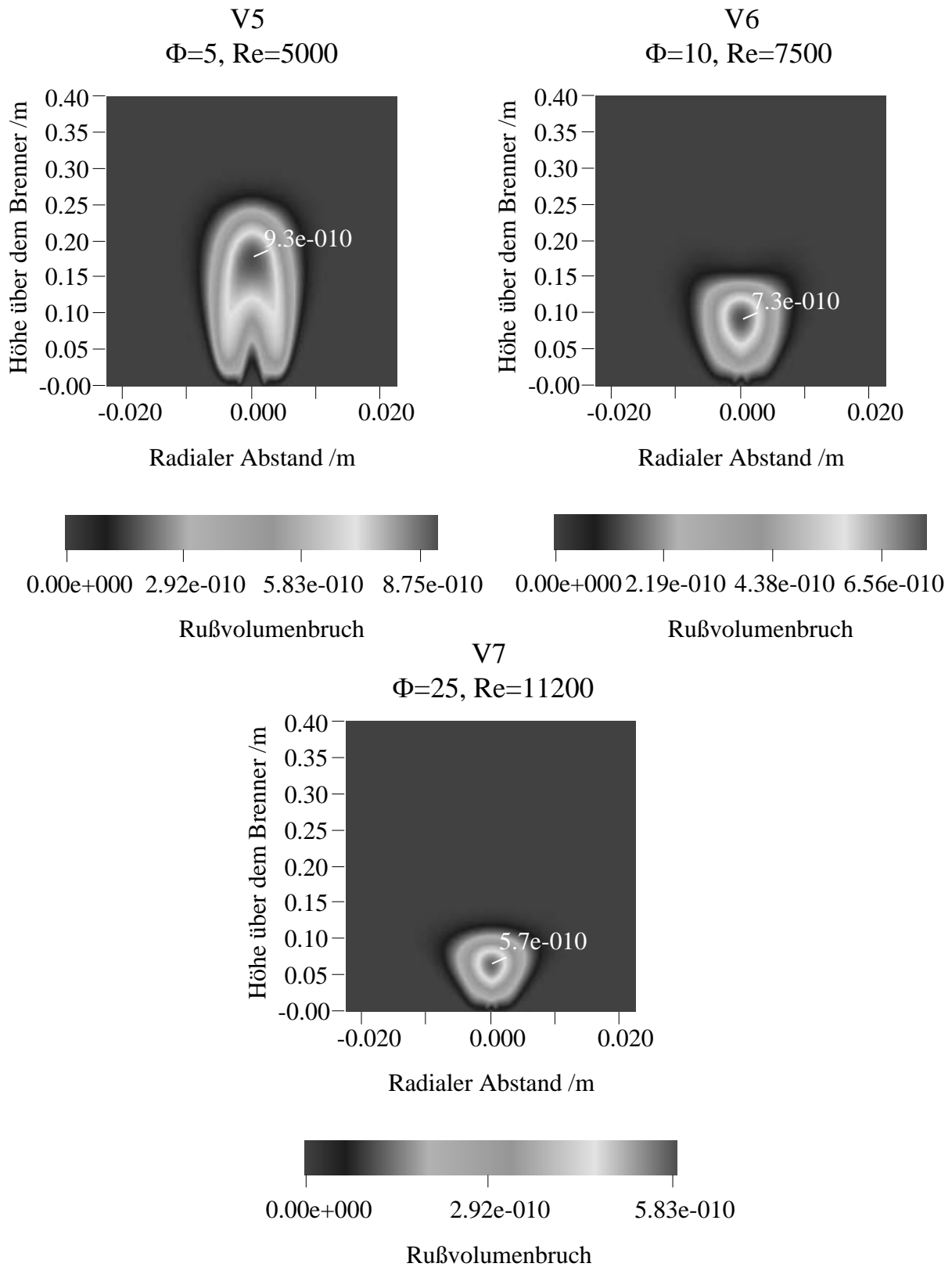


Abbildung 5.25: Rußvolumenbrüche V5, V6 und V7

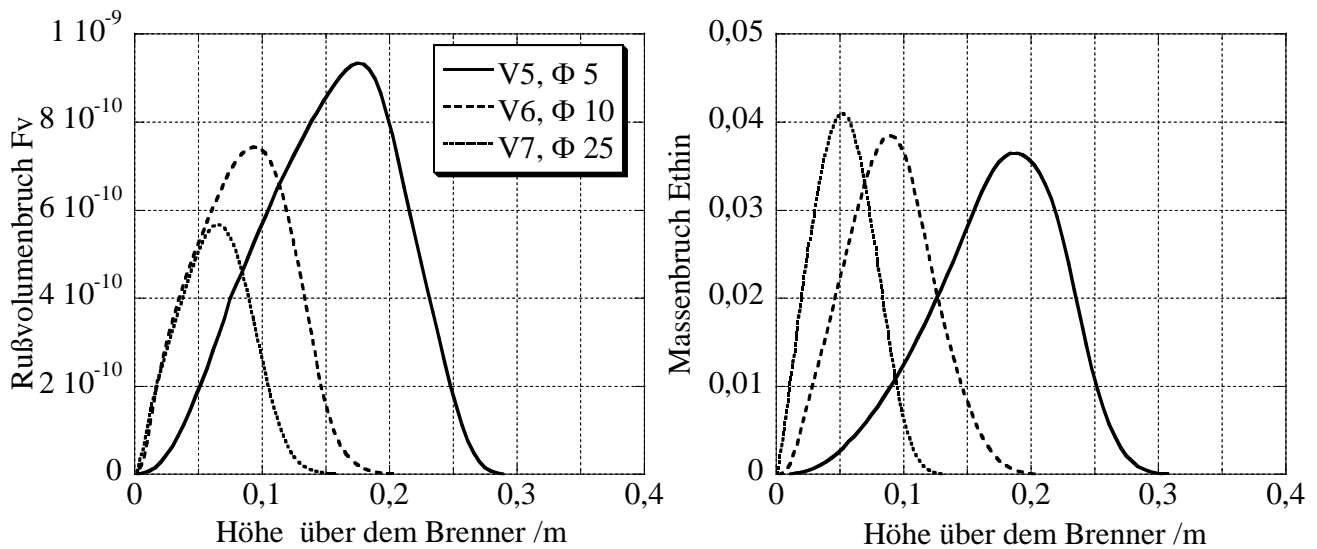


Abbildung 5.26: Axiale Verläufe von Rußvolumenbruch und Massenbruch Ethin V5, V6 und V7

Abbildung 5.25 zeigt die Profile der Rußvolumenbrüche von V5, V6 und V7. Man erkennt, dass bei niedrigem Impulsstromverhältnis  $\Phi=5$  die Flamme etwa 0,25 m lang ist. Je höher  $\Phi$  und je stärker die Turbulenz wird, um so kürzer wird die Flamme. In Abbildung 5.26 wird die Korrelation von Rußvolumenbruch und der Ethin-Konzentration aufgezeigt. Ethin ist eine wichtige Rußvorläuferspezies und ist maßgeblich an aromatischen Ringbildungsreaktionen und Kondensationsreaktionen beteiligt. Das Rußmaximum verschiebt sich mit steigendem  $\Phi$  zu kleineren Höhen über dem Brenner, und der Gesamtrußanteil (Fläche unter der Kurve) sinkt. Bei Ethin verhält es sich gleich. Das Maximum der Konzentrationsprofile verschiebt sich mit steigendem  $\Phi$  zu kleineren Höhen über dem Brenner, und die Gesamtkonzentration nimmt ab. Allerdings steigt das Maximum der Ethin-Konzentrationskurven im Gegensatz zum Ruß. Bei  $\Phi=5$  sind die Profile von Ruß und Ethin breiter aufgrund der geringeren Verweilzeit und schlechteren Vermischung im Vergleich zu V6 und V7 mit  $\Phi=10$  und  $\Phi=25$ . Die Maxima von Rußvolumenbruch und Ethin-Massenbruch des jeweiligen Versuchs sind bei der gleichen Höhe zu finden. Durch diese Auftragung läßt sich zeigen, dass Ethin als intermediäre Spezies mit steigendem  $\Phi$  bei niedrigerer Höhe über dem Brenner, also kürzerer Verweilzeit im Reaktor, gebildet und auch früher verbraucht wird. Es zeigt sich damit außerdem, dass Ethin und Ruß bei gleicher Höhen über dem Brenner gebildet werden, und stromabwärts nahezu im gleichen Zeitabstand abreagieren.

### 5.5.1.2 Versuchsreihe Ib: Variation des Impulsverhältnisses bei $Re \sim 12000$

Die Versuche V20, V21 und V5 haben wie bei Versuchsreihe Ia Impulsstromverhältnisse von  $\Phi=5, 10$  und  $25$ , die Reynoldszahl liegt bei  $\sim 12000$ .

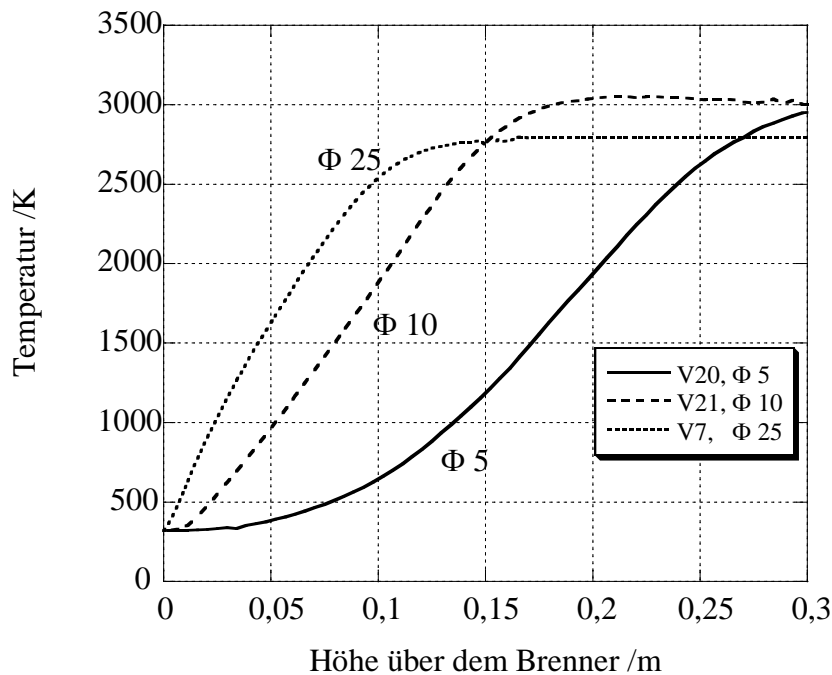


Abbildung 5.27: Axiale Temperaturverläufe V20, V21 und V7 entlang der Symmetrieachse

Bild 5.27 zeigt im Vergleich die axialen Temperaturverläufe der Versuche V20, V21 und V7 entlang der Symmetrieachse. Die Temperaturverläufe zeigen sich analog zu den Temperaturen der Versuche V5, V6 und V7 entsprechend ihren Impulsstromverhältnissen. Auch die Verläufe der Speziesmassenbrüche (Abbildung 5.28) sind vergleichbar mit Messreihe Ia. Bei V20 wird wie bei V5 (beide  $\Phi=5$ ) Methan zu niedrig berechnet.  $H_2$ , Ethin und Wasser sind sehr gut getroffen. Auch in Messreihe Ib sind bei  $\Phi=5$  und  $10$ , entsprechend V20 und V21, die Reaktionen bei Höhe 0.35 m über dem Brenner noch nicht abgeschlossen.

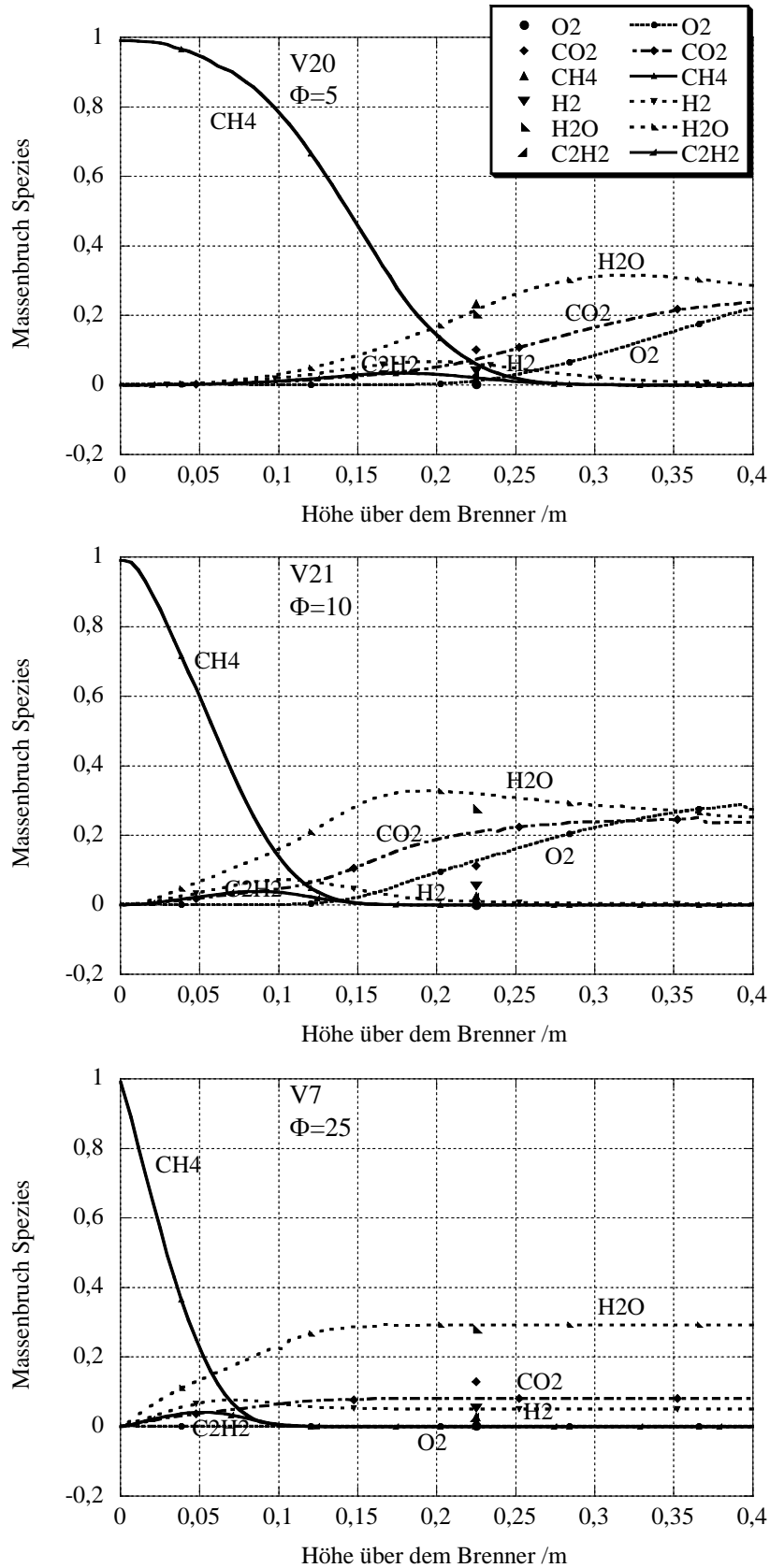


Abbildung 5.28: Massenbrüche der Gasphasenspezies von V20, V21 und V7 entlang der Symmetrieachse. (Symbol Experiment, Kurve Simulation)

