

Untersuchung des Flammenfrontstreckungseffektes auf die laminare und turbulente Verbrennung unter variieren Druck- und Temperaturbedingungen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Vlade Vukadinovic
aus Gornji Milanovac, Serbien

Referent: Prof. Dr.-Ing. N. Zarzalis

Korreferent: Prof. Dr. R. Suntz

Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.2019

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist am Lehrstuhl für Verbrennungstechnik des Engler-Bunte-Instituts des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entstanden. Sie wurde im Rahmen des Forschungsprojektes SFB 606 (Sonderforschungsbereich) der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch ECATS Network of excellence finanziell gefördert.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Nikolaos Zarzalis, danke ich herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und stete Bereitschaft mich bei der Durchführung dieser Arbeit zu unterstützen.

Für die Übernahme des Korreferats und für das Interesse an meiner Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. R. Suntz.

Aufgrund der freundlichen Atmosphäre und offenen Zusammenarbeit wird mir die Zeit meiner Promotion am Lehrstuhl für Verbrennungstechnik für immer positiv in Erinnerung bleiben. Hierfür möchte ich mich bei allen Kollegen bedanken. Insbesondere danke ich Frau N. Djordjevic und Herren: P. Habisreuther, M. Weiß, P. Kasabov, M. Hettel, F. Galeazzo, C. Candenias, A. Aleksandrov, S. Harth, I. Dinkov, M. Majcherczyk, C. Weis, C. Bedoya deren fachliche und freundliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ohne die Unterstützung der technischen Angestellten des Institutes wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich besonders bei H. Pabel, E. Wachter, M. Berg, M. Kieslich und R. Breitingen. Ich danke Herrn W. Pfeffinger für die kompetente Unterstützung in allen Rechnerangelegenheiten.

Für die stete Unterstützung möchte ich mir weiterhin bei Frau S. Zbornik danken.

Frau D. Reinhardt und Herren S. Kiechle, L. Huebner danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Studien- und Diplomarbeitern danke ich für ihr Engagement und ihre Mitwirkung an dieser Arbeit.

Schließlich gilt mein weitaus größter Dank meiner Mutter, Mirjana Vukadinovic, meiner Schwester, Jelena Novakovic und meiner Frau, Jelena Lazic Vukadinovic für ihre Unterstützung, Ermutigung und Verständnis.

Zusammenfassung

In der Mehrzahl der Verbrennungsanwendungen in der Praxis werden turbulente Flammen verwendet. Ein besseres Verständnis der Vorgänge, die in der turbulenten Verbrennung stattfinden, ist unabdingbare Voraussetzung für die Erhöhung des Wirkungsgrades von Brennern sowie für eine Reduzierung von Schadstoffen. Da die turbulente Brenngeschwindigkeit von der laminaren Brenngeschwindigkeit und der Intensität der Turbulenz abhängt, ist die laminare Brenngeschwindigkeit ein entscheidender Parameter für die Charakterisierung eines Kraftstoffes. Die turbulente Flamme kann unter bestimmten Bedingungen als Ensemble laminarer Flammen betrachtet werden (Flamelets-Ansatz). Demnach muss auch der Einfluss der Streckung, verursacht durch Turbulenzen, auf die Flammenausbreitung berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck kann die Markstein-Zahl verwendet werden, die die Reaktion einer laminaren Flamme auf die Flammenstreckung quantitativ bestimmt.

Die experimentellen Daten der verbrennungstechnischen Parameter - laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl des konventionellen Brennstoffs (Kerosin Jet A-1) - sind insbesondere bei überatmosphärischen Drücken kaum vorhanden. Die Bestimmung der Parameter für überatmosphärische Bedingungen ist sehr wichtig, da sie nahe an den tatsächlichen Betriebsbedingungen liegen. Die Entwicklung neuer alternativer Brennstoffherstellungsverfahren ist für die Nachhaltigkeit der Energieversorgung von besonderer Bedeutung. Um konventionelle Kraftstoffe wie Kerosin durch so gewonnene alternative Kraftstoffe zu ersetzen, muss man deren Eigenschaften vergleichen, damit man den am besten geeigneten Ersatz ermittelt. Darüber hinaus können erhebliche Unterschiede im Flammenverhalten, die durch unterschiedliche Verbrennungseigenschaften erkannt werden können, zu einer Modifikation der derzeit verwendeten Brennkammer führen. Die Verbrennungseigenschaften (laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl) von Kerosin Jet A-1 und alternativen Kraftstoffen (GTL- und GTL-Mischungen) werden experimentell untersucht. In Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss von drei entscheidenden Parametern auf die Verbrennungseigenschaften bestimmt: Anfangstemperatur, Anfangsdruck und Gemischzusammensetzung.