## Rußbildung und -oxidation in Versuchsreihe Ib

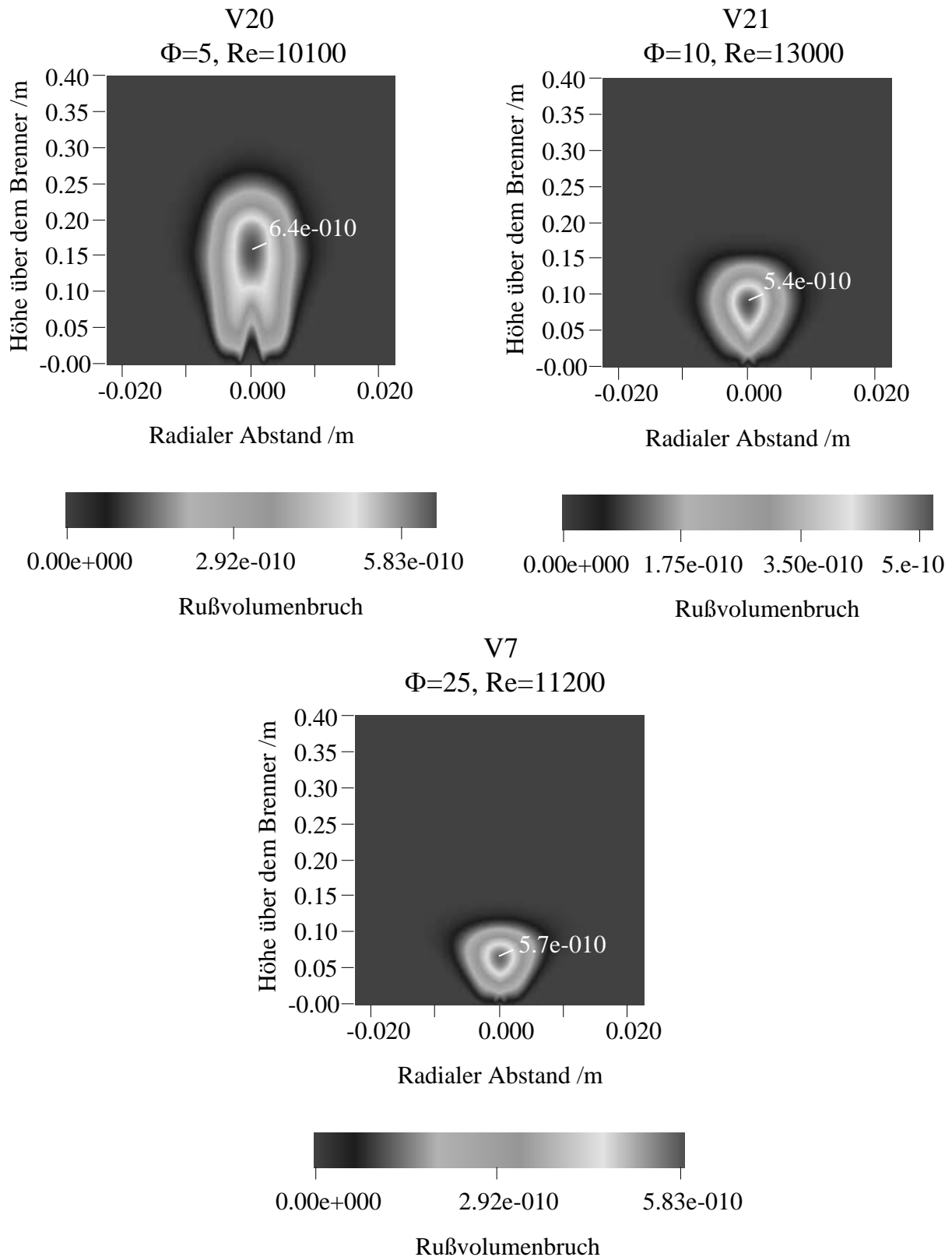


Abbildung 5.29: Rußvolumenbrüche V20, V21 und V7

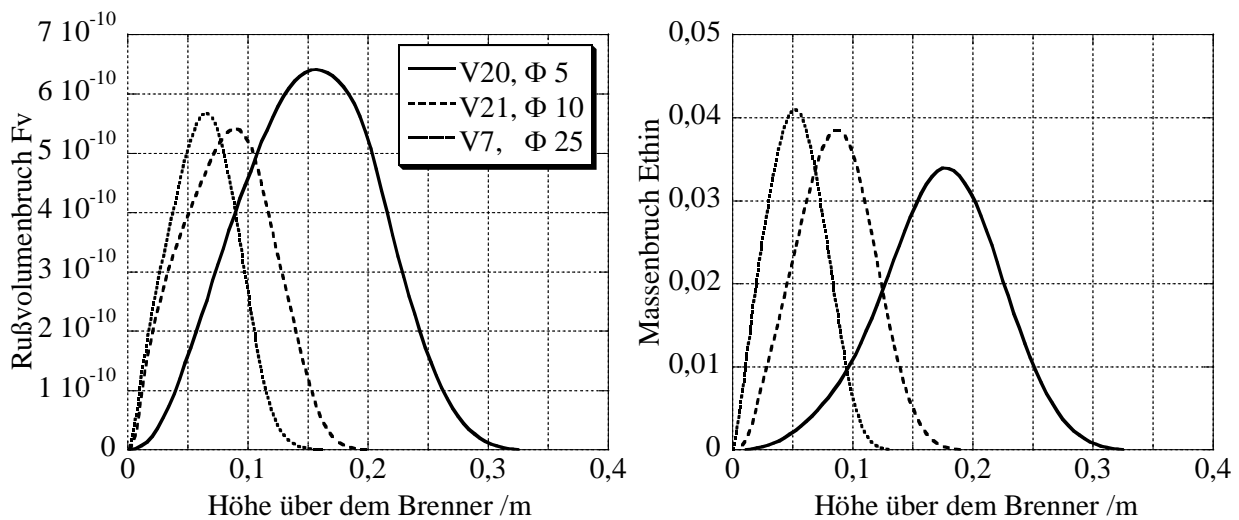


Abbildung 5.30: Axiale Verläufe von Rußvolumenbruch und Massenbruch Ethin V20, V21 und V7

Abbildung 5.29 zeigt die Profile der Rußvolumenbrüche von V20, V21 und V7. Auch hier erkennt man wie in Versuchsreihe Ia, dass bei niedrigem Impulsstromverhältnis  $\Phi=5$  die Flamme am längsten ist. Je höher  $\Phi$  und je stärker die Turbulenz wird, um so kürzer wird die Flamme in V21 und V7. In V7 erfolgt zusätzlich eine Aufweitung der Flamme. In Abbildung 5.30 wird der Zusammenhang von Rußvolumenbruch und der Ethin-Konzentration aufgezeigt. Auch hier verschiebt sich das Ruß-Maximum mit steigendem  $\Phi$  zu kleineren Höhen über dem Brenner, und der Gesamtrußanteil sinkt. Bei Ethin verhält es sich wieder gleich: Das Maximum der Konzentrationsprofile verschiebt sich mit steigendem  $\Phi$  zu kleineren Höhen, die Gesamtkonzentration nimmt ab und die Maxima von Rußvolumenbruch und Ethin-Massenbruch des jeweiligen Versuchs sind bei der gleichen Höhe über dem Brenner zu finden.

### 5.5.2 Versuchsreihe II: Variation des Gesamtdurchsatzes

In dieser Versuchsreihe erfolgt eine Erhöhung des Gesamtdurchsatzes an Frischgas. Die Erhöhung des Durchsatzes führt zu höheren Reynoldszahlen. V5, V38 und V20, alle  $\Phi=5$ , haben einen Gesamtdurchsatz  $V_{ges}$  von 2, 3 und 4  $\text{m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ . Die Reynoldszahlen liegen bei 5000, 7500 und 10100. Die Temperaturverläufe der drei Versuche sind Bild 5.31 zu entnehmen. Die Versuche zeigen nahezu gleiche Temperaturkurven. Auch die Speziesverläufe verhalten sich ähnlich. V5 und V20 können den Abbildungen 5.24 und 5.28 entnommen werden.

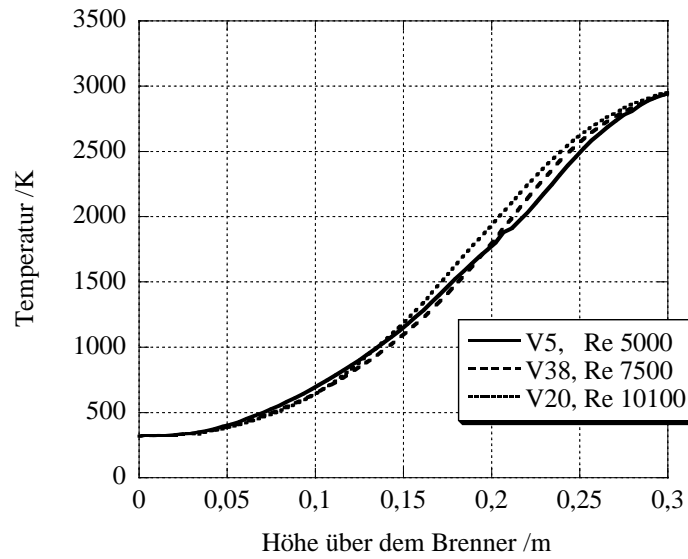


Abbildung 5.31: Axiale Temperaturverläufe V5, V38 und V20 entlang der Symmetrieachse

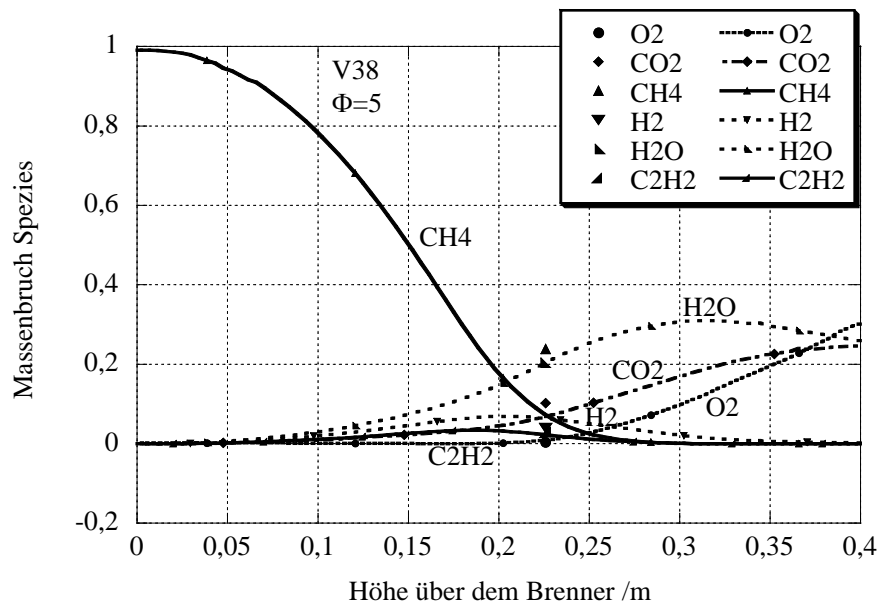


Abbildung 5.32: Massenbrüche der Gasphasenspezies von V38 entlang der Symmetrieachse. (Symbol Experiment, Kurve Simulation)

Die Verläufe der wichtigsten Gasphasenmoleküle von Versuch V38 sind in Bild 5.32 gezeigt. Auch in V38 wurde Methan zu hoch berechnet. Genau wie die Temperaturkurven ähneln sich alle Speziesverläufe der drei Versuche stark.



## Rußbildung und -oxidation in Versuchsreihe II

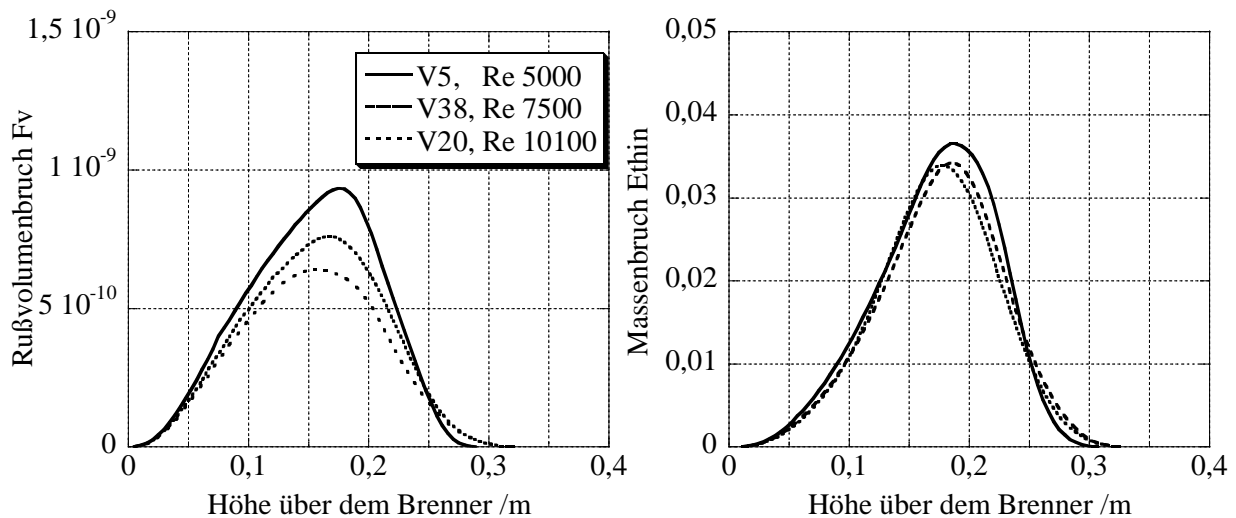


Abbildung 5.33: Axiale Verläufe von Rußvolumenbruch und Massenbruch Ethin V5, V38 und V20

Abbildung 5.33 zeigt die Profile der Rußvolumenbrüche und von Ethin von V5, V38 und V20. Die Ruß- und Ethin-Maxima befinden sich alle auf gleicher Höhe über dem Brenner. Die Ethin-Massenbruchkurven verlaufen trotz gleichem  $\Phi$  nicht deckungsgleich, die Abweichungen sind aber sehr gering. Trotzdem zeigt sich eine signifikante Rußabnahme von V5 zu V20. Eine Erklärung findet sich in Bild 5.31. Bereits kleine Abweichungen in den Temperaturkurven zeigen große Wirkung in der Rußoxidation. Die Rußbildung beginnt bei allen Versuchen bei Höhe 0.025 m über dem Brenner. Danach erfolgt die Rußbildungsphase. Die Temperaturkurven fächern ab Höhe 0.05 m leicht auf, was sich sofort in unterschiedlichen Rußwachstumskurven bei allen Versuchen bemerkbar macht. V20 besitzt bei Höhe 0.15 bis 0.25 m über dem Brenner die höchste um ca. 80 bis 100 K differierende Temperatur. Da eine höhere Temperatur maßgeblich die Rußoxidationsreaktionen beschleunigt, zeigt sich insgesamt bei V20 eine geringere Rußkonzentration. V5 besitzt im Höhenbereich 0.15 bis 0.25 m über dem Brenner die geringste Temperatur, und hat die größte Rußkonzentration.

In Versuchsreihe II zeigt sich also, dass die Spezieskonzentrationen durch das Impulsstromverhältnis bestimmt werden. Kleine Temperaturdifferenzen reichen allerdings aus, um die Rußoxidation derart zu beeinflussen, dass die Rußbildung und -oxidation der Versuche 5, 38 und 20 unterschiedlich ist. Der starke Temperatureinfluss auf

die Rußoxidation wurde experimentell in [75] durch Variation der Sauerstoff- und Inertgaskonzentration im Oxidatorstrom unter Simulation von Abgasrückführungsbedingungen untersucht.

### 5.5.3 Versuchsreihe III: Variation des axialen Brennerabstandes

Bei dieser Versuchsreihe hat Prätorius Probennahmen in verschiedenen Höhen über dem Brenner durchgeführt. Bei jedem Versuch werden Proben in fünf Höhen abgesaugt. Genauer betrachtet werden die Simulationen der Versuche V62, V66 und V74. Die Versuche V62, V66 und V74,  $\Phi = 5, 10$  und  $50$ , haben einen Gesamtdurchsatz  $V_{ges}$  von  $3 \text{ m}_N^3/\text{h}$ . Die Reynoldszahlen liegen bei  $7500, 11200$  und  $21700$ . Die Verläufe der Speziesmassenbrüche (Abbildung 5.34) sind vergleichbar mit Messreihe Ia und Ib. Bei V62 wird wie bei V5 und V20 (alle  $\Phi=5$ ) Methan zu niedrig berechnet.  $\text{H}_2$ , Ethin und Wasser sind sehr gut getroffen. Bei V62 und V66 sind die Reaktionen bei  $0.35 \text{ m}$  Höhe noch nicht abgeschlossen, bei V74 ( $\Phi=50$ ) ist bereits bei Höhe  $0.15 \text{ m}$  keine Veränderung mehr erkennbar. Auffallenderweise wurden bei allen Versuchen mit einem Impulsstromverhältnis von  $\Phi=5$  zu niedrige Methanmassenbrüche berechnet. Der 'Fehler' ist also reproduzierbar. Eine Erklärung wäre beispielsweise eine Messungenauigkeit bei größeren Massenbruchwerten bei gleichzeitig schlechterer Vermischung des Gasstromes. Denkbar wäre ebenso, dass sich hier der Sondeneffekt stärker bemerkbar macht.

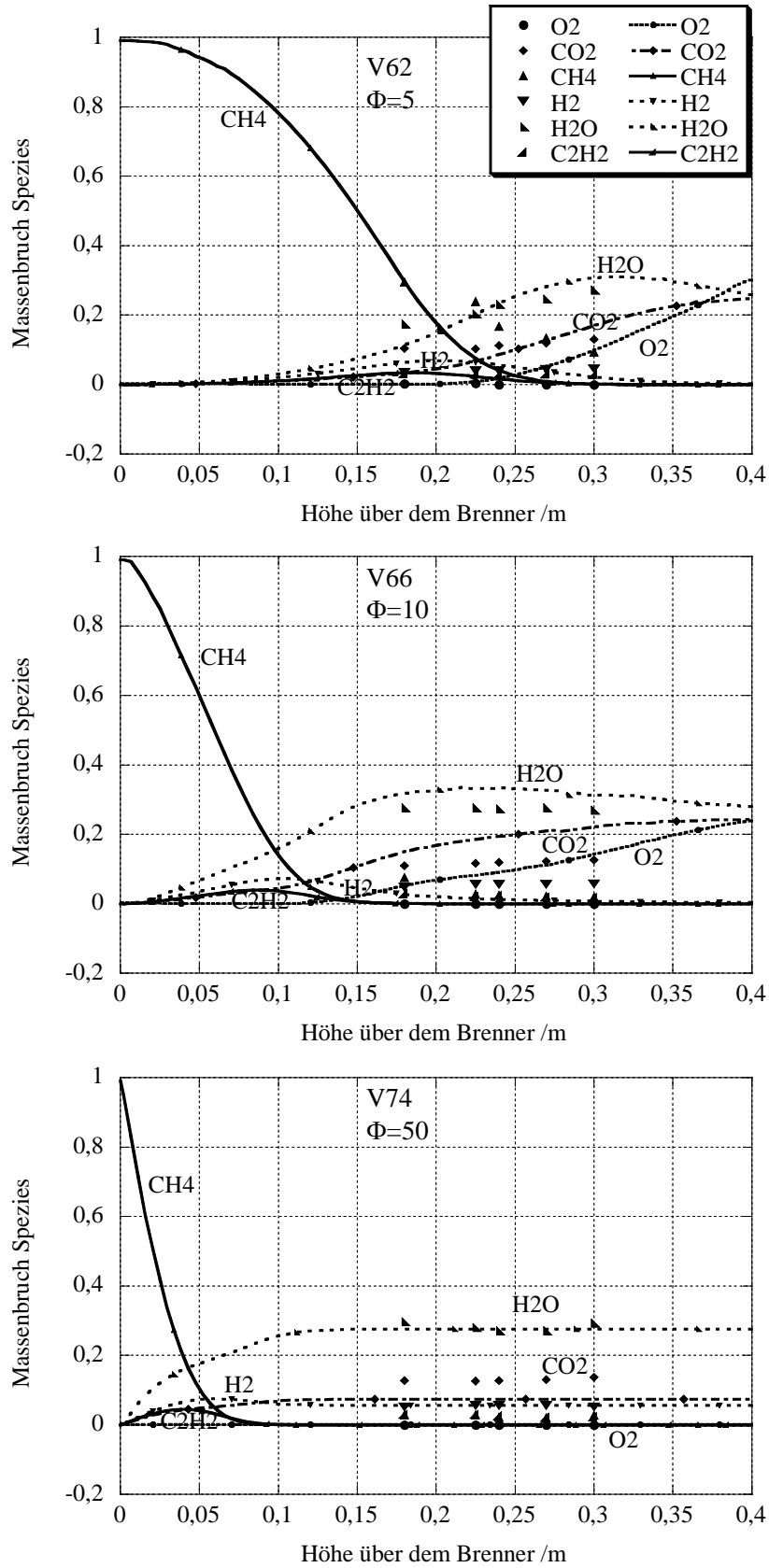


Abbildung 5.34: Massenbrüche der Gasphasenspezies von V62, V66 und V74 entlang der Symmetrieachse. (Symbol Experiment, Kurve Simulation)