Die mit der laminaren Flamme ermittelte Markstein-Zahl wird für stationäre Strömungsbedingungen definiert. Es ist jedoch von Interesse zu verstehen, in wie fern eine so definierte Markstein-Zahl zur Erklärung der turbulenten Flammenfrontausbreitung verwendet werden kann. Desweiteren zeigt die Markstein-Zahl eine Abhängigkeit vom Druck. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von Druck und turbulenter Intensität auf den Markstein-Zahl-Effekt bei turbulenter Flammenausbreitung experimentell untersucht. Die Abhängigkeit der Effizienzparameter der Markstein-Zahl von den untersuchten Einflussfaktoren wird definiert.

Abstract

Turbulent flames are utilised in almost all applications employing combustion. Thus, better understanding of the combustion process is the key for increasing the efficiency of fuel consumption and reducing the environmental footprint of future combustors. As the turbulent flame velocity depends on the laminar burning velocity and intensity of the turbulence, the laminar burning velocity can be considered as a crucial parameter for fuel characterisation. Since turbulent flame can be considered basically as wrinkled laminar flame (flamelet approach), the effect of stretch (caused by turbulence) on the flame propagation must also be considered. The Markstein number, which quantifies the response of a laminar flame to the stretch, can be employed for this purpose.

The experimental data of combustion characteristics, laminar burning velocity and Ma number, of the conventional liquid fuel – kerosene Jet A-1 – are scarce, especially at elevated pressure conditions. Identification of the parameters for elevated pressures is very important as such conditions are closer to real operational ones. The current attempts to replace conventional fuels, such as Kerosene, with alternative ones, obtrude their comparison in order to find the most appropriate substitute. Additionally, significant differences in the flame behaviour, which could be recognised through different combustion characteristics, can lead to modification of currently used design of combustors. The combustion characteristics (laminar burning velocity and Markstein number) of Kerosene Jet A-1 and alternative fuels (GTL and GTL blends) are experimentally investigated. Within this study the influence of three crucial parameters: initial temperature, initial pressure and mixture composition on the combustion characteristics is determined.

The Markstein number determined with laminar flame is defined for stationary flow conditions. However, it is interesting to understand in which extend so defined Markstein number can be used for the explanation of the turbulent flame front propagation. As abovementioned the real operating conditions are at elevated pressures with a trend of even further increase. In present study the influence of the pressure and turbulent intensity on the effect of the Markstein number in the turbulent flame propagation is experimentally investigated. The dependency of the efficiency of Markstein number from turbulent intensity and pressure is defined.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	LAMINARE FLAMMENAUSBREITUNG	5
2.1	Grundlagen der laminaren Flammenausbreitung	5
2.1.1	Laminare Flamme und Brenngeschwindigkeit.....	5
2.1.2	Einfluss von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Frischgasgemisches auf die laminare Brenngeschwindigkeit	9
2.1.3	Globale Aktivierungsenergie	12
2.1.4	Sphärische laminare Flammenausbreitung	13
2.1.5	Einfluss der Flammenfrontstreckung auf die laminare Brenngeschwindigkeit, Markstein Zahl	16
2.1.6	Beschreibung physikalischer Vorgänge in der gestreckten Flammenfront.....	20
2.2	Einfluss ungleichmäßig gestreckter Flammenfronten und periodischer Oszillationen auf die Markstein-Zahl	28
2.3	Numerische Berechnung der laminaren Brenngeschwindigkeit.....	32
2.3.1	Beschreibung des Simulationswerkzeuges	32
3	TURBULENTE FLAMMENAUSBREITUNG	35
3.1	Grundlagen der turbulenten Flammenausbreitung.....	35
3.1.1	Allgemeine Theorie turbulenter Strömung	35
3.1.2	Interaktion zwischen Turbulenz und Flammenfront - Borghi Diagramm.....	39
3.1.3	Turbulente Brenngeschwindigkeit	44
3.1.4	Streckung und Krümmung turbulenter Flammenfronten	46
3.1.5	Turbulente sphärische Flammenfrontausbreitung.....	56
3.2	Effizienzparameter und turbulenter Stokes-Parameter zur Quantifizierung des Markstein-Zahl-Effekts.....	56
3.2.1	Effizienzparameter zur Quantifizierung des Einflusses der Markstein Zahl	56
3.2.2	Turbulenter Stokes-Parameter	58
4	EXPERIMENTELLER VERSUCHSAUFBAU UND MESSTECHNIK.....	61
4.1	Versuchsanlage	61
4.2	Erweiterung der Anlage zur Untersuchung von flüssigen Brennstoffen	63
4.2.1	Heizsystem	64
4.2.2	System zur Einspritzung der flüssigen Brennstoffe	65
4.2.3	System der Turbulenzgenerierung.....	68

4.3 Messung der dynamischen Druckänderung zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit.....	72
4.4 Lasermesstechnik	75
4.4.1 Messung der Turbulenzeigenschaften im Explosionsbehälter	77
4.4.2 Mie-Streuung-Laser-Messmethode zur Aufnahme der Flammenfrontausbreitung	81
4.4.3 Bestimmung der Flammenfrontfaltung der turbulenten Flamme	87
5 UNTERSUCHTE BRENNSTOFFE.....	89
5.1 Charakterisierung der in Kerosin beinhalteten Kohlenwasserstoffe	89
5.2 Kerosin Jet A-1	92
5.3 GTL (Gas-To-Liquid) und diverse auf GTL basierende Brennstoffgemische	96
5.4 Diffusionskoeffizienten angewandter Brennstoffe.....	100
6 DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE	101
6.1 Laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein Zahl.....	101
6.1.1 Validierung der Messmethode	102
6.1.2 Laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl von Kerosin Jet A-1	103
6.1.3 Gemessene Druckexponenten von Kerosin/Luft-Gemischen und ihre Folgen auf die turbulente Brenngeschwindigkeit.....	113
6.1.4 Vergleich der verbrennungstechnischen Eigenschaften von Kerosin Jet A-1 und alternativen flüssigen GTL-basierten Kraftstoffen.....	116
6.2 Charakterisierung des Strömungsfeldes in der Brennkammer mithilfe der PIV- Messmethode.....	122
6.2.1 Validierung der Messmethode	123
6.2.2 Einfluss von Drehzahl der Turbulenzerzeuger und Druck auf wichtige turbulente Parameter, RMS-Schwankungsgeschwindigkeit und integrales Längenmaß.....	125
6.3 Turbulente Brenngeschwindigkeit.....	128
6.3.1 Validierung der Messmethode	128
6.3.2 Turbulente Brenngeschwindigkeit, Markstein-Zahl-Effekt bei turbulenter Flammenausbreitung	130
6.3.3 Druckeinfluss auf den Markstein-Zahl-Effekt bei turbulenter Flammenausbreitung	135
6.3.4 Einfluss der Markstein-Zahl auf die lokale laminare Brenngeschwindigkeit der Flamelets.....	140
6.3.5 Effizienzparameter zur Quantifizierung des Markstein-Zahl-Effektes auf die lokale laminare Brenngeschwindigkeit der Flamelets	143

7 ZUSAMMENFASSUNG.....	149
LITERATURVERZEICHNIS	155
ANHANG	167

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
A, B, C	Konstante	-
A	die Oberfläche der Flammenfront	m^2
A_c	Querschnittfläche des Stromrohres, das die Flamme umfasst	m^2
A_v	exponentieller Vorfaktor	-
A_L	laminare Flammenfrontoberfläche	m^2
A_T	turbulente Flammenfrontoberfläche	m^2
A_{2D}	Flächengröße des Abgasbereiches in der Laserlichtebene	m^2
c_{kin}	kinetische Konstante	-
c_p	Wärmekapazität	J/kgK
c_{pk}	spezifische Wärmekapazität der k-ten Spezies	J/kgK
d_0	Durchmesser der Einspritzdüse der Brennkammer	m
Da	Damköhler-Zahl	-
D_{AB}	Diffusionskoeffizient für Zweistoffsystem	m^2/s
D_i	Funktion für die Berechnung der Kreuzkorrelation	-
D_{O_2}	Diffusionskoeffizient des im Index angegebenen gasförmigen Moleküls in Stickstoff bei Normalbedingungen	m^2/s
D_{BS}	Diffusionskoeffizient von Brennstoff in Stickstoff	m^2/s
D_t	turbulente Diffusivität	m^2/s
$D_{über}$	Diffusionskoeffizient der überschüssigen Komponente	m^2/s
D_{def}	Diffusionskoeffizient der unterschüssigen Komponente	m^2/s
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
f	Frequenz	$Hz, 1/s$
h_k	spezifische Enthalpie der k -ten Spezies	J/kg
h_0	spezifische Enthalpie	J/kg
I	Effizienzparameter der Markstein-Zahl	-

k	Wellenzahl	-
k	turbulente kinetische Energie	m^2/s^2
K	massenbezogene Transferrate kinetischer Energie	m^2/s^3
K	Streckungsrate	$1/s$
K_0	Mittlere Flammenfrontstreckung	$1/s$
K_c	Krümmungsanteil der Streckung	$1/s$
K_s	Streckung durch Diskontinuität der Gasströmung	$1/s$
Ka	Karlovitz-Zahl	-
Ka_{quench}	Karlovitz-Zahl, bei der die Flamme verlöscht	-
Ka_{turb}	turbulente Karlovitz-Zahl	-
l	Längenmaß eines beliebigen Wirbels der Turbulenzkaskade	m
l_L	Umfang der laminaren Flammenfront in Laserlichtebene	$m, Pixel$
l_T	Umfang der turbulenten Flammenfront in Laserlichtebene	$m, Pixel$
L	Markstein-Länge	m
L	Länge allgemein	m
Le	Lewis-Zahl	-
Le_{krit}	kritische Lewis-Zahl	-
L_t	turbulentes Makrolängenmaß	m
\dot{M}	Massendurchsatz	Kg/s
Ma	Markstein-Zahl	-
M_u	Masse der unverbrannten Gase	kg
M_{u0}	Masse der unverbrannten Gase vor der Zündung	kg
n	Stoffmenge	mol
n	Reaktionsordnung	-
\vec{n}	Normaleneinheitsvektor	-
N	Anzahl der gemessenen Geschwindigkeiten	-
m	Exponent für die Skalierung von 2D auf 3D	-
p	Druck	Pa
p_E	Druck am Ende der Verbrennung von einem adiabaten isochoren System	Pa
p_0	Anfangsdruck	Pa
p_s	Sättigungsdruck	Pa