### Rußbildung und -oxidation in Versuchsreihe III

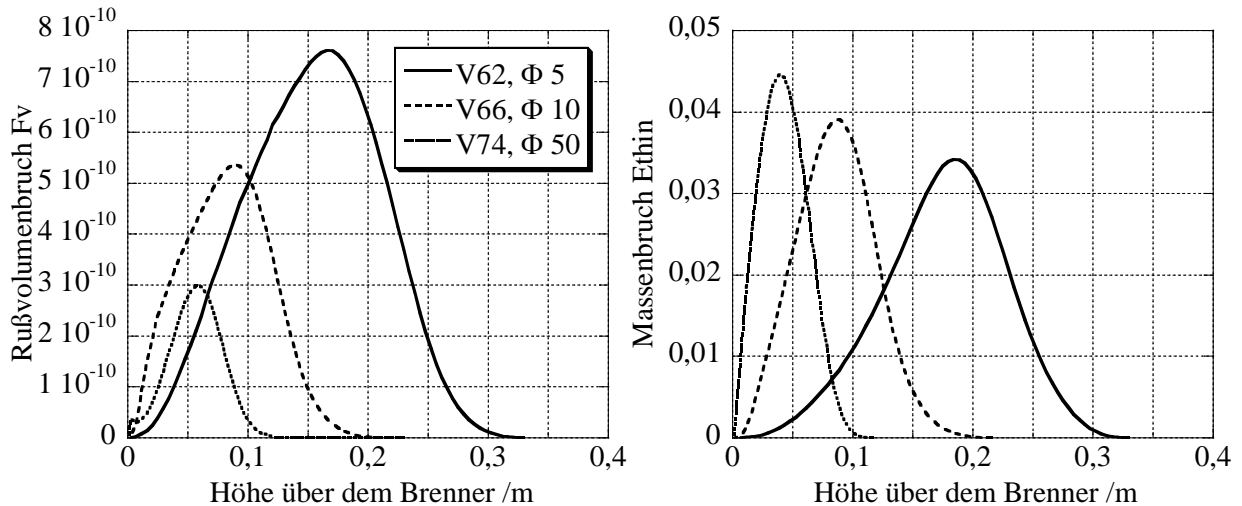


Abbildung 5.35: Axiale Verläufe von Rußvolumenbruch und Massenbruch Ethin V62, V66 und V74

Abbildung 5.35 zeigt die Profile der Rußvolumenbrüche von V62, V66 und V74. Auch hier erkennt man wie in Versuchsreihe Ia und Ib, dass bei niedrigem Impulsstromverhältnis  $\Phi=5$  die Flamme am längsten ist. Das Rußmaximum verschiebt sich mit steigendem  $\Phi$  zu kleineren Höhen über dem Brenner, und der Gesamtrußanteil sinkt. Bei Ethin verhält es sich wieder gleich: Das Maximum der Konzentrationsprofile verschiebt sich mit steigendem  $\Phi$  zu kleineren Höhen, und die Gesamtkonzentration nimmt ab. Allerdings steigen die Maxima an. Die Maxima von Rußvolumenbruch und Ethin-Massenbruch des jeweiligen Versuchs sind bei der gleichen Höhe zu finden.

#### 5.5.4 Die Ausbeute von Ethin in den Versuchsreihen I, II und III

Betrachtet man die axialen Verläufe der Ethin-Massenanteile in den drei Versuchsreihen (Abbildung 5.36), erkennt man, wie bereits zuvor erläutert, dass das Maximum der Konzentrationsprofile sich mit steigendem  $\Phi$  zu kleineren axialen Brennerabständen verschiebt. Das Maximum der Ethin-Konzentrationskurven verschiebt sich zu größeren Konzentrationswerten. Bei  $\Phi=5$  sind die Profile von Ethin breiter aufgrund der längeren Verweilzeit und schlechteren Vermischung im Vergleich zu den Versuchen mit  $\Phi=10$ , 25 und 50.

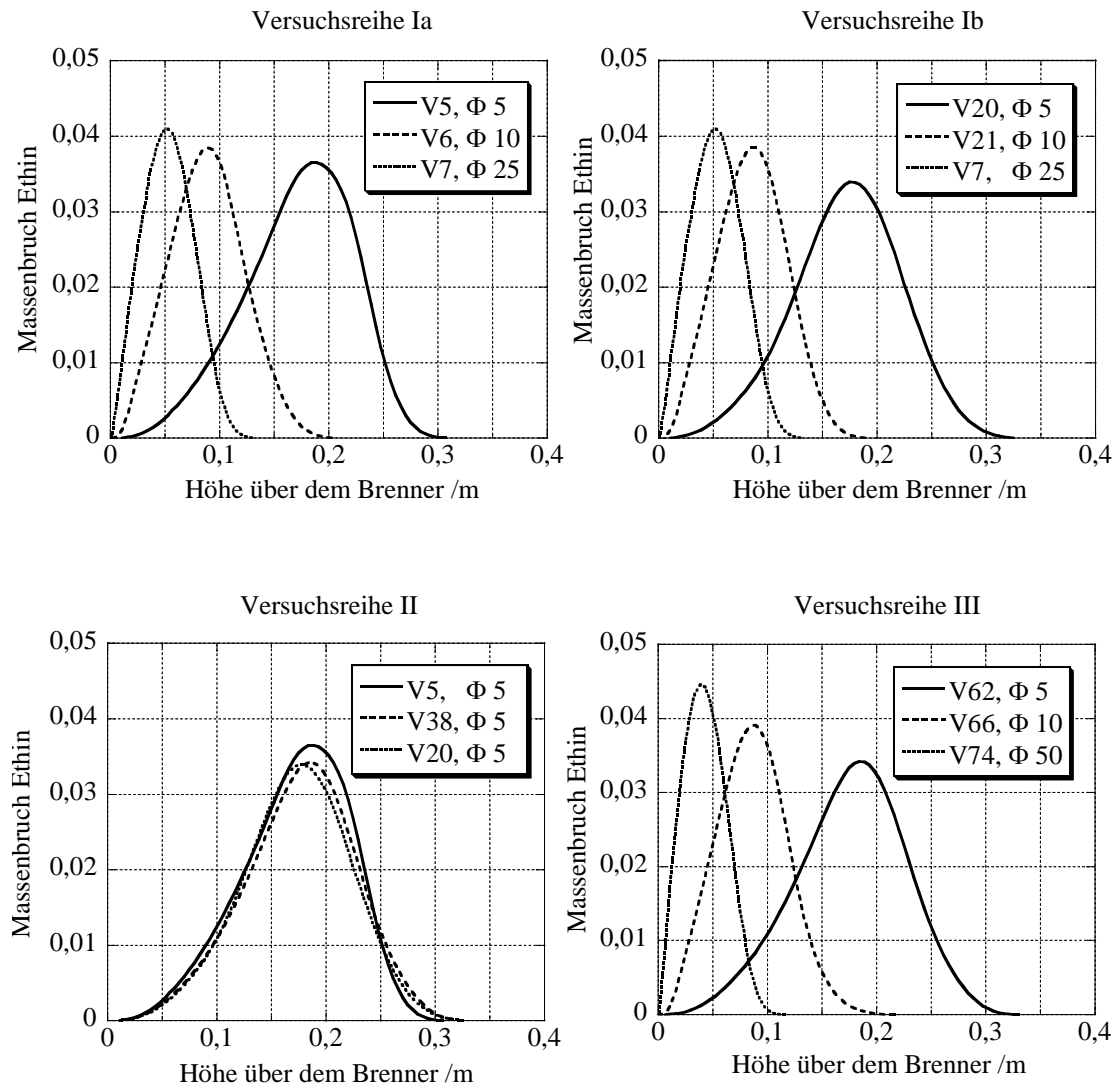


Abbildung 5.36: Axiale Verläufe von Ethin von Versuchsreihen Ia, Ib, II und III

Möchte man einen Versuch zugunsten besserer Ethinausbeuten benutzen, so sollten die Reaktionen am sinnvollsten nach einer Verweilzeit abgebrochen werden, bei der das Maximum der Ethinkonzentration gerade erreicht ist.

Als Maß und Vergleichswert für die Ethinbildung wird die Ausbeute  $A$  von Ethin definiert mit:

$$\text{Ausbeute } AC_2H_2 = \frac{Y_{C_2H_2}}{Y_{CH_4}} * 100 \quad (5.1)$$

Die Ausbeute wird bei den jeweiligen Versuchen bei der Höhe über dem Brenner bestimmt, an welcher der Ethin-Konzentrationsverlauf das Maximum besitzt. Bei

Versuch V5 wird das Maximum bei der Höhe über dem Brenner von 0.188 m durchlaufen, bei V6 bei 0.089 m und bei V7 bei 0.051 m.

In Abbildung 5.37 ist das Impulsstromverhältnis in Abhängigkeit der Ethinausbeuten für die Versuchsreihen Ia und Ib aufgetragen. Es zeigt sich, dass mit steigendem  $\Phi$  die Ausbeute an Ethin zunimmt. Die Zunahme erfolgt dabei unabhängig von Re, da diese bei Ib nahezu konstant bleibt.

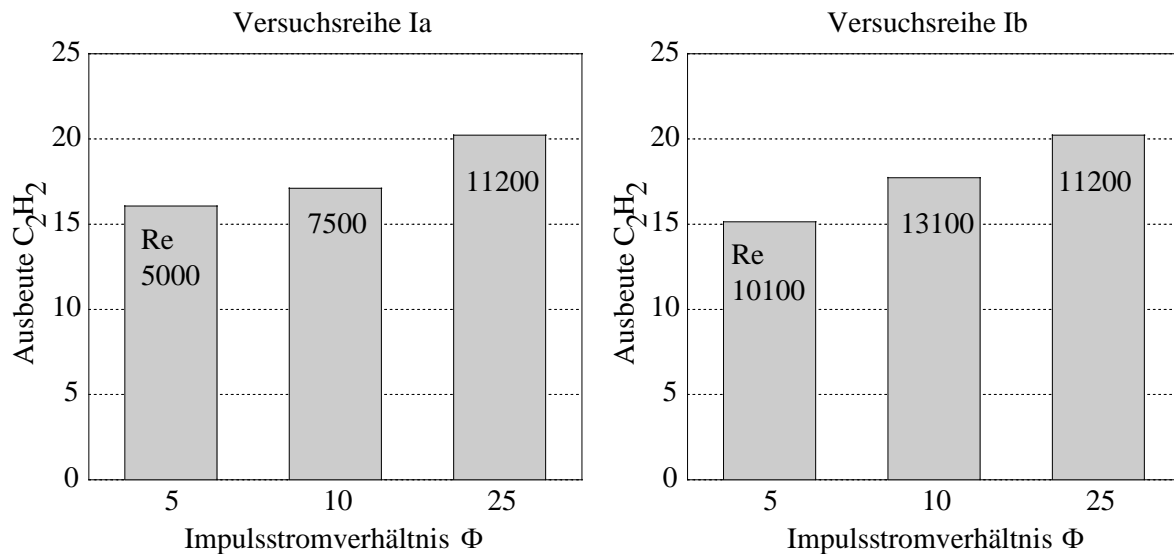


Abbildung 5.37: Impulsstromverhältnis der Versuchsreihen Ia und Ib

In Versuchsreihe II erfolgt eine Erhöhung des Gesamtdurchsatzes an Frischgas. Die Erhöhung des Durchsatzes führt zu höheren Reynoldszahlen, welche bei 5000, 7500 und 10100 liegen. V5, V38 und V20, alle  $\Phi = 5$ , haben einen Gesamtdurchsatz  $V_{ges}$  von 2, 3 und 4  $m_N^3/h$ . Abbildung 5.38 verdeutlicht, dass eine Erhöhung des Gesamtdurchsatzes an Frischgas und daie Erhöhung der Reynoldszahlen zu keiner Änderung bei den Ethinausbeuten führt. Das Brenngas in V20 wird zwar besser durchmischt (Re 10064), aber durch die Durchsatzerhöhung auf 4  $m_N^3/h$  wird die Verweilzeit der Reaktanden in der Brennkammer verkürzt.

Versuchsreihe III umschließt die Versuche V62, V66 und V74,  $\Phi = 5, 10$  und 50. Sie haben einen Gesamtdurchsatz an Brenngas von 3  $m_N^3/h$ . Die Reynoldszahlen liegen bei 7500, 11200 und 21700. Die Impulsstromverhältnisse der Versuchsreihe III sind in Grafik 5.39 zu sehen. Auch hier ist die starke Korrelation zwischen Ethinausbeute und Impulsstromverhältnis auszumachen: mit steigendem  $\Phi$  steigt auch die Ausbeute an Ethin.

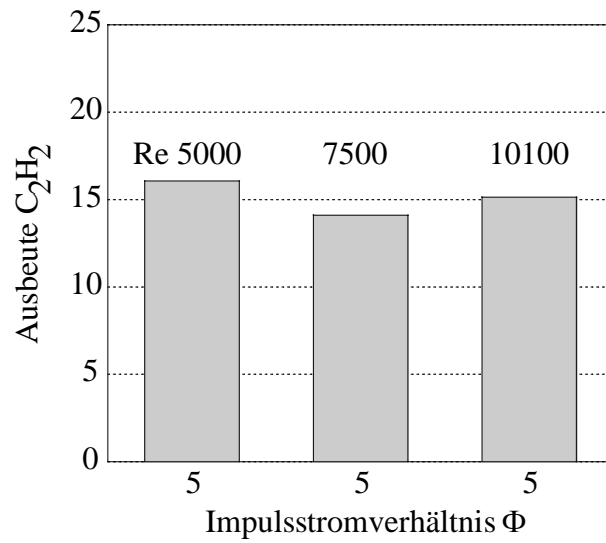


Abbildung 5.38: Impulsstromverhältnis der Versuchsreihe II

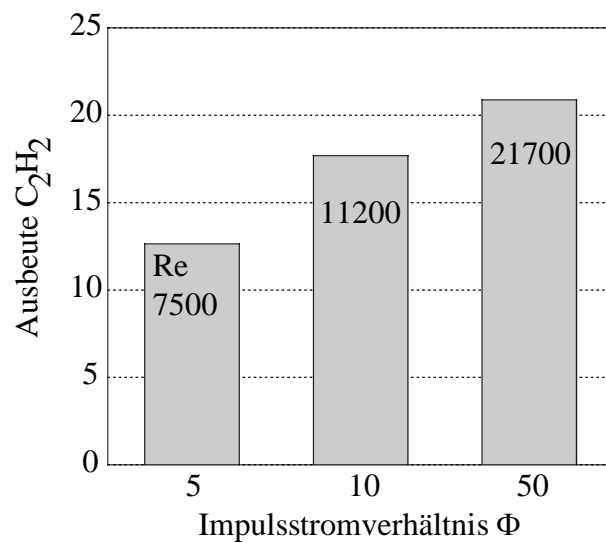


Abbildung 5.39: Impulsstromverhältnis der Versuchsreihe III

Abschließend kann man sagen, dass alle experimentellen Versuche mit den verwendeten Modellen gut beschrieben werden konnten. Die Beeinflussung der Ethinbildung bzw. -ausbeute, sowie der Rußbildung und -oxidation, durch das Impulsstromverhältnis der Frischgasströme konnte eindrucksvoll belegt werden.





# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden unterschiedliche Systeme, verschiedene Reaktoren und Brennergeometrien simuliert. Dabei wurden die Rechenergebnisse mit tatsächlich durchgeführten Experimenten verglichen.

Zunächst wurden laminare Systeme untersucht. Sowohl bei der Vormischflamme, als auch bei der Gegenstromflamme konnte eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment erreicht werden. Der allen Simulationen zugrundeliegende Reaktionsmechanismus von Appel, Bockhorn und Frenklach konnte sämtliche Spezieskonzentrationsverläufe gut wiedergeben. Auch die Rußmodellierung bei diesen Versuchen war gut.

Anschließend wurden turbulente reaktive Strömungen berechnet und analysiert. Auch hierbei haben sowohl der verwendete Reaktionsmechanismus als auch die Modellierung der chemischen Reaktionen mit dem Flameletmodell zu guten Ergebnissen geführt. Dabei wurden weiterführende Arbeiten und Untersuchungen basierend auf Appel und Heyl [28, 77] angestellt. Die Beeinflussung der Produktverteilung, hier speziell an Ethin, in turbulenten, brennstoffreichen Diffusionsflammen konnte qualitativ aufgezeigt werden. Mit steigendem Impulsstromverhältnis konnte eine Zunahme der Ethin-Ausbeute durch die stärkere Vermischung des Brenngasstromes verzeichnet werden. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass mit Zunahme des Impulsstromverhältnis Ethin als intermediäre Spezies bei niedrigeren Reaktorhöhen, also kürzerer Verweilzeit im Reaktor, gebildet und auch früher verbraucht wird. Demzufolge nimmt auch die Gesamtrußkonzentration mit steigendem Impulsstromverhältnis ab. Weiterhin zeigte sich, dass bei konstantem Impulsstromverhältnis die Temperatur entscheidend bei der Rußbildung und -oxidation ist. Je höher die Temperatur, um so niedriger die resultierende Rußkonzentration durch Begünstigung der Rußoxidation.

Die in ComChem2D neu eingeführten Einlassbedingungen und  $k$ - $\epsilon$ -Startwerte führten zu einer besseren Konvergenz des jeweiligen Systems. Zusätzlich könnten in zukünftigen Arbeiten Verfeinerungen durch adaptive Gitter entlang der Strömungsrichtung untersucht werden. Auch könnten Randeffekte durch das Austesten von anderen Turbulenzmodellen günstig beeinflusst werden.

Insgesamt wird in der vorliegenden Arbeit die erfolgreiche Anwendung mathematischer Modelle zur Beschreibung komplexer chemischer Systeme in ein- und mehrdimensionalen Strömungsgeometrien aufgezeigt. Es wird demonstriert, dass sich die erstellten Modelle für den Einsatz in technisch relevanten Aufgabenstellungen eignen. Sie geben die räumlich aufgelöste Messwerte korrekt wieder. Damit werden sämtliche Vorteile numerischer Experimente, wie sie in Kapitel 1 der Einleitung dargestellt werden, gezeigt. Die jährlich ansteigende Computerleistung wird es ermöglichen, noch komplexere Teilmodelle einzusetzen.