r	Radius der Flammenfront	m
Δr	Änderung der Flammenfrontradius in der Zeit Δt	m
$R_{\ddot{a}q}$	äquivalente Radius des Hohlvolumens des Behälters	m
\mathfrak{R}	universelle Gaskonstante	$J/Kmol$
Re	Reynold-Zahl	-
Re_t	Reynold-Zahl der turbulenten Makrowirbel	-
Re_η	Reynold-Zahl der Kolmogorov-Wirbel	-
R_i	Kreuzkorrelationskoeffizient gebildet mit der Geschwindigkeitskomponente in i -Richtung	-
R_1, R_2	die Radien von zwei Hauptkrümmungen der Flammenfrontoberfläche	m
s	Streckung	$1/s$
S	Brenngeschwindigkeit	m/s
S_{tn}	Verhältnis der normierten turbulenten Brenngeschwindigkeit zwei unterschiedlicher Randbedingungen	-
S_{FF}	Geschwindigkeit der Flammenfront	m/s
S_L	laminare Brenngeschwindigkeit	m/s
$S_{L,0}$	laminare Brenngeschwindigkeit der planaren Flammenfront	m/s
S_T	turbulente Brenngeschwindigkeit	m/s
\bar{S}_L	die mittlere laminare Brenngeschwindigkeit der Flamelets	m/s
t	Zeit	s
Δt	Zeitschritt	s
t_{umd}	Zeitraum für die vollständige Umdrehung eines Wirbels	s
t_{ver}	Zeitraum für die vollständige Verbrennung eines Wirbels	s
T	Zeitspanne	s
T	Temperatur	K
T_s	Sättigungstemperatur	K
T_u	Temperatur der Edukte	K
T_v	Temperatur des Abgases (Verbrennungstemperatur)	K
T_z	Zündtemperatur	K
u	Geschwindigkeit	m/s
u_g	Gasgeschwindigkeit der expandierenden Gases	m/s
u_i	Geschwindigkeitskomponente in Raumrichtung i	m/s

u_l	Drehgeschwindigkeit eines beliebigen Wirbel der Turbulenzkaskade	m/s
u_0	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
\bar{u}	zeitlich gemittelter Wert der Geschwindigkeit u	m/s
\tilde{u}	momentaner Schwankungswert der Geschwindigkeit u	m/s
u'	mittlerer Schwankungswert („Root-Mean-Square“) der Geschwindigkeit u ; charakteristische Drehgeschwindigkeit/Schwankungsgeschwindigkeit der turbulenten Makrowirbel	m/s
u_η'	Charakteristische Drehgeschwindigkeit/Schwankungsgeschwindigkeit der Kolmogorov-Wirbel	m/s
V	Volumen	m^3
V_{alt}	Volumen des Abgases	m^3
V_k	Diffusionsgeschwindigkeit der k -ten Spezies	m/s
V_{neu}	Volumen des Frischgases, das in Zeit Δt verbrannt wird	m^3
\bar{W}	mittlere molekulare Masse des Gemisches	kg/mol
W_k	molekulare Masse der k -ten Spezies	kg/mol
x	räumliche Koordinate	m
y	Druckexponent der laminaren Brenngeschwindigkeit	-
Y_k	Massenbruch der Spezies k	kg/kg
Z	Kompressibilitätsfaktor	-
Δx	Auslenkung der Flammenfront	m

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
β	Zeldovich-Zahl	-
δ	Dicke der gesamten Flammenfront	m
δ_{RZ}	Dicke der Reaktionszone	m
δ_{VZ}	Dicke der Vorwärmzone	m
ε	Verhältnis von Flammenfrontdicke zu Krümmungsradius	-
ε	Dissipationsrate turbulenter kinetischer Energie	m^2/s^3
ξ	Richtung tangential zur Flammenfront	-
η	Richtung orthogonal zur Flammenfront	-