# Anhang A

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
<i>Lateinische Buchstaben</i>		
$a$	Streckungsrate	$\text{s}^{-1}$
$a$	Wärmeübergangszahl	$\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$A$	Ausbeute	
$c_m$	Konzentration der Spezies $m$	$\text{mol m}^{-3}$
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_s$	Schallgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$C_d$	Konstante für das $k$ - $\epsilon$ -Modell	
$C_\chi$	Zeitskalenverhältnis zur Bestimmung von $\tilde{\chi}_{St}$	
$C_{\epsilon 1}$	Konstante für das $k$ - $\epsilon$ -Modell	
$C_{\epsilon 2}$	Konstante für das $k$ - $\epsilon$ -Modell	
$C_{\xi'^2,1}$	Konstante für die Bestimmung der Varianz	
$C_{\xi'^2,2}$	Konstante für die Bestimmung der Varianz	
$d$	Durchmesser	$\text{m}$
$D_l$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_k$	Diffusionsparameter	$\text{kg s}^{-1}$
$DaI$	Erste Damköhlersche Zahl	
$DA$	Rohrwanddicke	$\text{m}$
$DB$	Brennerdurchmesser	$\text{m}$
$DI$	Innendurchmesser	$\text{m}$
$DS$	Durchmesser	$\text{m}$

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$E_A$	Chemische Aktivierungsenergie	$\text{J mol}^{-1}$
$E_{i,r}^{(rel)}$	relative Sensitivität von Spezies $i$ der Reaktion $r$	
$f$	allgemeine Erhaltungsgröße	
$F$	Integralfunktion zur Erhaltungsgröße $f$	
$\vec{g}$	Erdbeschleunigung	$\text{m s}^{-2}$
$G$	Freie Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$h$	Gesamtenthalpie	$\text{J kg}^{-1}$
$h_j$	spezifische Enthalpie des Stoffes $j$	$\text{J kg}^{-1}$
$k$	turbulente kinetische Energie	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$k_l$	kinetische Geschwindigkeitskonstante	
$K$	Kenngröße wie Mischungsbruch, Zeitmaße	
$l$	Länge	$\text{m}$
$Le$	Lewis-Zahl	
$M_l$	molare Masse von Teilchen $l$	$\text{kg mol}^{-1}$
$M_r^{soot}$	rtes Moment der PAH-Größenverteilung	$\text{cm}^{-3}$
$m$	Masse	$\text{kg}$
$N$	Gesamtzahl chemischer Spezies	
$N_i$	Teilchenzahldichte der Partikel mit Größe $i$	
$p$	Druck	$\text{Pa}$
$p$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	
$P_{kl}$	Drucktensor	
$\dot{q}$	Wärmeübergang	$\text{J}$
$q_f$	interner Quellterm	
$R$	allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$Re$	Reynolds-Zahl	
$s_f$	extern wirkende Kräfte	
$S$	Quellterm	
$S_r^i$	Quellterm im Rußmodell	
$t$	Zeit	$\text{s}$
$T$	Temperatur	$\text{K}$
$Ti$	Turbulenzintensität	
$Tu$	Turbulenzgrad	
$u$	axiale Geschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$u_k$	Geschwindigkeit (in Richtung $k$ )	$\text{m s}^{-1}$
$u'_k, u''_k$	Schwankungswerte von $u$ (in Richtung $k$ )	$\text{m s}^{-1}$

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$V_{ges}$	Volumenstrom	$\text{Normm}^3 \text{s}^{-1}$
$w_k$	Chemischer Quellterm der Spezies $k$	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$x$	x-Koordinate	m
$x_k$	x-Koordinate (in Richtung $k$ )	m
$X$	Axialer Abstand	m
$X_k$	Molanteil	
$y$	y-Koordinate	m
$Y_k$	Massenanteil	
$Y$	Radialer Abstand	m
$z$	z-Koordinate	m
$Z$	Zahlenwert einer vorgegebenen Randbedingung	
$Z_l$	Elementmassenbruch	
<i>Griechische Buchstaben</i>		
$\alpha$	Anteil der aktiven Oberfläche	
$\alpha$	Parameter der Beta-Funktion	
$\beta$	Parameter der Beta-Funktion	
$\delta_{ij}$	Kroneckersymbol	
$\epsilon$	Dissipationsrate	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
$\eta_k$	Kolmogorov'sches Längenmaß	m
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\mu$	dynamische Viskosität	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1} = \text{Pa s}$
$\mu$	Verhältnis des ersten und nullten Rußmomentes	
$\nu$	stöchiometrischer Vorfaktor	
$\nu$	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\xi$	Mischungsbruch	
$\xi_{St}$	stöchiometrischer Mischungsbruch	
$\Pi$	viskoser Spannungstensor	
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma_k$	Konstante für das $k$ - $\epsilon$ -Modell;	
$\tau$	Zeitmaß	s
$\phi$	physikalische Erhaltungsgröße	
$\Phi_f$	Stromdichte einer Erhaltungsgröße $f$	
$\Phi$	Impulsstromverhältnis	

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
$\chi$	Streckungsrate bzw. Dissipationsrate	$\text{s}^{-1}$
<i>Exponenten</i>		
'	Reynolds-Schwankungswert einer Größe	
"	Favre-Schwankungswert einer Größe	
—	Reynolds-Mittelwert	
~	Favre-Mittelwert	

# Anhang B

## Mechanismus der Gasphasenreaktionen

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,l</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
1.	H+O2 ⇌ O+OH	8.30E+13	.0	14413.0
2.	O+H2 ⇌ H+OH	5.00E+04	2.7	6290.0
3.	OH+H2 ⇌ H+H2O	2.16E+08	1.5	3430.0
4.	OH+OH ⇌ O+H2O	3.57E+04	2.4	-2110.0
5.	H+H+M ⇌ H2+M	1.00E+18	1.0	.0
6.	H+H+H2 ⇌ H2+H2	9.00E+16	-.6	.0
7.	H+H+H2O ⇌ H2+H2O	6.00E+19	1.2	.0
8.	H+H+CO2 ⇌ H2+CO2	5.50E+20	2.0	.0
9.	H+OH+M ⇌ H2O+M	2.20E+22	2.0	.0
10.	O+H+M ⇌ OH+M	5.00E+17	1.0	.0
11.	O+O+M ⇌ O2+M	1.20E+17	1.0	.0
12.	H+O2+M ⇌ HO2+M	2.80E+18	-.9	.0
13.	H+O2+O2 ⇌ HO2+O2	3.00E+20	1.7	.0
14.	H+O2+H2O ⇌ HO2+H2O	9.38E+18	-.8	.0
15.	H+O2+N2 ⇌ HO2+N2	3.75E+20	1.7	.0
16.	H+O2+AR ⇌ HO2+AR	7.00E+17	-.8	.0
17.	OH+OH(+M) ⇌ H2O2(+M)	7.40E+13	-.4	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .23000E+19 -.90000E+00 -.17000E+04				
TROE centering: .73460E+00 .94000E+02 .17560E+04 .51820E+04				
18.	HO2+H ⇌ O+H2O	3.97E+12	.0	671.0
19.	HO2+H ⇌ O2+H2	2.80E+13	.0	1068.0
20.	HO2+H ⇌ OH+OH	1.34E+14	.0	635.0
21.	HO2+O ⇌ OH+O2	2.00E+13	.0	.0
22.	HO2+OH ⇌ O2+H2O	2.90E+13	.0	-500.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
23.	HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> ⇌ O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.30E+11	.0	-1630.0
24.	HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> ⇌ O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.20E+14	.0	12000.0
25.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H ⇌ HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1.21E+07	2.0	5200.0
26.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H ⇌ OH+H <sub>2</sub> O	1.00E+13	.0	3600.0
27.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O ⇌ OH+HO <sub>2</sub>	9.63E+06	2.0	4000.0
28.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH ⇌ HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1.75E+12	.0	320.0
29.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH ⇌ HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	5.80E+14	.0	9560.0
30.	CO+O+M ⇌ CO <sub>2</sub> +M	6.02E+14	.0	3000.0
31.	CO+OH ⇌ CO <sub>2</sub> +H	4.76E+07	1.2	70.0
32.	CO+H <sub>2</sub> (+M) ⇌ CH <sub>2</sub> O(+M)	4.30E+07	1.5	79600.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .50700E+28 -.34200E+01 .84350E+05				
TROE centering: .93200E+00 .19700E+03 .15400E+04 .10300E+05				
33.	CO+O <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> +O	2.50E+12	.0	47800.0
34.	CO+HO <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> +OH	1.50E+14	.0	23600.0
35.	C+OH ⇌ CO+H	5.00E+13	.0	.0
36.	C+O <sub>2</sub> ⇌ CO+O	5.80E+13	.0	576.0
37.	CH+H ⇌ C+H <sub>2</sub>	1.10E+14	.0	.0
38.	CH+O ⇌ CO+H	5.70E+13	.0	.0
39.	CH+OH ⇌ HCO+H	3.00E+13	.0	.0
40.	CH+H <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>2</sub> +H	1.11E+08	1.8	1670.0
41.	CH+H <sub>2</sub> O ⇌ CH <sub>2</sub> O+H	5.71E+12	.0	-755.0
42.	CH+O <sub>2</sub> ⇌ HCO+O	3.30E+13	.0	.0
43.	CH+CO(+M) ⇌ HCCO(+M)	5.00E+13	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .26900E+29 -.37400E+01 .19360E+04				
TROE centering: .57570E+00 .23700E+03 .16520E+04 .50690E+04				
44.	CH+CO <sub>2</sub> ⇌ HCO+CO	3.40E+12	.0	690.0
45.	HCO+H(+M) ⇌ CH <sub>2</sub> O(+M)	1.09E+12	.5	-260.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .13500E+25 -.25700E+01 .14250E+04				
TROE centering: .78240E+00 .27100E+03 .27550E+04 .65700E+04				
46.	HCO+H ⇌ CO+H <sub>2</sub>	7.34E+13	.0	.0
47.	HCO+O ⇌ CO+OH	3.00E+13	.0	.0
48.	HCO+O ⇌ CO <sub>2</sub> +H	3.00E+13	.0	.0
49.	HCO+OH ⇌ CO+H <sub>2</sub> O	5.00E+13	.0	.0
50.	HCO+M ⇌ CO+H+M	1.87E+17	1.0	17000.0
51.	HCO+O <sub>2</sub> ⇌ CO+HO <sub>2</sub>	7.60E+12	.0	400.0
52.	CH <sub>2</sub> +H(+M) ⇌ CH <sub>3</sub> (+M)	2.50E+16	-8	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .32000E+28 -.31400E+01 .12300E+04				



Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
	TROE centering: .68000E+00 .78000E+02 .19950E+04 .55900E+04			
53.	CH <sub>2</sub> +O ⇌ HCO+H	8.00E+13	.0	.0
54.	CH <sub>2</sub> +OH ⇌ CH <sub>2</sub> O+H	2.00E+13	.0	.0
55.	CH <sub>2</sub> +OH ⇌ CH+H <sub>2</sub> O	1.13E+07	2.0	3000.0
56.	CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> ⇌ H+CH <sub>3</sub>	5.00E+05	2.0	7230.0
57.	CH <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> +H+H	1.32E+13	.0	1500.0
58.	CH <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>2</sub> O+OH	2.00E+13	.0	.0
59.	CH <sub>2</sub> +C ⇌ C <sub>2</sub> H+H	5.00E+13	.0	.0
60.	CH <sub>2</sub> +CO(+M) ⇌ CH <sub>2</sub> CO(+M)	8.10E+11	.5	4510.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .26900E+34 -.51100E+01 .70950E+04			
	TROE centering: .59070E+00 .27500E+03 .12260E+04 .51850E+04			
61.	CH <sub>2</sub> +CH ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	4.00E+13	.0	.0
62.	CH <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	3.20E+13	.0	.0
63.	CH <sub>2</sub> *+N <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	1.50E+13	.0	600.0
64.	CH <sub>2</sub> *+AR ⇌ CH <sub>2</sub> +AR	9.00E+12	.0	600.0
65.	CH <sub>2</sub> *+H ⇌ CH+H <sub>2</sub>	3.00E+13	.0	.0
66.	CH <sub>2</sub> *+O ⇌ CO+H <sub>2</sub>	1.50E+13	.0	.0
67.	CH <sub>2</sub> *+O ⇌ HCO+H	1.50E+13	.0	.0
68.	CH <sub>2</sub> *+OH ⇌ CH <sub>2</sub> O+H	3.00E+13	.0	.0
69.	CH <sub>2</sub> *+H <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>3</sub> +H	7.00E+13	.0	.0
70.	CH <sub>2</sub> *+O <sub>2</sub> ⇌ H+OH+CO	2.80E+13	.0	.0
71.	CH <sub>2</sub> *+O <sub>2</sub> ⇌ CO+H <sub>2</sub> O	1.20E+13	.0	.0
72.	CH <sub>2</sub> *+H <sub>2</sub> O(+M) ⇌ CH <sub>3</sub> OH(+M)	2.00E+13	.0	.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .27000E+39 -.63000E+01 .31000E+04			
	TROE centering: .15070E+00 .13400E+03 .23830E+04 .72650E+04			
73.	CH <sub>2</sub> *+H <sub>2</sub> O ⇌ CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	3.00E+13	.0	.0
74.	CH <sub>2</sub> *+CO ⇌ CH <sub>2</sub> +CO	9.00E+12	.0	.0
75.	CH <sub>2</sub> *+CO <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	7.00E+12	.0	.0
76.	CH <sub>2</sub> *+CO <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>2</sub> O+CO	1.40E+13	.0	.0
77.	CH <sub>2</sub> O+H(+M) ⇌ CH <sub>2</sub> OH(+M)	5.40E+11	.5	3600.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .12700E+33 -.48200E+01 .65300E+04			
	TROE centering: .71870E+00 .10300E+03 .12910E+04 .41600E+04			
78.	CH <sub>2</sub> O+H(+M) ⇌ CH <sub>3</sub> O(+M)	5.40E+11	.5	2600.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .22000E+31 -.48000E+01 .55600E+04			
	TROE centering: .75800E+00 .94000E+02 .15550E+04 .42000E+04			
79.	CH <sub>2</sub> O+H ⇌ HCO+H <sub>2</sub>	2.30E+10	1.1	3275.0
80.	CH <sub>2</sub> O+O ⇌ HCO+OH	3.90E+13	.0	3540.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [-]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
81.	CH <sub>2</sub> O+OH ⇌ HCO+H <sub>2</sub> O	3.43E+09	1.2	-447.0
82.	CH <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> ⇌ HCO+HO <sub>2</sub>	1.00E+14	.0	40000.0
83.	CH <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub> ⇌ HCO+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.00E+12	.0	8000.0
84.	CH <sub>2</sub> O+CH ⇌ CH <sub>2</sub> CO+H	9.46E+13	.0	-515.0
85.	CH <sub>3</sub> +H(+M) ⇌ CH <sub>4</sub> (+M)	1.27E+16	-6	383.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .24770E+34 -.47600E+01 .24400E+04				
TROE centering: .78300E+00 .74000E+02 .29410E+04 .69640E+04				
86.	CH <sub>3</sub> +O ⇌ CH <sub>2</sub> O+H	8.43E+13	.0	.0
87.	CH <sub>3</sub> +OH(+M) ⇌ CH <sub>3</sub> OH(+M)	6.30E+13	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .27000E+39 -.63000E+01 .31000E+04				
TROE centering: .21050E+00 .83500E+02 .53980E+04 .83700E+04				
88.	CH <sub>3</sub> +OH ⇌ CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	5.60E+07	1.6	5420.0
89.	CH <sub>3</sub> +OH ⇌ CH <sub>2</sub> *+H <sub>2</sub> O	2.50E+13	.0	.0
90.	CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> ⇌ O+CH <sub>3</sub> O	2.68E+13	.0	28800.0
91.	CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> ⇌ OH+CH <sub>2</sub> O	3.60E+10	.0	8940.0
92.	CH <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	1.00E+12	.0	.0
93.	CH <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>3</sub> O+OH	2.00E+13	.0	.0
94.	CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>4</sub> +HO <sub>2</sub>	2.45E+04	2.5	5180.0
95.	CH <sub>3</sub> +C ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	5.00E+13	.0	.0
96.	CH <sub>3</sub> +CH ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H	3.00E+13	.0	.0
97.	CH <sub>3</sub> +HCO ⇌ CH <sub>4</sub> +CO	2.65E+13	.0	.0
98.	CH <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> O ⇌ CH <sub>4</sub> +HCO	3.32E+03	2.8	5860.0
99.	CH <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	4.00E+13	.0	.0
100.	CH <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> * ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	1.20E+13	.0	-570.0
101.	CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> (+M) ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (+M)	2.12E+16	1.0	620.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .17700E+51 -.96700E+01 .62200E+04				
TROE centering: .53250E+00 .15100E+03 .10380E+04 .49700E+04				
102.	CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> ⇌ H+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.99E+12	.1	10600.0
103.	CH <sub>3</sub> O+H(+M) ⇌ CH <sub>3</sub> OH(+M)	5.00E+13	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .86000E+29 -.40000E+01 .30250E+04				
TROE centering: .89020E+00 .14400E+03 .28380E+04 .45569E+05				
104.	CH <sub>3</sub> O+H ⇌ CH <sub>2</sub> OH+H	3.40E+06	1.6	.0
105.	CH <sub>3</sub> O+H ⇌ CH <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub>	2.00E+13	.0	.0
106.	CH <sub>3</sub> O+H ⇌ CH <sub>3</sub> +OH	3.20E+13	.0	.0
107.	CH <sub>3</sub> O+H ⇌ CH <sub>2</sub> *+H <sub>2</sub> O	1.60E+13	.0	.0
108.	CH <sub>3</sub> O+O ⇌ CH <sub>2</sub> O+OH	1.00E+13	.0	.0
109.	CH <sub>3</sub> O+OH ⇌ CH <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> O	5.00E+12	.0	.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
110.	CH3O+O2 ⇌ CH2O+HO2	4.28E-13	7.6	-3530.0
111.	CH2OH+H(+M) ⇌ CH3OH(+M)	1.80E+13	.0	.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .30000E+32 -.48000E+01 .33000E+04			
	TROE centering: .76790E+00 .33800E+03 .18120E+04 .50810E+04			
112.	CH2OH+H ⇌ CH2O+H2	2.00E+13	.0	.0
113.	CH2OH+H ⇌ CH3+OH	1.20E+13	.0	.0
114.	CH2OH+H ⇌ CH2*+H2O	6.00E+12	.0	.0
115.	CH2OH+O ⇌ CH2O+OH	1.00E+13	.0	.0
116.	CH2OH+OH ⇌ CH2O+H2O	5.00E+12	.0	.0
117.	CH2OH+O2 ⇌ CH2O+HO2	1.80E+13	.0	900.0
118.	CH4+H ⇌ CH3+H2	6.60E+08	1.6	10840.0
119.	CH4+O ⇌ CH3+OH	1.02E+09	1.5	8600.0
120.	CH4+OH ⇌ CH3+H2O	1.00E+08	1.6	3120.0
121.	CH4+CH ⇌ C2H4+H	6.00E+13	.0	.0
122.	CH4+CH2 ⇌ CH3+CH3	2.46E+06	2.0	8270.0
123.	CH4+CH2* ⇌ CH3+CH3	1.60E+13	.0	-570.0
124.	CH3OH+H ⇌ CH2OH+H2	1.70E+07	2.1	4870.0
125.	CH3OH+H ⇌ CH3O+H2	4.20E+06	2.1	4870.0
126.	CH3OH+O ⇌ CH2OH+OH	3.88E+05	2.5	3100.0
127.	CH3OH+O ⇌ CH3O+OH	1.30E+05	2.5	5000.0
128.	CH3OH+OH ⇌ CH2OH+H2O	1.44E+06	2.0	-840.0
129.	CH3OH+OH ⇌ CH3O+H2O	6.30E+06	2.0	1500.0
130.	CH3OH+CH3 ⇌ CH2OH+CH4	3.00E+07	1.5	9940.0
131.	CH3OH+CH3 ⇌ CH3O+CH4	1.00E+07	1.5	9940.0
132.	C2H+H(+M) ⇌ C2H2(+M)	1.00E+17	1.0	.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .37500E+34 -.48000E+01 .19000E+04			
	TROE centering: .64640E+00 .13200E+03 .13150E+04 .55660E+04			
133.	C2H+O ⇌ CH+CO	5.00E+13	.0	.0
134.	C2H+OH ⇌ H+HCCO	2.00E+13	.0	.0
135.	C2H+O2 ⇌ HCO+CO	5.00E+13	.0	1500.0
136.	C2H+H2 ⇌ H+C2H2	4.90E+05	2.5	560.0
137.	HCCO+H ⇌ CH2*+CO	1.00E+14	.0	.0
138.	HCCO+O ⇌ H+CO+CO	1.00E+14	.0	.0
139.	HCCO+O2 ⇌ OH+2CO	1.60E+12	.0	854.0
140.	HCCO+CH ⇌ C2H2+CO	5.00E+13	.0	.0
141.	HCCO+CH2 ⇌ C2H3+CO	3.00E+13	.0	.0
142.	HCCO+HCCO ⇌ C2H2+CO+CO	1.00E+13	.0	.0
143.	C2H2+H(+M) ⇌ C2H3(+M)	5.60E+12	.0	2400.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
	Low pressure limit: .38000E+41 -.72700E+01 .72200E+04			
	TROE centering: .75070E+00 .98500E+02 .13020E+04 .41670E+04			
144.	C2H2+O ⇌ HCCO+H	1.02E+07	2.0	1900.0
145.	C2H2+O ⇌ C2H+OH	4.60E+19	1.4	28950.0
146.	C2H2+O ⇌ CH2+CO	1.02E+07	2.0	1900.0
147.	C2H2+OH ⇌ CH2CO+H	2.18E-04	4.5	-1000.0
148.	C2H2+OH ⇌ HCCOH+H	5.04E+05	2.3	13500.0
149.	C2H2+OH ⇌ C2H+H2O	3.37E+07	2.0	14000.0
150.	C2H2+OH ⇌ CH3+CO	4.83E-04	4.0	-2000.0
151.	CH2CO+H ⇌ HCCO+H2	5.00E+13	.0	8000.0
152.	CH2CO+H ⇌ CH3+CO	1.13E+13	.0	3428.0
153.	CH2CO+O ⇌ HCCO+OH	1.00E+13	.0	8000.0
154.	CH2CO+O ⇌ CH2+CO2	1.75E+12	.0	1350.0
155.	CH2CO+OH ⇌ HCCO+H2O	7.50E+12	.0	2000.0
156.	HCCOH+H ⇌ CH2CO+H	1.00E+13	.0	.0
157.	C2H3+H(+M) ⇌ C2H4(+M)	6.08E+12	.3	280.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .14000E+31 -.38600E+01 .33200E+04			
	TROE centering: .78200E+00 .20750E+03 .26630E+04 .60950E+04			
158.	C2H3+H ⇌ C2H2+H2	4.00E+13	.0	.0
159.	C2H3+O ⇌ CH2CO+H	3.00E+13	.0	.0
160.	C2H3+OH ⇌ C2H2+H2O	2.00E+13	.0	.0
161.	C2H3+O2 ⇌ C2H2+HO2	1.12E+08	.9	200.0
162.	C2H3+O2 ⇌ C2H3O+O	3.64E+11	.3	101.0
163.	C2H3+O2 ⇌ HCO+CH2O	4.58E+16	1.4	1015.0
164.	C2H4(+M) ⇌ H2+C2H2(+M)	8.00E+12	.4	88770.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .70000E+51 -.93100E+01 .99860E+05			
	TROE centering: .73450E+00 .18000E+03 .10350E+04 .54170E+04			
165.	C2H4+H(+M) ⇌ C2H5(+M)	1.08E+12	.5	1820.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .12000E+43 -.76200E+01 .69700E+04			
	TROE centering: .97530E+00 .21000E+03 .98400E+03 .43740E+04			
166.	C2H4+H ⇌ C2H3+H2	1.32E+06	2.5	12240.0
167.	C2H4+O ⇌ CH3+HCO	1.92E+07	1.8	220.0
168.	C2H4+OH ⇌ C2H3+H2O	3.60E+06	2.0	2500.0
169.	C2H4+CH3 ⇌ C2H3+CH4	2.27E+05	2.0	9200.0
170.	C2H5+H(+M) ⇌ C2H6(+M)	5.21E+17	1.0	1580.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .19900E+42 -.70800E+01 .66850E+04			
	TROE centering: .84220E+00 .12500E+03 .22190E+04 .68820E+04			

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
171.	C2H5+H ⇌ C2H4+H2	2.00E+12	.0	.0
172.	C2H5+O ⇌ CH3+CH2O	1.32E+14	.0	.0
173.	C2H5+O2 ⇌ C2H4+HO2	8.40E+11	.0	3875.0
174.	C2H6+H ⇌ C2H5+H2	1.15E+08	1.9	7530.0
175.	C2H6+O ⇌ C2H5+OH	8.98E+07	1.9	5690.0
176.	C2H6+OH ⇌ C2H5+H2O	3.54E+06	2.1	870.0
177.	C2H6+CH2* ⇌ C2H5+CH3	4.00E+13	.0	-550.0
178.	C2H6+CH3 ⇌ C2H5+CH4	6.14E+06	1.7	10450.0
179.	HCCO+OH ⇌ C2O+H2O	3.00E+13	.0	.0
180.	C2O+H ⇌ CH+CO	5.00E+13	.0	.0
181.	C2O+O ⇌ CO+CO	5.00E+13	.0	.0
182.	C2O+OH ⇌ CO+CO+H	2.00E+13	.0	.0
183.	C2O+O2 ⇌ CO+CO+O	2.00E+13	.0	.0
184.	CH2CO+H ⇌ C2H3O	5.40E+11	.5	1820.0
185.	C2H3O+H ⇌ CH2CO+H2	1.00E+13	.0	.0
186.	C2H3O+O ⇌ CH2O+HCO	9.60E+06	1.8	220.0
187.	C2H3O+O ⇌ CH2CO+OH	1.00E+13	.0	.0
188.	C2H3O+OH ⇌ CH2CO+H2O	5.00E+12	.0	.0
189.	CH3+HCCO ⇌ C2H4+CO	5.00E+13	.0	.0
190.	CH3+C2H ⇌ C3H3+H	2.41E+13	.0	.0
191.	CH4+C2H ⇌ C2H2+CH3	1.81E+12	.0	500.0
192.	C2H2+CH ⇌ C3H2+H	3.00E+13	.0	.0
193.	C2H2+CH2 ⇌ C3H3+H	2.40E+13	.0	6620.0
194.	C2H2+CH2* ⇌ C3H3+H	4.00E+13	.0	.0
195.	C2H2+CH3 ⇌ AC3H4+H	5.72E+20	2.4	31500.0
196.	C2H2+CH3 ⇌ PC3H4+H	2.72E+18	2.0	20200.0
197.	C2H2+C2H ⇌ C4H2+H	9.60E+13	.0	.0
198.	C2H2+C2H ⇌ n-C4H3	4.50E+37	7.7	7100.0
199.	C2H2+C2H ⇌ i-C4H3	2.60E+44	9.5	14650.0
200.	C2H2+C2H3 ⇌ C4H4+H	2.00E+18	1.7	10600.0
201.	C2H2+C2H3 ⇌ n-C4H5	9.30E+38	8.8	12000.0
202.	C2H2+C2H3 ⇌ i-C4H5	1.60E+46	1.0	18600.0
203.	C2H4+C2H ⇌ C4H4+H	1.20E+13	.0	.0
204.	C2H4+C2H3 ⇌ C4H6+H	2.80E+21	2.4	14720.0
205.	C2H2+HCCO ⇌ C3H3+CO	1.00E+11	.0	3000.0
206.	C2H4+O2 ⇌ C2H3+HO2	4.22E+13	.0	60800.0
207.	C2H3+H2O2 ⇌ C2H4+HO2	1.21E+10	.0	-596.0
208.	C2H3+HCO ⇌ C2H4+CO	2.50E+13	.0	.0
209.	C2H3+CH3 ⇌ C2H2+CH4	3.92E+11	.0	.0
210.	C2H3+C2H3 ⇌ C4H6	1.50E+42	8.8	12483.0
211.	C2H3+C2H3 ⇌ i-C4H5+H	1.20E+22	2.4	13654.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
212.	C2H3+C2H3 ⇌ n-C4H5+H	2.40E+20	2.0	15361.0
213.	C3H2+O ⇌ C2H2+CO	6.80E+13	.0	.0
214.	C3H2+OH ⇌ HCO+C2H2	6.80E+13	.0	.0
215.	C3H2+O2 ⇌ HCCO+CO+H	5.00E+13	.0	.0
216.	C3H2+CH ⇌ C4H2+H	5.00E+13	.0	.0
217.	C3H2+CH2 ⇌ n-C4H3+H	5.00E+13	.0	.0
218.	C3H2+CH3 ⇌ C4H4+H	5.00E+12	.0	.0
219.	C3H2+HCCO ⇌ n-C4H3+CO	1.00E+13	.0	.0
220.	C3H3+H(+M) ⇌ AC3H4(+M)	3.00E+13	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .14000E+32 -.50000E+01 -.60000E+04				
TROE centering: .50000E+00 .20000E+04 .10000E+02 .10000E+05				
221.	C3H3+H(+M) ⇌ PC3H4(+M)	3.00E+13	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .14000E+32 -.50000E+01 -.60000E+04				
TROE centering: .50000E+00 .20000E+04 .10000E+02 .10000E+05				
222.	C3H3+O ⇌ CH2O+C2H	2.00E+13	.0	.0
223.	C3H3+OH ⇌ C3H2+H2O	2.00E+13	.0	.0
224.	C3H3+OH ⇌ C2H3+HCO	4.00E+13	.0	.0
225.	C3H3+O2 ⇌ CH2CO+HCO	3.00E+10	.0	2878.0
226.	C3H3+HO2 ⇌ AC3H4+O2	1.00E+12	.0	.0
227.	C3H3+HO2 ⇌ PC3H4+O2	1.00E+12	.0	.0
228.	C3H3+HCO ⇌ AC3H4+CO	2.50E+13	.0	.0
229.	C3H3+HCO ⇌ PC3H4+CO	2.50E+13	.0	.0
230.	C3H3+CH ⇌ i-C4H3+H	5.00E+13	.0	.0
231.	C3H3+CH2 ⇌ C4H4+H	2.00E+13	.0	.0
232.	i-C4H5+H ⇌ C3H3+CH3	2.00E+13	.0	2000.0
233.	C3H3+CH3(+M) ⇌ C4H612(+M)	1.50E+13	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .26000E+59 -.11940E+02 .97700E+04				
TROE centering: .17500E+00 .13406E+04 .60000E+05 .97698E+04				
234.	C3H3+C3H3 → A1	5.00E+12	.0	.0
235.	AC3H4+H ⇌ C3H3+H2	5.75E+07	1.9	7530.0
236.	AC3H4+O ⇌ CH2CO+CH2	2.00E+07	1.8	1000.0
237.	AC3H4+OH ⇌ C3H3+H2O	5.30E+06	2.0	2000.0
238.	AC3H4+C2H ⇌ C2H2+C3H3	1.00E+13	.0	.0
239.	PC3H4+H ⇌ C3H3+H2	1.15E+08	1.9	7530.0
240.	PC3H4+OH ⇌ C3H3+H2O	3.54E+06	2.1	870.0
241.	PC3H4+C2H ⇌ C2H2+C3H3	1.00E+13	.0	.0
242.	C4H+H(+M) ⇌ C4H2(+M)	1.00E+17	1.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
	Low pressure limit: .37500E+34 -.48000E+01 .19000E+04			
	TROE centering: .64640E+00 .13200E+03 .13150E+04 .55660E+04			
243.	C4H+C2H2 ⇌ C6H2+H	9.60E+13	.0	.0
244.	C4H+O ⇌ C2H+C2O	5.00E+13	.0	.0
245.	C4H+O2 ⇌ HCCO+C2O	5.00E+13	.0	1500.0
246.	C4H+H2 ⇌ H+C4H2	4.90E+05	2.5	560.0
247.	C4H2+H ⇌ n-C4H3	1.10E+42	8.7	15300.0
248.	C4H2+H ⇌ i-C4H3	1.10E+30	4.9	10800.0
249.	C4H2+O ⇌ C3H2+CO	2.70E+13	.0	1720.0
250.	C4H2+OH ⇌ H2C4O+H	6.60E+12	.0	-410.0
251.	C4H2+OH ⇌ C4H+H2O	3.37E+07	2.0	14000.0
252.	C4H2+CH ⇌ C5H2+H	5.00E+13	.0	.0
253.	C4H2+CH2 ⇌ C5H3+H	1.30E+13	.0	6620.0
254.	C4H2+CH2* ⇌ C5H3+H	2.00E+13	.0	.0
255.	C4H2+C2H ⇌ C6H2+H	9.60E+13	.0	.0
256.	C4H2+C2H ⇌ C6H3	4.50E+37	7.7	7100.0
257.	H2C4O+H ⇌ C2H2+HCCO	5.00E+13	.0	3000.0
258.	H2C4O+OH ⇌ CH2CO+HCCO	1.00E+07	2.0	2000.0
259.	H2C4O+O ⇌ CH2CO+C2O	2.00E+07	1.9	200.0
260.	n-C4H3 ⇌ i-C4H3	4.10E+43	9.5	53000.0
261.	n-C4H3+H ⇌ i-C4H3+H	2.50E+20	1.7	10800.0
262.	n-C4H3+H ⇌ C2H2+C2H2	6.30E+25	3.3	10014.0
263.	i-C4H3+H ⇌ C2H2+C2H2	2.80E+23	2.5	10780.0
264.	n-C4H3+H ⇌ C4H4	2.00E+47	0.3	13070.0
265.	i-C4H3+H ⇌ C4H4	3.40E+43	9.0	12120.0
266.	n-C4H3+H ⇌ C4H2+H2	1.50E+13	.0	.0
267.	i-C4H3+H ⇌ C4H2+H2	3.00E+13	.0	.0
268.	n-C4H3+OH ⇌ C4H2+H2O	2.50E+12	.0	.0
269.	i-C4H3+OH ⇌ C4H2+H2O	5.00E+12	.0	.0
270.	i-C4H3+O2 ⇌ HCCO+CH2CO	7.86E+16	1.8	.0
271.	n-C4H3+C2H2 ⇌ l-C6H4+H	2.50E+14	-6	10600.0
272.	n-C4H3+C2H2 ⇌ n-C6H5	2.70E+36	7.6	16200.0
273.	n-C4H3+C2H2 ⇌ A1-	9.60E+70	7.8	31300.0
274.	n-C4H3+C2H2 ⇌ c-C6H4+H	6.90E+46	0.0	30100.0
275.	C4H4+H ⇌ n-C4H5	1.30E+51	1.9	16500.0
276.	C4H4+H ⇌ i-C4H5	4.90E+51	1.9	17700.0
277.	C4H4+H ⇌ n-C4H3+H2	6.65E+05	2.5	12240.0
278.	C4H4+H ⇌ i-C4H3+H2	3.33E+05	2.5	9240.0
279.	C4H4+OH ⇌ n-C4H3+H2O	3.10E+06	2.0	3430.0
280.	C4H4+OH ⇌ i-C4H3+H2O	1.55E+06	2.0	430.0
281.	C4H4+O ⇌ PC3H4+CO	3.00E+13	.0	1808.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
282.	C4H4+C2H3 ⇌ 1-C6H6+H	2.80E+21	2.4	14720.0
283.	n-C4H5 ⇌ i-C4H5	1.50E+67	6.9	59100.0
284.	n-C4H5+H ⇌ i-C4H5+H	3.10E+26	3.4	17423.0
285.	C4H6 ⇌ i-C4H5+H	5.70E+36	6.3	112353.0
286.	C4H6 ⇌ n-C4H5+H	5.30E+44	8.6	123608.0
287.	n-C4H5+H ⇌ C4H4+H2	1.50E+13	.0	.0
288.	i-C4H5+H ⇌ C4H4+H2	3.00E+13	.0	.0
289.	n-C4H5+OH ⇌ C4H4+H2O	2.50E+12	.0	.0
290.	i-C4H5+OH ⇌ C4H4+H2O	5.00E+12	.0	.0
291.	n-C4H5+O2 → C2H4+CO+HCO	4.16E+10	.0	2500.0
292.	i-C4H5+O2 ⇌ CH2CO+C2H3O	7.86E+16	1.8	.0
293.	n-C4H5+C2H2 ⇌ n-C6H7	1.10E+14	1.3	2900.0
294.	n-C4H5+C2H2 ⇌ c-C6H7	5.00E+24	5.5	4600.0
295.	n-C4H5+C2H2 ⇌ 1-C6H6+H	5.80E+08	1.0	10900.0
296.	n-C4H5+C2H2 ⇌ A1+H	1.60E+16	1.3	5400.0
297.	C4H6+H ⇌ n-C4H5+H2	1.33E+06	2.5	12240.0
298.	C4H6+H ⇌ i-C4H5+H2	6.65E+05	2.5	9240.0
299.	C4H6+OH ⇌ n-C4H5+H2O	6.20E+06	2.0	3430.0
300.	C4H6+OH ⇌ i-C4H5+H2O	3.10E+06	2.0	430.0
301.	C4H6+C2H3 ⇌ C6H8+H	2.80E+21	2.4	14720.0
302.	C4H612+H ⇌ C4H6+H	2.00E+13	.0	4000.0
303.	C4H612+H ⇌ i-C4H5+H2	1.70E+05	2.5	2490.0
304.	C4H612+H ⇌ AC3H4+CH3	8.00E+13	.0	1000.0
305.	C4H612+O ⇌ CH2CO+C2H4	1.20E+08	1.6	327.0
306.	C4H612+O ⇌ i-C4H5+OH	1.80E+11	.7	5880.0
307.	C4H612+OH ⇌ i-C4H5+H2O	3.10E+06	2.0	-298.0
308.	C5H2+OH → C4H2+H+CO	2.00E+13	.0	.0
309.	C5H2+CH ⇌ C6H2+H	5.00E+13	.0	.0
310.	C5H2+O2 ⇌ H2C4O+CO	1.00E+12	.0	.0
311.	C5H3+OH ⇌ C5H2+H2O	1.00E+13	.0	.0
312.	C5H3+CH ⇌ C6H2+H+H	5.00E+13	.0	.0
313.	C5H3+CH2 ⇌ 1-C6H4+H	5.00E+13	.0	.0
314.	C5H3+O2 ⇌ H2C4O+HCO	1.00E+12	.0	.0
315.	C6H+H(+M) ⇌ C6H2(+M)	1.00E+17	1.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .37500E+34 -.48000E+01 .19000E+04				
TROE centering: .64640E+00 .13200E+03 .13150E+04 .55660E+04				
316.	C6H2+H ⇌ C6H3	1.10E+30	4.9	10800.0
317.	C6H+O ⇌ C4H+C2O	5.00E+13	.0	.0
318.	C6H+H2 ⇌ H+C6H2	4.90E+05	2.5	560.0
319.	C6H2+O ⇌ C5H2+CO	2.70E+13	.0	1720.0



Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
320.	C6H2+OH → C2H+C2H2+C2O	6.60E+12	.0	-410.0
321.	C6H2+OH ⇌ C6H+H2O	3.37E+07	2.0	14000.0
322.	C6H3+H ⇌ C4H2+C2H2	2.80E+23	2.5	10780.0
323.	C6H3+H ⇌ l-C6H4	3.40E+43	9.0	12120.0
324.	C6H3+H ⇌ C6H2+H2	3.00E+13	.0	.0
325.	C6H3+OH ⇌ C6H2+H2O	5.00E+12	.0	.0
326.	C6H3+O2 → CO+C3H2+HCCO	5.00E+11	.0	.0
327.	l-C6H4+H ⇌ n-C6H5	5.90E+39	8.2	15600.0
328.	l-C6H4+H ⇌ A1-	1.70E+78	9.7	31400.0
329.	l-C6H4+H ⇌ c-C6H4+H	1.40E+54	1.7	34500.0
330.	l-C6H4+H ⇌ C6H3+H2	6.65E+06	2.5	9240.0
331.	l-C6H4+OH ⇌ C6H3+H2O	3.10E+06	2.0	430.0
332.	c-C6H4+H ⇌ A1-	2.40E+60	3.7	29500.0
333.	n-C6H5 ⇌ A1-	5.10E+54	3.1	35700.0
334.	n-C6H5 ⇌ c-C6H4+H	1.30E+59	3.6	62000.0
335.	n-C6H5+H ⇌ i-C6H5+H	2.50E+20	1.7	10800.0
336.	n-C6H5+H ⇌ C4H4+C2H2	6.30E+25	3.3	10014.0
337.	i-C6H5+H ⇌ C4H4+C2H2	2.80E+23	2.5	10780.0
338.	n-C6H5+H ⇌ l-C6H6	2.00E+47	0.3	13070.0
339.	i-C6H5+H ⇌ l-C6H6	3.40E+43	9.0	12120.0
340.	n-C6H5+H ⇌ l-C6H4+H2	1.50E+13	.0	.0
341.	i-C6H5+H ⇌ l-C6H4+H2	3.00E+13	.0	.0
342.	n-C6H5+OH ⇌ l-C6H4+H2O	2.50E+12	.0	.0
343.	i-C6H5+OH ⇌ l-C6H4+H2O	5.00E+12	.0	.0
344.	n-C6H5+O2 → C4H4+CO+HCO	4.16E+10	.0	2500.0
345.	i-C6H5+O2 → CH2CO+CH2CO+C2H	7.86E+16	1.8	.0
346.	l-C6H6+H ⇌ n-C6H7	1.50E+16	1.7	1600.0
347.	l-C6H6+H ⇌ c-C6H7	4.70E+27	6.1	3800.0
348.	l-C6H6+H ⇌ A1+H	2.00E+18	1.7	4500.0
349.	l-C6H6+H ⇌ n-C6H5+H2	6.65E+05	2.5	12240.0
350.	l-C6H6+H ⇌ i-C6H5+H2	3.33E+05	2.5	9240.0
351.	l-C6H6+OH ⇌ n-C6H5+H2O	6.20E+06	2.0	3430.0
352.	l-C6H6+OH ⇌ i-C6H5+H2O	3.10E+06	2.0	430.0
353.	n-C6H7 ⇌ c-C6H7	1.20E+31	8.0	8900.0
354.	n-C6H7 ⇌ A1+H	3.20E+26	5.0	15500.0
355.	n-C6H7+H ⇌ i-C6H7+H	2.40E+49	0.7	15100.0
356.	i-C6H7+H ⇌ C6H8	1.80E+39	7.6	11000.0
357.	n-C6H7+H ⇌ C6H8	5.60E+48	0.5	14700.0
358.	n-C6H7+H ⇌ l-C6H6+H2	1.50E+13	.0	.0
359.	i-C6H7+H ⇌ l-C6H6+H2	3.00E+13	.0	.0
360.	n-C6H7+OH ⇌ l-C6H6+H2O	2.50E+12	.0	.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [-]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
361.	i-C6H7+OH ⇌ i-C6H6+H2O	5.00E+12	.0	.0
362.	n-C6H7+O2 → C4H6+CO+HCO	4.16E+10	.0	2500.0
363.	i-C6H7+O2 → CH2CO+CH2CO+C2H3	7.86E+16	1.8	.0
364.	C6H8+H ⇌ n-C6H7+H2	1.33E+06	2.5	12240.0
365.	C6H8+H ⇌ i-C6H7+H2	6.65E+05	2.5	9240.0
366.	C6H8+OH ⇌ n-C6H7+H2O	6.20E+06	2.0	3430.0
367.	C6H8+OH ⇌ i-C6H7+H2O	3.10E+06	2.0	430.0
368.	A1+H ⇌ c-C6H7	1.40E+51	1.9	16100.0
369.	A1+H ⇌ A1-+H2	2.50E+14	.0	16000.0
370.	A1+OH ⇌ A1-+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
371.	A1-+H(+M) ⇌ A1(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .66000E+76 -.16300E+02 .70000E+04				
TROE centering: .10000E+01 .10000E+00 .58490E+03 .61130E+04				
372.	n-C4H3+C4H2 ⇌ A1C2H-	9.60E+70	7.8	31300.0
373.	A1+C2H ⇌ A1C2H+H	5.00E+13	.0	.0
374.	A1-+C2H2 ⇌ n-A1C2H2	7.00E+38	8.0	16400.0
375.	A1-+C2H2 ⇌ A1C2H+H	3.30E+33	5.7	25500.0
376.	A1C2H+H ⇌ n-A1C2H2	3.00E+43	9.2	15272.0
377.	A1C2H+H ⇌ i-A1C2H2	3.00E+43	9.2	15272.0
378.	A1C2H+H ⇌ A1C2H*+H2	2.50E+14	.0	16000.0
379.	A1C2H+H ⇌ A1C2H-+H2	2.50E+14	.0	16000.0
380.	A1C2H+OH ⇌ A1C2H*+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
381.	A1C2H+OH ⇌ A1C2H-+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
382.	A1C2H-+H(+M) ⇌ A1C2H(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .66000E+76 -.16300E+02 .70000E+04				
TROE centering: .10000E+01 .10000E+00 .58490E+03 .61130E+04				
383.	A1C2H*+H(+M) ⇌ A1C2H(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .66000E+76 -.16300E+02 .70000E+04				
TROE centering: .10000E+01 .10000E+00 .58490E+03 .61130E+04				
384.	A1+C2H3 ⇌ A1C2H3+H	7.90E+11	.0	6400.0
385.	A1-+C2H4 ⇌ A1C2H3+H	2.51E+12	.0	6190.0
386.	A1-+C2H3 ⇌ A1C2H3	1.20E+27	4.2	7235.0
387.	A1-+C2H3 ⇌ i-A1C2H2+H	8.50E-02	4.7	18424.0
388.	A1-+C2H3 ⇌ n-A1C2H2+H	9.40E+00	4.1	23234.0
389.	A1C2H3 ⇌ i-A1C2H2+H	5.30E+27	3.6	109332.0
390.	A1C2H3 ⇌ n-A1C2H2+H	1.10E+32	4.8	119483.0
391.	A1C2H3+H ⇌ A1C2H3*+H2	2.50E+14	.0	16000.0
392.	A1C2H3+OH ⇌ A1C2H3*+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
393.	A1C2H3*+H(+M) ⇌ A1C2H3(+M)	1.00E+14	.0	.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .66000E+76 -.16300E+02 .70000E+04			
	TROE centering: .10000E+01 .10000E+00 .58490E+03 .61130E+04			
394.	A1C2H3+H ⇌ n-A1C2H2+H2	6.65E+06	2.5	12240.0
395.	A1C2H3+H ⇌ i-A1C2H2+H2	3.33E+05	2.5	9240.0
396.	A1C2H3+OH ⇌ n-A1C2H2+H2O	3.10E+06	2.0	3430.0
397.	A1C2H3+OH ⇌ i-A1C2H2+H2O	1.55E+06	2.0	430.0
398.	n-A1C2H2+H ⇌ A1C2H+H2	1.50E+13	.0	.0
399.	i-A1C2H2+H ⇌ A1C2H+H2	3.00E+13	.0	.0
400.	n-A1C2H2+H ⇌ i-A1C2H2+H	9.90E+04	3.4	22040.0
401.	n-A1C2H2+OH ⇌ A1C2H+H2O	2.50E+12	.0	.0
402.	i-A1C2H2+OH ⇌ A1C2H+H2O	5.00E+12	.0	.0
403.	A1C2H*+C2H2 ⇌ A2-1	1.10E+62	4.6	33100.0
404.	A1C2H*+C2H2 ⇌ A1C2H)2+H	1.80E+19	1.7	18800.0
405.	A1C2H*+C2H2 ⇌ naphthyne+H	5.70E+64	4.4	57000.0
406.	A1C2H)2+H ⇌ A2-1	7.00E+63	4.6	29900.0
407.	A1C2H)2+H ⇌ naphthyne+H	1.90E+73	6.3	60900.0
408.	naphthyne+H ⇌ A2-1	4.90E+52	2.4	33000.0
409.	A1C2H+C2H ⇌ A1C2H)2+H	5.00E+13	.0	.0
410.	A1C2H3*+C2H2 ⇌ A2+H	1.60E+16	1.3	6600.0
411.	n-A1C2H2+C2H2 ⇌ A2+H	1.60E+16	1.3	5400.0
412.	A2+H ⇌ A2-1+H2	2.50E+14	.0	16000.0
413.	A2+H ⇌ A2-2+H2	2.50E+14	.0	16000.0
414.	A2+OH ⇌ A2-1+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
415.	A2+OH ⇌ A2-2+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
416.	A2-1+H(+M) ⇌ A2(+M)	1.00E+14	.0	.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .38000+128 -.31434E+02 .18676E+05			
	TROE centering: .20000E+00 .12280E+03 .47840E+03 .54119E+04			
417.	A2-2+H(+M) ⇌ A2(+M)	1.00E+14	.0	.0
	Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors			
	Low pressure limit: .95000+130 -.32132E+02 .18782E+05			
	TROE centering: .87000E+00 .49270E+03 .11790E+03 .56520E+04			
418.	A2-1+H ⇌ A2-2+H	2.40E+24	1.8	45281.0
419.	A2+C2H ⇌ A2C2HA+H	5.00E+13	.0	.0
420.	A2+C2H ⇌ A2C2HB+H	5.00E+13	.0	.0
421.	A2-1+C2H2 ⇌ A2C2H2	1.70E+43	9.1	21100.0
422.	A2-1+C2H2 ⇌ A2C2HA+H	1.30E+24	3.1	22600.0
423.	A2C2HA+H ⇌ A2C2H2	5.90E+46	0.0	19100.0
424.	A2C2H2+H ⇌ A2C2HA+H2	1.50E+13	.0	.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
425.	A2C2H2+OH ⇌ A2C2HA+H2O	2.50E+12	.0	.0
426.	A2C2HA+H ⇌ A2C2HA*+H2	2.50E+14	.0	16000.0
427.	A2C2HB+H ⇌ A2C2HB*+H2	2.50E+14	.0	16000.0
428.	A2C2HA+OH ⇌ A2C2HA*+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
429.	A2C2HB+OH ⇌ A2C2HB*+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
430.	A2C2HB*+H(+M) ⇌ A2C2HB(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .38000+128 -.31434E+02 .18676E+05				
TROE centering: .20000E+00 .12280E+03 .47840E+03 .54119E+04				
431.	A2C2HA*+H(+M) ⇌ A2C2HA(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .95000+130 -.32132E+02 .18782E+05				
TROE centering: .87000E+00 .49270E+03 .11790E+03 .56520E+04				
432.	A2C2HB*+C2H2 ⇌ A3-1	1.10E+62	4.6	33100.0
433.	A2C2HB*+C2H2 ⇌ A2C2H)2+H	1.80E+19	1.7	18800.0
434.	A2C2H)2+H ⇌ A3-1	6.90E+63	4.6	29900.0
435.	A2C2HA*+C2H2 ⇌ A3-4	1.10E+62	4.6	33100.0
436.	A2C2HA*+C2H2 ⇌ A2C2H)2+H	1.80E+19	1.7	18800.0
437.	A2C2H)2+H ⇌ A3-4	6.90E+63	4.6	29900.0
438.	A2C2HA+C2H ⇌ A2C2H)2+H	5.00E+13	.0	.0
439.	A2C2HB+C2H ⇌ A2C2H)2+H	5.00E+13	.0	.0
440.	A3+H ⇌ A3-1+H2	2.50E+14	.0	16000.0
441.	A3+H ⇌ A3-4+H2	2.50E+14	.0	16000.0
442.	A3+OH ⇌ A3-1+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
443.	A3+OH ⇌ A3-4+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
444.	A3-1+H(+M) ⇌ A3(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .40000+149 -.37505E+02 .20551E+05				
TROE centering: .10000E+01 .53630E+03 .14490E+03 .56328E+04				
445.	A3-4+H(+M) ⇌ A3(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .21000+140 -.34803E+02 .18378E+05				
TROE centering: .10000E-02 .17140E+03 .17140E+03 .49928E+04				
446.	A3-1+H ⇌ A3-4+H	3.80E+40	6.3	61782.0
447.	A2R5+H ⇌ A2R5-+H2	2.50E+14	.0	16000.0
448.	A2R5+OH ⇌ A2R5-+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
449.	A2R5-+H(+M) ⇌ A2R5(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .66000E+76 -.16300E+02 .70000E+04				
TROE centering: .10000E+01 .10000E+00 .58490E+03 .61130E+04				
450.	A2C2HA+H ⇌ A2R5+H	4.60E+37	7.0	23100.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
451.	A2C2H2 ⇌ A2R5+H	1.56E+46	0.3	41300.0
452.	A3+C2H ⇌ A3C2H+H	5.00E+13	.0	.0
453.	A3-4+C2H2 ⇌ A3C2H2	8.00E+61	4.5	34800.0
454.	A3-4+C2H2 ⇌ A3C2H+H	1.20E+26	3.4	30200.0
455.	A3-4+C2H2 ⇌ A4+H	3.30E+24	3.4	17800.0
456.	A3C2H+H ⇌ A3C2H2	1.90E+64	5.1	29300.0
457.	A3C2H+H ⇌ A4+H	9.00E+38	7.4	20700.0
458.	A3C2H2 ⇌ A4+H	2.00E+63	5.3	43200.0
459.	A4+H ⇌ A4+H2	2.50E+14	.0	16000.0
460.	A4+OH ⇌ A4+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
461.	A4+H ⇌ A4	1.00E+14	.0	.0
462.	A1+A1- ⇌ P2+H	1.10E+23	2.9	15890.0
463.	A1+A1- ⇌ P2-H	3.70E+32	6.7	9870.0
464.	P2-H ⇌ P2+H	3.80E+37	8.0	27880.0
465.	A1+A1- ⇌ P2	2.00E+19	2.0	2900.0
466.	A1+A1- ⇌ P2+H	2.30E-01	4.6	28950.0
467.	P2 ⇌ P2+H	1.10E+25	2.7	114270.0
468.	P2+H ⇌ P2+H2	2.50E+14	.0	16000.0
469.	P2+OH ⇌ P2+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
470.	P2+C2H2 ⇌ A3+H	4.60E+06	2.0	7300.0
471.	A1+O ⇌ C6H5O+H	2.20E+13	.0	4530.0
472.	A1+OH ⇌ C6H5OH+H	1.30E+13	.0	10600.0
473.	A1+O2 ⇌ C6H5O+O	2.10E+12	.0	7470.0
474.	C6H5O ⇌ CO+C5H5	2.50E+11	.0	43900.0
475.	C6H5O+H ⇌ CO+C5H6	3.00E+13	.0	.0
476.	C6H5O+O ⇌ HCO+2C2H2+CO	3.00E+13	.0	.0
477.	C6H5O+H(+M) ⇌ C6H5OH(+M)	2.50E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .10000E+95 -.21840E+02 .13880E+05				
TROE centering: .43000E-01 .30420E+03 .60000E+05 .58964E+04				
478.	C6H5OH+H ⇌ C6H5O+H2	1.15E+14	.0	12400.0
479.	C6H5OH+O ⇌ C6H5O+OH	2.80E+13	.0	7352.0
480.	C6H5OH+OH ⇌ C6H5O+H2O	6.00E+12	.0	.0
481.	C5H5+H(+M) ⇌ C5H6(+M)	1.00E+14	.0	.0
Parameter für die Troe-Form des <i>broadening</i> -Faktors				
Low pressure limit: .44000E+81 -.18280E+02 .12994E+05				
TROE centering: .68000E-01 .40070E+03 .41358E+04 .55019E+04				
482.	C5H5+O ⇌ n-C4H5+CO	1.00E+14	.0	.0
483.	C5H5+OH ⇌ C5H4OH+H	5.00E+12	.0	.0
484.	C5H5+HO2 ⇌ C5H5O+OH	3.00E+13	.0	.0
485.	C5H6+H ⇌ C5H5+H2	2.20E+08	1.8	3000.0