η	Längenmaß der Kolmogorov-Wirbel	m
η_S	Stokes-Parameter	-
η_{turb}	turbulente Stokes-Parameter	-
ρ_u	Dichte der Edukte	Kg/m^3
ρ_v	Dichte der Verbrennungsprodukte	Kg/m^3
λ	Luftzahl	-
λ_T	Taylor Längenmaß	m
λ_w	Wärmeleitung bei T_z	W/mK
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
σ	thermischer Expansionsfaktor	-
σ_i	Dichteverhältnis zwischen Ab- und Frischgas	-
σ_R	Wachstumsrate der Instabilitäten	m/s
Σ	Größe eines Oberflächenelements	m^2
τ_c	Zeitmaß der Wärmefreisetzung der laminaren Flamme	s
τ_l	charakteristischer Zeitmaß eines Wirbels der Größe l	s
τ_{Lt}	charakteristischer Zeitmaß der Makrowirbel	s
τ_{Str}	Zeitmaß der Strömung	s
τ_η	charakteristischer Zeitmaß der Kolmogorov-Wirbel	s
ϑ	Geschwindigkeit der Kolmogorov-Wirbel	m/s
ω	Winkelgeschwindigkeit	$1/s$
$\dot{\omega}$	massenbezogene Reaktionsrate	Kg/m^3s
$\dot{\omega}_k$	molekulare Produktionsrate durch chemische Reaktion der k -ten Spezies pro Volumen	mol/m^3s
Ω_0, Ω_1	Koeffizienten für die Berechnung der Wachstumsrate σ_R	-

1

1 Einleitung

Etwa 90% der aktuell existierenden Energieumwandlungsverfahren, unabhängig davon, ob es sich bei der Endenergie um elektrische, thermische oder mechanische Energie handelt, wird durch Verbrennungsprozesse realisiert [War06]. Dies hat zur Folge, dass der steigende Energiebedarf mit einer Zunahme der Verbrennungseinrichtungen einhergeht. Den drastischen Anstieg der Verbrennungssysteme kann man am Beispiel des Luftverkehrs verdeutlichen. Im Jahr 2011 waren ungefähr 16000 Flugzeuge in Betrieb. Bis zum Jahr 2028 soll sich die Anzahl gemäß aktueller Wachstumsrate verdoppeln [Bla11]. Die Konsequenz aus dem steigenden Energiebedarf ist die Reduzierung der limitierten Ressourcen an fossilen Brennstoffen. Darüber hinaus führt die Erhöhung der Anzahl der verschiedenen Verbrennungssysteme zur Erhöhung der Stoffmenge der emittierten Schadstoffe bzw. zu einem größeren ökologischen Fußabdruck.

Diesem Trend kann man durch Forschungsarbeiten im Bereich der Schwerpunkte

- Schonung der existierenden Ressourcen durch die Entwicklung neuer alternativer Brennstoffherstellungsverfahren unter Verwendung von regenerativen Energien, um die Nachhaltigkeit der Energieversorgung zu gewährleisten,
- Erhöhung des Wirkungsgrades der existierenden Energieumwandlungsverfahren bzw. Entwicklung neuer Verbrennungskonzepte, die den Brennstoff effizienter nutzen,

begegnen.

Die Entwicklung neuer alternativer Brennstoffherstellungsverfahren¹ ist für die Nachhaltigkeit der Energieversorgung von besonderer Bedeutung. Ein Vorteil in Anwendung der alternativen Brennstoffe ist die schwefelfreie Herstellung und damit die gleichzeitige Umweltschonung. Bevor ein neuer Brennstoff in der Praxis angewendet werden kann, müssen seine Eigenschaften zahlreiche Voraussetzungen wie hohe Energiedichte, rapide Verdampfung, gute Zerstäubung, gute verbrennungstechnische Leistungsmerkmale, gute thermische und chemische Stabilität usw. erfüllen [Lef83, Gar90, Arm97]. Demzufolge müssen viele Eigenschaften des Brennstoffes innerhalb vorgeschriebener Grenzwerte bleiben. In Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Gemisches auf die verbrennungstechnischen Eigenschaften, laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl, von konventionellem Brennstoff Kerosin Jet A-1 experimentell bestimmt. Die Vorhersagbarkeit der Brenngeschwindigkeit für verschiedene Randbedingungen durch die Anwendung existierender Mechanismen wird ebenso untersucht. Des Weiteren wird das Potenzial Kerosin mit einem alternativen GTL-(Gas-To-Liquid)-Brennstoff zu ersetzen beurteilt. Dafür werden grundlegende verbrennungstechnische Parameter des alternativen Kraftstoffs, wie im Fall des Kerosins, bestimmt. Da der GTL-Brennstoff nicht rein sondern erst gemischt mit Aromaten und Zykloalkanen eingesetzt wird, wird hier der Einfluss dieser zusätzlichen Komponenten auf den Verbrennungsprozess ebenfalls untersucht.