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
486.	C5H6+O ⇌ C5H5+OH	1.80E+13	.0	3080.0
487.	C5H6+OH ⇌ C5H5+H2O	3.43E+09	1.2	-447.0
488.	C5H5O ⇌ n-C4H5+CO	2.50E+11	.0	43900.0
489.	C5H5O+H ⇌ CH2O+2C2H2	3.00E+13	.0	.0
490.	C5H5O+O ⇌ CO2+n-C4H5	3.00E+13	.0	.0
491.	C5H4OH ⇌ C5H4O+H	2.10E+13	.0	48000.0
492.	C5H4OH+H ⇌ CH2O+2C2H2	3.00E+13	.0	.0
493.	C5H4OH+O ⇌ CO2+n-C4H5	3.00E+13	.0	.0
494.	C5H4O ⇌ CO+C2H2+C2H2	1.00E+15	.0	78000.0
495.	C5H4O+O ⇌ CO2+2C2H2	3.00E+13	.0	.0
496.	A1C2H+OH → A1-+CH2CO	2.18E-04	4.5	-1000.0
497.	A1C2H)2+OH → A1C2H-+CH2CO	2.18E-04	4.5	-1000.0
498.	A2C2HA+OH → A2-1+CH2CO	2.18E-04	4.5	-1000.0
499.	A2C2HB+OH → A2-2+CH2CO	2.18E-04	4.5	-1000.0
500.	A3C2H+OH → A3-4+CH2CO	2.18E-04	4.5	-1000.0
501.	A1C2H+OH → C6H5O+C2H2	1.30E+13	.0	10600.0
502.	A1C2H3+OH → C6H5O+C2H4	1.30E+13	.0	10600.0
503.	A1C2H)2+OH → C4H2+C6H5O	1.30E+13	.0	10600.0
504.	A2+OH → A1C2H+CH2CO+H	1.30E+13	.0	10600.0
505.	A2C2HA+OH → A1C2H+H2C4O+H	1.30E+13	.0	10600.0
506.	A2C2HB+OH → A1C2H+H2C4O+H	1.30E+13	.0	10600.0
507.	A3+OH → A2C2HB+CH2CO+H	6.50E+12	.0	10600.0
508.	A3+OH → A2C2HA+CH2CO+H	6.50E+12	.0	10600.0
509.	A3C2H+OH → A2C2HA+H2C4O+H	6.50E+12	.0	10600.0
510.	A3C2H+OH → A2C2HB+H2C4O+H	6.50E+12	.0	10600.0
511.	A4+OH → A3-4+CH2CO	1.30E+13	.0	10600.0
512.	A1C2H+O → HCCO+A1-	2.04E+07	2.0	1900.0
513.	A1C2H)2+O → HCCO+A1C2H-	2.04E+07	2.0	1900.0
514.	A1C2H3+O → A1-+CH3+CO	1.92E+07	1.8	220.0
515.	A2C2HA+O → HCCO+A2-1	2.04E+07	2.0	1900.0
516.	A2C2HB+O → HCCO+A2-2	2.04E+07	2.0	1900.0
517.	A1C2H+O → C2H+C6H5O	2.20E+13	.0	4530.0
518.	A1C2H3+O → C2H3+C6H5O	2.20E+13	.0	4530.0
519.	A1C2H)2+O → C6H5O+C4H	2.20E+13	.0	4530.0
520.	A2+O → CH2CO+A1C2H	2.20E+13	.0	4530.0
521.	A2C2HA+O → A1C2H)2+CH2CO	2.20E+13	.0	4530.0
522.	A2C2HB+O → A1C2H)2+CH2CO	2.20E+13	.0	4530.0
523.	A3+O → A2C2HA+CH2CO	1.10E+13	.0	4530.0
524.	A3+O → A2C2HB+CH2CO	1.10E+13	.0	4530.0
525.	A3C2H+O → A2C2HA+H2C4O	1.10E+13	.0	4530.0
526.	A3C2H+O → A2C2HB+H2C4O	1.10E+13	.0	4530.0

---

Nr.	Reaktion	A [mols <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]	n [ - ]	E <sub>a,t</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
527.	A4+O → A3-4+HCCO	2.20E+13	.0	4530.0
528.	A1C2H*+O2 → 1-C6H4+CO+HCO	2.10E+12	.0	7470.0
529.	A1C2H-+O2 → 1-C6H4+CO+HCO	2.10E+12	.0	7470.0
530.	A1C2H3*+O2 → 1-C6H6+CO+HCO	2.10E+12	.0	7470.0
531.	n-A1C2H2+O2 → A1-+CO+CH2O	1.00E+11	.0	.0
532.	A2-1+O2 → A1C2H+HCO+CO	2.10E+12	.0	7470.0
533.	A2-2+O2 → A1C2H+HCO+CO	2.10E+12	.0	7470.0
534.	A2C2HA*+O2 → A2-1+CO+CO	2.10E+12	.0	7470.0
535.	A2C2HB*+O2 → A2-2+CO+CO	2.10E+12	.0	7470.0
536.	A3-4+O2 → A2C2HB+HCO+CO	2.10E+12	.0	7470.0
537.	A3-1+O2 → A2C2HA+HCO+CO	2.10E+12	.0	7470.0
538.	A4-+O2 → A3-4+CO+CO	2.10E+12	.0	7470.0





# Anhang C

## Erhaltungsgleichungen der verschiedenen Strömungsgeometrien

### Eindimensionales Modell des Strömungsrohres

Die eindimensionalen Erhaltungsgleichungen für die gesamte Masse, die Massenbrüche der chemischen Spezies und die Energie können wie folgt formuliert werden.

$$\rho u = \text{konst.} \quad (\text{C.1})$$

mit  $\rho$ , der Dichte, und  $u$ , den Geschwindigkeiten des Gasstromes. Die Massenstromdichte bleibt über die gesamte betrachtete Strecke konstant.

Zur Erhaltung der Speziesmassenbrüche gilt:

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ \rho D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_1} \right] + w_k. \quad (\text{C.2})$$

$Y_k$  ist der Massenanteil von Spezies  $k$ ,  $D_k$  der mittlere Diffusionskoeffizient von  $k$  in Bezug zum restlichen Gasgemisch.

Die Erhaltung der Energie wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\rho u c_p \frac{\partial T}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_1} \right) + \frac{\partial T}{\partial x_1} \sum_{k=1}^K c_{p_k} \rho Y_k D_k + \sum_{k=1}^K h_k w_k = 0 \quad (\text{C.3})$$

$c_p$  stellt die Wärmekapazität des Gases dar,  $c_{p_k}$  die molaren Wärmekapazitäten der  $k$ ten Spezies,  $\lambda$  ist die Wärmeleitfähigkeit des Gases und  $h_k$  die molare Enthalpie

der  $k$ ten Spezies.

## Zweidimensionales Modell eines Strömungsfeldes

Es resultieren für den laminaren Fall folgende Erhaltungsgleichungen:

- Erhaltung der Gesamtmasse:

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} + \operatorname{div}(\rho \vec{u}_k) = \frac{\delta \rho}{\delta t} + \frac{\delta(\rho u_k)}{\delta x_k} = 0 \quad (\text{C.4})$$

mit  $\rho$ , der Dichte,  $u_k$ , den Geschwindigkeitskomponenten in Richtung  $k$  und  $x_k$ , den Ortskoordinaten in Richtung  $k$ .

- Impulserhaltung:

$$\frac{\partial \rho u_k}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{u}_l \vec{u}_k) + \operatorname{div} P = \rho \vec{g}_l. \quad (\text{C.5})$$

mit  $P$ , dem Drucktensor und  $\vec{g}_l$ , den Volumenkräften in Richtung  $l$ .

- Energieerhaltung (Shvab-Zeldovich-Formulierung):

Shvab und Zeldovich führten zur Vereinfachung Modellannahmen ein. Unter der Annahme von Strömungsbedingungen mit niedriger Mach-Zahl<sup>1</sup> können die vom Druck abhängigen Terme und der vom Spannungstensor bestimmte viskose Dissipationsterm vernachlässigt werden. Nimmt man weiterhin vereinfachend an, dass Masse und Wärme gleich schnell transportiert werden, wird die Lewis-Zahl  $Le$  zu 1 bestimmt:

$$Le = \frac{a}{D} = \frac{Sc}{Pr} = \frac{\text{Wärmeaustausch}}{\text{Stoffaustausch}} = 1 \quad (\text{C.6})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\text{Impulsaustausch}}{\text{Stoffaustausch}}$$

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\text{Impulsaustausch}}{\text{Wärmeaustausch}}$$

Es folgt:

$$\frac{\delta \rho h}{\delta t} + \frac{\delta \rho u_k h}{\delta x_k} = \frac{\delta}{\delta x_k} \left[ \frac{\mu}{Pr} \frac{\delta h}{\delta x_k} \right] + S_h \quad (\text{C.7})$$

<sup>1</sup>Die Machzahl  $Ma$  ist durch das Verhältnis aus lokaler Strömungsgeschwindigkeit  $u$  zur Schallgeschwindigkeit  $c_s$  gegeben:  $Ma = \frac{u}{c_s}$ .

---

mit  $h$ , der Gesamtenthalpie,  $\mu$ , der dynamischen Viskosität und  $S_h$ , den internen und externen Enthalpiequellen.

- Speziesmassenerhaltung:

$$\frac{\delta \rho Y_i}{\delta t} + \frac{\delta \rho u_k Y_i}{\delta x_k} = \frac{\delta}{\delta x_k} \left[ \rho D_i \frac{\delta Y_i}{\delta x_k} \right] + w_i \quad (\text{C.8})$$

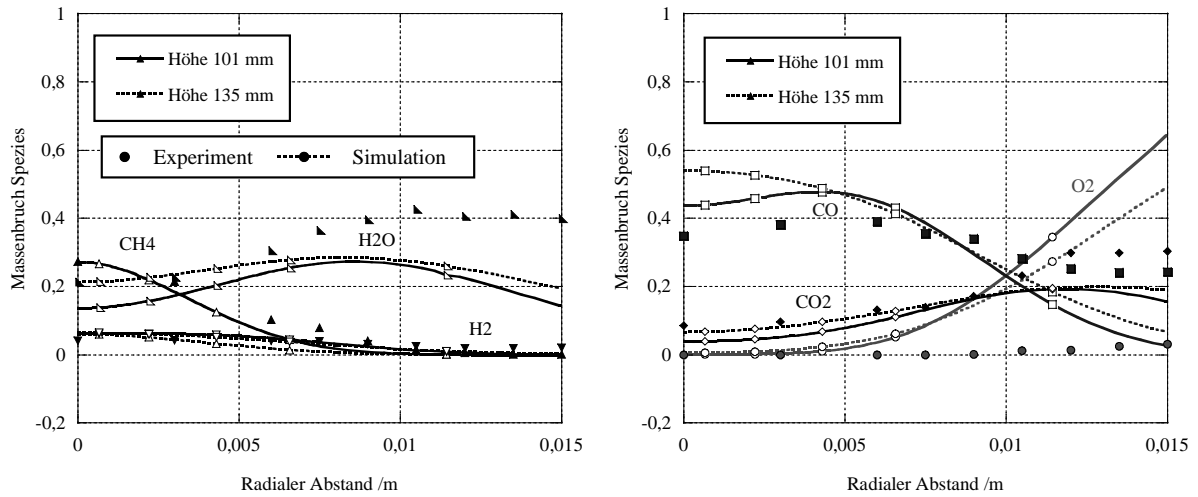
mit  $Y_i$ , dem Massenanteil der Spezies  $i$ ,  $D_i$ , dem Diffusionskoeffizienten und  $w_i$ , dem chemischen Quellterm.



## Anhang D

Radiale Konzentrationsprofile bei  
Reaktorhöhe 135 mm und 180 mm,  
Versuch VIIa

## Vergleich der experimentellen Meßergebnisse im axialen Brennerabstand 135 mm



## Vergleich der experimentellen Meßergebnisse im axialen Brennerabstand 180 mm

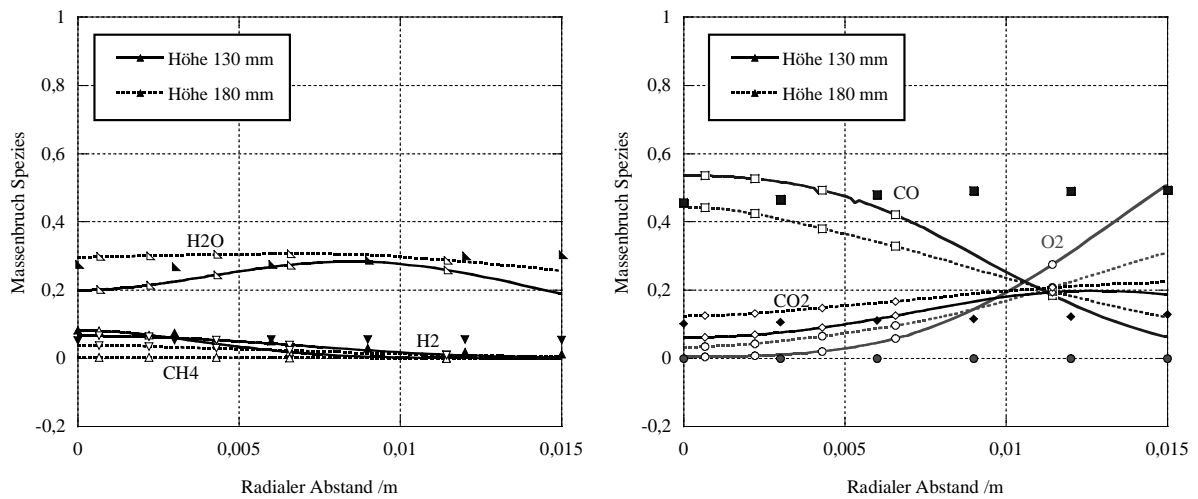


Abbildung D.1: Radiale Konzentrationsprofile im axialen Brennerabstand 135 mm und 180 mm

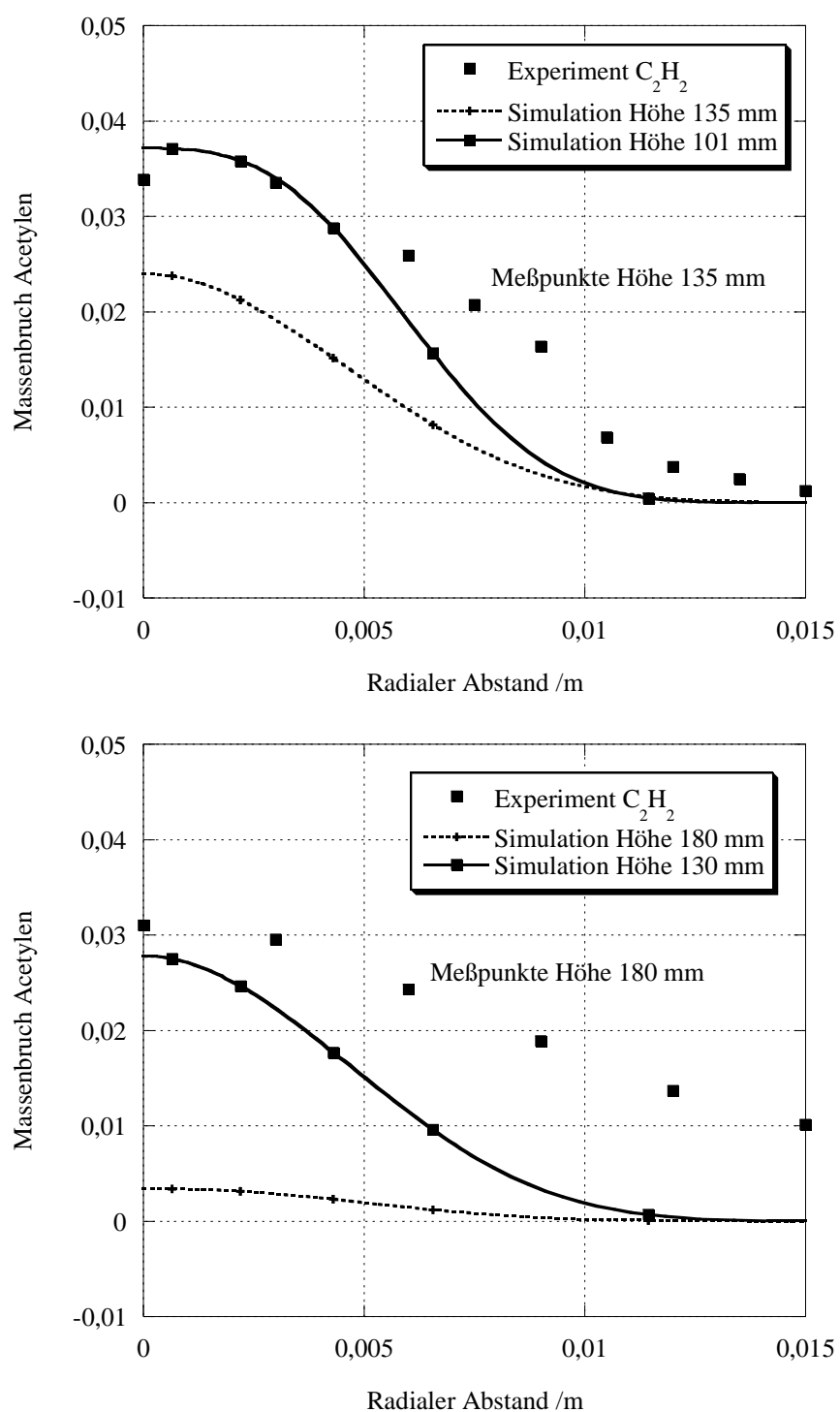


Abbildung D.2: Radiale Acetylen-Konzentrationsprofile im axialen Brennerabstand 135 mm und 180 mm





# Anhang E

## Parameter der turbulenten Methan-Sauerstoffflammen

Die Versuchsanordnungen und Versuchsdurchführungen wurden der Dissertation von Prätorius [80] entnommen. Methan strömt dabei durch ein Primärrohr in der Mitte des Brenners. Das Rohr wird von einer konzentrischen Spaltöffnung umschlossen, aus welcher Sauerstoff strömt. Die Brenneranordnung wurde von Prätorius so gestaltet, dass die Bildung von Ethen und Ethin in turbulenten Diffusionsflammen und die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von allen relevanten reaktionstechnischen Einflußgrößen untersucht werden konnte.