Die Erhöhung der Prozesswirkungsgrade, die auch für eine nachhaltige Energieversorgung von großer Bedeutung ist, erfolgt in den meisten Energieumwandlungsverfahren durch die Erhöhung des Prozessdruckes und der Prozesstemperatur. Die Realisierung solcher neuen Konzepte erfordert die experimentelle Bestimmung der wichtigen verbrennungstechnischen Kennwerte für die neu einzustellenden thermodynamischen Bedingungen. Der wichtigste verbrennungstechnische Kennwert für die Auslegung eines neuen Verbrennungskonzeptes ist die turbulente Brenngeschwindigkeit. Diese hängt von der laminaren Flammengeschwindigkeit und vom Einfluss der Turbulenz auf die laminare Flammengeschwindigkeit ab. Der Einfluss der Turbulenz auf die laminare Flammengeschwindigkeit erfolgt unter anderem über die Streckung der

¹ im folgenden Text werden die Brennstoffe, die mit alternativen Verfahren hergestellt werden, als „alternative Brennstoffe“ bezeichnet

Flammenfront. Auf Grund der Streckung kann es zur Abweichung von dem zu erwartenden Brennverhalten kommen [Wei08]. Der Einfluss der Streckung auf die Flammenfront kann unter einfachen laminaren Strömungsbedingungen untersucht und durch die dimensionslose Markstein-Zahl Ma parametrisiert werden. Es ist jedoch von Interesse zu verstehen inwiefern die so bestimmte Markstein-Zahl für die Beschreibung turbulenter Flammenfrontausbreitung eingesetzt werden kann. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss des Druckes und der Turbulenzintensität auf die Markstein-Zahl bei Flammenausbreitung unter turbulenten Strömungsbedingungen. Als Brennstoffe dienen Wasserstoff/Luft- und Propan/Luft-Gemische unterschiedlicher Markstein-Zahlen.

Als Modellflamme für die Untersuchung sowohl laminarer als auch turbulenter Verbrennung wird eine sich sphärisch ausbreitende Flamme verwendet. Dafür kommt ein Explosionsbehälter zum Einsatz, der mit Ventilatoren zur Erzeugung der Turbulenz ausgerüstet ist. Der Explosionsbehälter kann mit unterschiedlichen Brennstoff/Luft-Gemischen betrieben werden, wobei sowohl die Zusammensetzung des Gemisches als auch die thermodynamischen Randbedingungen variiert werden können. Des Weiteren lässt sich die turbulente Intensität durch die Drehzahlregelung der Ventilatoren präzise steuern.

Inhaltlich ist die vorliegende Dissertation wie folgt aufgebaut. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der laminaren Brenngeschwindigkeit mit dem Fokus auf instationäre sphärische Flammenausbreitung dargestellt. Dazu wird der Effekt der Streckung auf die laminare Flamme verdeutlicht. Kapitel 3 beschäftigt sich mit den Grundlagen der turbulenten Flammenausbreitung. Die Bestimmung der Streckung einer turbulenten Flamme lokal und auch für die gesamte Flammenfront wird zudem erläutert. In beiden Kapiteln wird der aktuelle Wissensstand durch eine Literaturstudie diskutiert. Die Erweiterung der eingesetzten experimentellen Vorrichtung, die Untersuchungen unter überatmosphärischen Bedingungen ermöglicht, wird in Kapitel 4 erläutert. Außerdem werden der Versuchsaufbau und die Messmethoden mit ergänzenden Ausführungen zur Auswertung der Messdaten vorgestellt. In Kapitel 5 wird ein Überblick über grundlegende Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe gegeben. Die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6.

2

2 Laminare Flammenausbreitung

2.1 Grundlage der laminaren Flammenausbreitung

In der Mehrzahl der Verbrennungsanwendungen in der Praxis werden aufgrund der höheren Umsatzgeschwindigkeit turbulente Flammen verwendet. Ein besseres Verständnis der Vorgänge, die in der turbulenten Verbrennung stattfinden, ist unabdingbare Voraussetzung für die Erhöhung des Wirkungsgrades von Brennern sowie für eine Reduzierung der Schadstoffe. Turbulente Flammen sind jedoch komplexer als laminare Flammen, da die Flammenfront der instationären turbulenten Scherung ausgesetzt ist. Da unter bestimmten Bedingungen die turbulenten Flammen als Ensemble laminarer Flammen betrachtet werden können, ist es diesbezüglich sinnvoll, die physikalischen Phänomene, die eine turbulente Verbrennung beeinflussen, zuerst an laminaren Flammen zu untersuchen. Des Weiteren lässt sich bei laminaren Flammen der Einfluss der Parameter wie Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Frischgasgemisches einfacher beurteilen.

2.1.1 Laminare Flamme und Brenngeschwindigkeit

Die Flamme mit einer glatten ungestörten Flammenfrontoberfläche wird laminar genannt. Laminar beschreibt dabei den Typ der Strömung der Edukte. Im Fall einer laminaren Flamme strömen die Edukte laminar auf die Flammenfront zu. Die Geschwindigkeit, mit der sich eine Flammenfront in einem ruhenden brennbaren Gemisch ausbreitet, bezeichnet man als laminare Brenngeschwindigkeit [Gla08]. Weiterhin können, abhängig von der relativen Bewegung der Flamme, stationäre und instationäre laminare Flammen unterschieden werden. Im stationären Fall bewegt sich die Flammenfront nicht. Dies ist nur möglich, wenn die Strömungsgeschwindigkeit der Edukte gleich und entgegengesetzt der Brenngeschwindigkeit ist. Da sich in diesem Fall die Geschwindigkeiten gegenseitig

aufheben, bewegt sich die Flammenfront nicht. Falls dies nicht erfüllt ist, spricht man von instationären Flammen. Da eine laminare Flamme eine ungestörte Oberfläche aufweist, kann hier zur Vereinfachung zunächst eine eindimensionale Flamme betrachtet werden. Die prinzipielle Struktur einer stationären laminaren eindimensionalen adiabaten Flamme ist in **Abb. 2.1** dargestellt. Da die Verbrennung eine exotherme Reaktion ist, erhöht sich innerhalb der Flammenfront die Temperatur von der Temperatur der Edukte auf die der Produkte der Verbrennung. Gleichzeitig mit der Temperaturänderung sinkt die Dichte der Edukte auf die der Verbrennungsprodukte. Die Oxidation von Brennstoff findet nicht in der gesamten Flammenfront sondern erst ab einer bestimmten Temperatur statt. Diese Temperatur wird Zündtemperatur genannt und unterteilt die Flammenfront in zwei Zonen: Vorwärmzone und Reaktionszone. In der Vorwärmzone werden die Edukte durch Transport von Wärme aus der Reaktionszone auf die Zündtemperatur erhitzt. Gleichzeitig findet ein Transport der Edukte aus der Vorwärmzone in die Reaktionszone statt. Da sich die Diffusionskoeffizienten und damit auch Diffusionsgeschwindigkeiten von Brennstoff und Sauerstoff in der Regel unterscheiden, sind die Konzentrationsverhältnisse der Reaktanden entlang der Koordinate senkrecht zur Flammenfront unterschiedlich. Zusätzlich findet eine molekulare Diffusion von Radikalen aus der Reaktionszone, die auf Grund der Radikalenbildung eine hohe Dichte an Radikalen aufweist, in die Richtung der Vorwärmzone statt, wo sie auf die Reaktionspartner auftreffen und durch Aufrechterhaltung der radikalischen Kettenreaktion verbraucht werden. Oxidation von Brennstoff findet, wie erwähnt, vorwiegend in der Reaktionszone statt, wo die Temperatur auf die adiabate Flammentemperatur steigt.

Die laminare Brenngeschwindigkeit ist eine Funktion der Temperatur, des Druckes und der Gaszusammensetzung. Um den Einfluss dieser Parameter zu beschreiben, wird hier die sogenannte thermische Theorie [Mal83] eingeführt. In dieser Theorie werden alle Effekte innerhalb der Flammenfront außer dem Wärmetransport vernachlässigt. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Verbrennung mit Luft als Oxidationsmittel mehr als 70% des Mediums weitestgehend als chemisch inert betrachtet werden kann, ist diese Vereinfachung gerechtfertigt und es können daher trotz dieser Vereinfachung die fundamentalen Abhängigkeiten der Flammenfrontausbreitung verstanden werden [Gla08]. Der Mechanismus, der die Geschwindigkeit der Flammenfront steuert, ist der Transport von Wärme aus der

Reaktionszone in die Vorwärmzone. Diese Wärmemenge reicht gerade aus, um das mit der Geschwindigkeit u_0 in die Vorwärmzone strömende unverbrannte Frischgas von der Temperatur T_u auf die Zündtemperatur T_z zu erwärmen. In der anschließenden Reaktionszone wird das Gemisch zu den Verbrennungsprodukten umgesetzt, welche dabei auf die theoretische Verbrennungstemperatur T_v erhitzt werden.

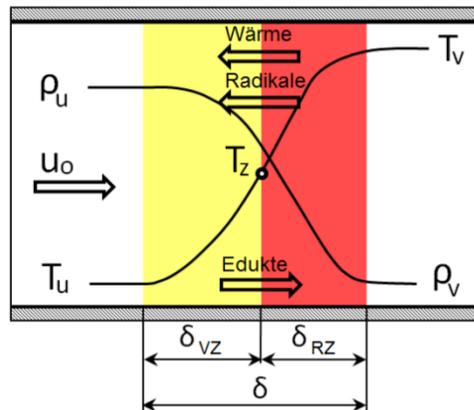


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer planaren laminaren Flammenfront

Mit diesem Ansatz kann nach einer Linearisierung des Temperaturverlaufes in der Flammenfront folgende Bilanz aufgestellt werden [Gla08]:

$$u_0 \rho_u c_p (T_z - T_u) A = \lambda_w \frac{(T_v - T_z)}{\delta_{RZ}} A \quad (2.1)$$

wobei ρ_u die Dichte der Edukte, c_p die gemittelte spezifische Wärmekapazität über den Temperaturbereich von T_u bis T_z , λ_w die Wärmeleitfähigkeit des Gemisches, δ_{RZ} die Dicke der Reaktionszone und A die Oberfläche der Flammenfront sind. Wie bereits erläutert, entspricht im Fall einer stationären Flamme die zuströmende Frischgasgeschwindigkeit u_0 der Brenngeschwindigkeit $S_{L,0}$. Weiterhin erhält man durch eine Umformung der Gleichung (2.1) folgenden Ausdruck für die laminare Brenngeschwindigkeit [Gla08]:

$$S_{L,0} = \frac{\lambda_w (T_v - T_z)}{\rho_u c_p (T_z - T_u) \delta_{RZ}} \quad (2.2)$$