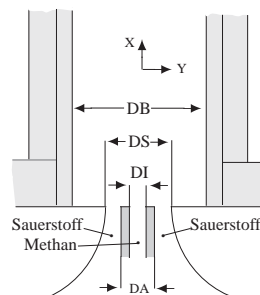


Abbildung E.1: Doppelkonzentrischer Versuchsbrenner

Es konnten Primärrohre mit unterschiedlichen Durchmessern  $DI$  und unterschiedlichen Wanddicken  $DA$  eingesetzt werden. Daneben war auch eine Veränderung der Abmessung des Sekundärspalts  $DS$  sowie der Brennkammer ( $DB$ ) möglich.

## Versuchsreihe Ia: Variation des Impulsverhältnisses und der Re-Zahl

Tabelle E.1: Bedingungen der turbulenten Methan-Sauerstoff-Flammen nach Prätorius [80] Ia

Versuchsnr.	DS [mm]	DB [mm]	DA/DI [mm]	$V_{ges}$ [Nm <sup>3</sup> /h]	Primärgasstrom CH <sub>4</sub> [m/s]	Sekundärgasstrom O <sub>2</sub> [m/s]	$Re_{prim}$ -	$Re_{sek}$ -	$\phi$ -	AC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -
5	15	45	6.00/5.40	2.01	13.3	1.7	5000	1144	4.7	16
6	15	45	5.00/3.46	2.01	29.2	1.6	7500	1144	10.9	17
7	15	45	3.01/2.43	2.01	65.6	1.5	11200	1333	26.4	20

$$AC_2H_2 = (Y_{C_2H_2} / Y_{CH_4}) * 100$$

Tabelle E.2: Konstante Parameter der numerischen Experimente Ia

Geometrischer Lösungsbereich	0.4 m x 0.0225 m (halbiert wegen Rotationssymmetrie)
Turbulenzmodell	k- $\epsilon$ -Modell
Diskretisierungsschema	HYBRID
Druckkorrektur	SIMPLER
Anzahl Gitterpunkte V5	90x120
Anzahl Gitterpunkte V6	90x97
Anzahl Gitterpunkte V7	90x50

## Versuchsreihe Ib: Variation des Impulsverhältnisses bei $Re \sim 12000$

Tabelle E.3: Bedingungen der turbulenten Methan-Sauerstoff-Flammen nach Prätorius [80] Ib

Versuchsnr.	DS [mm]	DB [mm]	DA/DI [mm]	$V_{ges}$ [Nm <sup>3</sup> /h]	Primärgasstrom CH <sub>4</sub> [m/s]	Sekundärgasstrom O <sub>2</sub> [m/s]	$Re_{prim}$ -	$Re_{sek}$ -	$\phi$ -	AC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -
20	15	45	6.00/5.40	4.01	26.5	3.4	10100	2283	4.7	15
21	15	45	5.00/3.46	3.51	51.2	2.8	13100	2099	10.9	18
7	15	45	3.01/2.43	2.01	65.6	1.5	11200	1333	26.4	20

$$AC_2H_2 = (Y_{C_2H_2} / Y_{CH_4}) * 100$$

Tabelle E.4: Konstante Parameter der numerischen Experimente Ib

Geometrischer Lösungsbereich	0.4 m x 0.0225 m (halbiert wegen Rotationssymmetrie)
Turbulenzmodell	k- $\epsilon$ -Modell
Diskretisierungsschema	HYBRID
Druckkorrektur	SIMPLER
Anzahl Gitterpunkte V20	90x120
Anzahl Gitterpunkte V21	90x97
Anzahl Gitterpunkte V7	90x50

## Versuchsreihe II: Variation des Gesamtdurchsatzes bei gleichem Impulsverhältnis

Tabelle E.5: Bedingungen der turbulenten Methan-Sauerstoff-Flammen nach Prätorius [80] II

Versuchsnr.	DS [mm]	DB [mm]	DA/DI [mm]	$V_{ges}$ [Nm <sup>3</sup> /h]	Primärgasstrom CH <sub>4</sub> [m/s]	Sekundärgasstrom O <sub>2</sub> [m/s]	$Re_{prim}$ -	$Re_{sek}$ -	$\phi$ -	AC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -
5	15	45	6.00/5.40	2.01	13.3	1.7	5000	1144	4.7	16
38	15	45	6.00/5.40	3.01	19.9	2.6	7500	1718	4.7	14
20	15	45	6.00/5.40	4.01	26.5	3.4	10100	2283	4.7	15

$$AC_2H_2 = (Y_{C_2H_2} / Y_{CH_4}) * 100$$

Tabelle E.6: Konstante Parameter der numerischen Experimente II

Geometrischer Lösungsbereich	0.4 m x 0.0225 m (halbiert wegen Rotationssymmetrie)
Turbulenzmodell	k- $\epsilon$ -Modell
Diskretisierungsschema	HYBRID
Druckkorrektur	SIMPLER
Anzahl Gitterpunkte V5	90x120
Anzahl Gitterpunkte V38	90x120
Anzahl Gitterpunkte V20	90x120

## Versuchsreihe III: Variation des axialen Brennerabstandes

Tabelle E.7: Bedingungen der turbulenten Methan-Sauerstoff-Flammen nach Prätorius [80] III

Versuchsnr.	DS [mm]	DB [mm]	DA/DI [mm]	$V_{ges}$ [Nm <sup>3</sup> /h]	Primärgasstrom CH <sub>4</sub> [m/s]	Sekundärgasstrom O <sub>2</sub> [m/s]	Re <sub>prim</sub> -	Re <sub>sek</sub> -	$\phi$ -	AC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -
62	15	45	6.00/5.40	3.00	19.8	2.6	7500	1716	4.6	13
66	15	45	5.00/3.64	3.01	43.8	2.4	11200	1800	10.9	18
74	15	45	2.46/1.88	3.01	164.2	2.2	21700	2060	44.8	21

$$AC_2H_2 = (Y_{C_2H_2} / Y_{CH_4}) * 100$$

Tabelle E.8: Konstante Parameter der numerischen Experimente III

Geometrischer Lösungsbereich	0.4 m x 0.0225 m (halbiert wegen Rotationssymmetrie)
Turbulenzmodell	k- $\epsilon$ -Modell
Diskretisierungsschema	HYBRID
Druckkorrektur	SIMPLER
Anzahl Gitterpunkte V62	90x120
Anzahl Gitterpunkte V66	90x97
Anzahl Gitterpunkte V74	90x120



# Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBabfall/Verbrennung.php>
- [2] <http://www.ag-energiebilanzen.de/daten/daten.17.htm>
- [3] Lenoir, D., Leichsenring, S., *Chemie in unserer Zeit*, 10,4:182, (1996).
- [4] Appel, J., Bockhorn, H., Frenklach, M., *Combust. Flame*, 121:122-136 (2000).
- [5] Rossotti, H., *Feuer*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, (1994).
- [6] Kuo, K.K., *Principles of Combustion*, John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [7] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., *Theory of propagation of flames. Part I: General Equations, 3rd Symp. Comb., Flame and Explosion Phenomena*, Williams and Wilkins, Baltimore, S. 121 (1949).
- [8] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, New York, (1960).
- [9] Jischa, M., *Konvektiver Impuls-, Wärme- und Stoffaustausch*, Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig/Wiesbaden, (1982).
- [10] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W., *Verbrennung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1997).
- [11] Kolmogorov, A.N., *The local Structure of Turbulence in Incompressible Viscous Fluid for very large Reynold Numbers*, *Proc. R. Soc. London A*, 434:9121 (1991).
- [12] Leuckel, W., *Theorie turbulenter Strömungen ohne und mit überlagerter Verbrennung*, Vorlesungsskript, Universität Karlsruhe, (1996).
- [13] Boussinesq, J., *Theorie de l'écoulement tourbillant*, *Mem. Pres. Acad. Sci.*, XXIII, S.46, (1877).

- 
- [14] Janicka, J., *Modelle turbulenter reagierender Systeme*, Vorlesungsskript, Technische Hochschule Aachen, (1984).
- [15] Libby, P.A., Williams, F.A., *Turbulent Reacting Flows*, Academic Press, London, 2. Auflage, (1993).
- [16] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., *Chemische Reaktionstechnik*, Band 1, G. Thieme Verlag, 1. Auflage, (1987).
- [17] White, F.M., *Fluid Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 3. Auflage, (1994).
- [18] Launder, B.E., Spalding, D.B., *The Numerical Computation of Turbulent Flows*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 3:269, (1974).
- [19] Mohammadi, B., Pironneau, O.: *Analysis of the K-Epsilon Turbulence Model*, John Wiley & Sons, New York, Masson, Paris, 1. Auflage, (1994).
- [20] Williams, F.A., *Recent Advances in Theoretical Description of Turbulent Diffusion-Flames*, in S.N.B. Murthy (Eds.), *Turbulent Mixing in Nonreactive and Reactive Flows*, Plenum Press, New York, (1975).
- [21] Pope, S.B., *PDF Methods for Turbulent Reactive Flows*, Prog. Energ. Combust. Sci. 11, S.119 (1985).
- [22] Gutheil, E., Bockhorn, H., *The effect of multi-dimensional PDF's in turbulent reactive flows at moderate Damköhler number*, *Physical Hydrodynamics*, 9:525 (1987).
- [23] Peters, N., *Laminar Diffusion Flamelets in Non-Premixed Turbulent Combustion*, *Progr. Energ. Combust. Sci.*, 10:319 (1984).
- [24] Peters, N., *Laminar Flamelet-Concepts in Turbulent Combustion*, *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1231 (1986).
- [25] Pitsch, H., *Modellierung der Zündung und Schadstoffbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung mit Hilfe eines interaktiven Flamelet-Modells*, Dissertation, RWTH Aachen, (1998).
- [26] Bockhorn, H., *Zur Struktur turbulenter Diffusionsflammen*, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt, (1989).



- [27] Pitsch, H., Peters, N.: *A Consistent Flamelet Formulation for Non-Premixed Combustion Considering Differential Diffusion Effects*, Combust. Flame, 114:26, (1998).
- [28] Appel, J., *Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen: Teilchengrößenverteilungen und deren statistische Momente*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (1999).
- [29] Spalding, D.B.: *Concentration Fluctuations in a Round Turbulent Free Jet*, J. Chem. Engr. Sci., 26, S. 95, (1971).
- [30] Jones, W.P., Whitelaw, J.H.: *Calculation Methods for Reacting Turbulent Flows: A Review*, Combust. Flame, 48, S.1 (1982).
- [31] Liew, S.K., Bray, K.N.C., Moss, J.B.: *A Stretched Laminar Flamelet Model of Turbulent Nonpremixed Combustion*, Combust. Flame, 56, S.199 (1984).
- [32] Behrendt, F., Bockhorn, H., Rogg, B., Warnatz, J.: *Modeling of Turbulent CO/Air Diffusion Flames with Detailed Chemistry*, in J. Warnatz und W. Jäger (Eds.): *Complex Chemical Reaction Systems, Mathematical Modeling and Simulation*, S.376, Springer Verlag, Berlin (1987).
- [33] Bronstein, I.N., Semenedjajew, K. A., Musiol, G., Mühlig, H.: *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 3. Neuauflage (1997).
- [34] Lentini, D., Puri, I.K.: *Stretched Laminar Flamelet Modeling of Turbulent Chloromethane-Air Nonpremixed Jet Flames*, Combust. Flame, 103, S.328 (1995).
- [35] Lookwood, F.C., Naguib, A.S.: *The Prediction of the Fluctuations in the Properties of Free, Round-Jet, Turbulent, Diffusion Flames*, Combust. Flame, 24, S.109 (1975).
- [36] Richardson, J.M, Howard, H.C., Smith, R.W.: *The Relation between Sampling Tube Measurements and Concentration Fluctuations in a Turbulent Gas-Jet*, Fourth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S.814 (1952).
- [37] Rhodes, R.P., Harsha, P.T., Peters, C.E.: *Turbulent Kinetic Energy and Analysis of Hydrogen-Air Diffusion Flames*, Acta Astronaut., 1, S.443 (1978).

- [38] Gutheil, E., *Modellierung turbulenter Kohlenstoffmonoxid/Luft-Diffusionsflammen*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, (1988).
- [39] Williams, F.A, *Combustion Theory*, Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park, 2.Auflage (1985).
- [40] Wang, H., and Frenklach, M., *Combust. Flame*, 110:173-221 (1997).
- [41] Frenklach, M., Wang, H., Goldenberg, M., Smith, G.P., Golden, D.M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Gardiner, W.C., and Lissianski, V., Gas Research Institute, Chicago, *IL Report GRI-95/0058*, (1995) (see also [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)).
- [42] Wang, H., and Frenklach, M., *J. Phys. Chem.*, 98:11465-11489 (1994).
- [43] Wang, H., and Frenklach, M., *J. Phys. Chem.*, 97:3867-3874 (1993).
- [44] Wang, H., and Frenklach, M., *Combust. Flame*, 96:163-170 (1994).
- [45] Xu, F., Sunderland, P.B., and Faeth, G.M., *Combust. Flame*, 108:471-493 (1997).
- [46] Böhm, H., Feldermann, C., Heidermann, Th., Jander, H., Lüers B. und Wagner, H.Gg. *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 991-998, (1992).
- [47] Böning, M., Feldermann, C., Jander, H., Lüers, B., Rudolph, G. und Wagner, H.Gg. *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1581-1587, (1990).
- [48] Mätzing, H., Wagner, H.Gg. *Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1047-1055, (1986).
- [49] Böhm, H., Hesse, D., Jander, H., Lüers, B., Pietscher, J., Wagner, H.Gg., Weiss, H., *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 403-411, (1988).
- [50] Xu, F., Sunderland, P.B., Faeth, G.M., *Combust. Flame*, 108, 421-493, (1996).
- [51] Wieschnowsky, U., Bockhorn, H., Fetting, F., *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 343-352, (1988).

- [52] Bockhorn, H., Fetting, F., Wannemacher, G., Wenz, H.-W., *Twentieth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1423, (1983).
- [53] Homann, K.H., *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 857, (1985).
- [54] Calcote, H.F., *Combust. Flame*, 42, 215 (1981).
- [55] Bockhorn, H., Fetting, F., Heddrich, A., Meyer, U., Wannemacher, G., *J. Aerosol Sci.*, 19: 5, 591, (1988).
- [56] Heddrich, A., *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, (1986).
- [57] Bockhorn, H., Fetting, F., Heddrich, A., *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1001, (1986).
- [58] Frenklach, M., and Harris, S.J., *J. Colloid Interface Sci.*, 118:252, (1987).
- [59] Frenklach, M., and Wang, H., *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, Bockhorn, H., Ed., Springer Verlag Berlin, S. 165, (1994).
- [60] Kee, R.J., Lutz, A.E., and Miller, J.A., *SANDIA REPORT SAND87-8248, UC-401, SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogenous Gas Phase Chemical Kinetics With Sensitivity Analysis*, Sandia National Laboratories, (1994).
- [61] Kee, R.J., Rupley, F.M., and Miller, J.A., *SANDIA REPORT SAND89-8009B, UC-706, Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*, (1994).
- [62] Petzold, L.R., *SANDIA REPORT SAND82-8637: A description of DASSL: a differential/algebraic system solver*, Sandia National Laboratories, (1982).
- [63] Curtiss, A.R., Hirschfelder, J.O., *J. Phys. Chem.*, 17:550 (1949).
- [64] Kee, R.J., Grcar, J.F., Smooke, M.D. and Miller, J.A., *SANDIA REPORT SAND85-8240, UC-401, SENKIN: A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames*, Sandia National Laboratories, (1994).
- [65] Grcar, J.F., *SANDIA REPORT SAND91-8230: The Twopnt Program for Boundary Value Problems*, Sandia National Laboratories, (1996).

- [66] Appel, J., and Bockhorn, H., *SOFOKLES: Report of the Joint Project of the Institut für Chemische Technik and the Shell Research and Technology Centre, Amsterdam: 'Detailed Modeling of Soot Formation During Combustion'*, Internal Report, (1998).
- [67] Srivatsa, S.K., Spalding, B., *CORA - A Computer Code for Axi-Symmetrical Combustion Chambers*, Manual, CHAM Ltd., London, (1977).
- [68] Lutz, G.F., *Die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid in turbulenten Verbrennungsprozessen*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, (1986).
- [69] Von Rosenberg, D.U., *Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations*, Elsevier, New York, 1. Auflage (1969).
- [70] Varga, R., *Matrix Iterative Analysis*, Prentice Hall, New York, 1. Auflage (1962).
- [71] Fletcher, C.A.J., *Computational Techniques for Fluid Dynamics I+II*, Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage (1991).
- [72] Schlichting, H., Gersten, K.: *Grenzschicht-Theorie*, Springer-Verlag, Berlin, 9. Auflage (1997).
- [73] Wieschnowsky, U., Bockhorn, H., and Fetting, F., *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 343-352 (1988).
- [74] Schäfer, T., *Chemische Interpretation und reaktionskinetische Deutung experimenteller Untersuchungen zur Rußbildung in Ethin-Sauerstoff-Argon-Flammen*, Dissertation, TH Darmstadt (1994).
- [75] Streibel, T., *Experimentelle Untersuchung zum Einfluß der Sauerstoff- und Inertgaskonzentration auf die Bildung und Oxidation von Ruß*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2002).
- [76] Shaddix, C., Smyth, K., *Comb. Flame*, 107:418, (1996).
- [77] Heyl, A., *Modellierung komplexer chemischer Reaktionen in turbulenten Strömungen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1999).
- [78] Zierp, J., Bühler, K., *Strömungsmechanik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1991).
- [79] Oertel, H. Jr., *Strömungsmechanik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1995).

- 
- [80] Prätorius, W., *Die Beeinflussung der Produktverteilung in turbulenten Diffusionsflammen durch Reaktionstechnische Massnahmen*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1977).
- [81] Chedaille, I., Leuckel, W., Chesters, K.A., *Aerodynamische Untersuchungen an turbulenten Strahlen I, II, III, Öl und Gasfeuerung*, 12, S. 738, 796, 870, (1967).

ISBN 3-86644-022-7

---

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)