Die unbekannte Dicke der Reaktionszone kann man folgendermaßen mit der Brenngeschwindigkeit verknüpfen:

$$\rho_u S_{L,0} = \dot{\omega} \delta_{RZ} \quad (2.3)$$

wobei $\dot{\omega}$ die massenbezogene Reaktionsrate ist. Des Weiteren kann die Temperaturleitfähigkeit definiert werden als:

$$a = \frac{\lambda_w}{\rho_u c_p}. \quad (2.4)$$

Setzt man nun die Gleichungen (2.3) und (2.4) in Gleichung (2.2) ein, erhält man für die laminare Brenngeschwindigkeit $S_{L,0}$ einen Ausdruck, mit dem die Änderung der Brenngeschwindigkeit durch die Variation des Druckes und der Temperatur bestimmt werden kann:

$$S_{L,0} = \left(\frac{(T_v - T_z) a \dot{\omega}}{(T_z - T_u) \rho_u} \right)^{\frac{1}{2}} \sim \left(a \frac{\dot{\omega}}{\rho_u} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.5)$$

Weiterhin kann man ein Zeitmaß einführen, welches als Zeitmaß der Wärmefreisetzung bezeichnet werden kann:

$$\tau_c = \frac{\rho_u}{\dot{\omega}}. \quad (2.6)$$

Nach dem Einsetzen der Gleichung (2.6) in Gleichung (2.5) erhält man die in der Literatur [Wes81, Sch95, Wei08] verwendete Beziehung:

$$S_{L,0} \sim \left(\frac{a}{\tau_c} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ bzw. } S_{L,0} = c_{kin} \left(\frac{a}{\tau_c} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.7)$$

Geht man davon aus, dass die Dicke der einzelnen Flammenzonen proportional zu der gesamten Dicke ist, lässt sich folgendes schreiben:

$$\delta \sim \delta_{RZ} \sim \delta_{VZ} \sim \frac{a}{S_{L,0}} \quad (2.8)$$

wobei δ die gesamte Dicke der Flammenfront ist. δ_{RZ} und δ_{VZ} sind die Dicken der Reaktions- bzw. Vorwärmzone.

Die kinetische Konstante c_{kin} kann mit detaillierten Berechnungen der vorgemischten Flamme bestimmt werden [Bru03, Sch95]. Diese Rechnungen zeigen, dass sich die Konstante für verschiedene Brennstoff/Luft-Gemische ändert, wobei diese annähernd unabhängig von der Zusammensetzung ist ($c_{kin} \approx 1,2$ für CH_4 ; $c_{kin} \approx 1,3$ für C_2H_6 ; $c_{kin} \approx 2,4$ für H_2).

2.1.2 Einfluss von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Frischgasgemisches auf die laminare Brenngeschwindigkeit

Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit

Aus der Gleichung (2.5) folgt die Proportionalität:

$$S_{L,0} \sim \left(\frac{\lambda \dot{\omega}}{\rho_u^2 c_p} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.9)$$

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsrate $\dot{\omega}$ kann allgemein mit der Reaktionsordnung n beschrieben werden:

$$\dot{\omega} \sim p^n. \quad (2.10)$$

Außerdem gilt die Proportionalität

$$\rho \sim p. \quad (2.11)$$

Mit der Annahme, dass die Druckabhängigkeit der Wärmekapazität c_p und der Wärmeleitfähigkeit λ_w vernachlässigt werden kann, folgt aus (2.9) die Druckabhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit:

$$S_{L,0} \sim (p^{n-2})^{\frac{1}{2}}. \quad (2.12)$$

Für die Reaktion erster Ordnung kann die Abhängigkeit folgendermaßen beschrieben werden:

$$S_{L,0} \sim \frac{1}{\sqrt{p}} = p^{-0,5}. \quad (2.13)$$

Aus der Gleichung (2.13) ist ersichtlich, dass durch eine Erhöhung des Druckes die Brenngeschwindigkeit vermindert wird. Dies wurde schon bei vielen Brennstoffen experimentell beobachtet [And72, Brad98, Hji86, Brad09, Far10, Gu10]. Wie in [And72] gezeigt, stimmt die Gleichung (2.13) für Methan/Luft-Gemische. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Dekan oder Molekülen, die in Kerosin Jet A-1 vorhanden sind, wird der Exponent kleiner, bleibt jedoch negativ. Diesbezüglich ändert sich nichts am Verhalten, das durch die Gleichung (2.13) beschrieben wird.

Temperaturabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit

Für den angenommenen Fall der einstufigen Verbrennungsreaktion kann die Reaktionsrate $\dot{\omega}$ mit einem Arrhenius-Ansatz folgendermaßen beschrieben werden [War06]:

$$\dot{\omega} = A_v e^{\left(\frac{-E_a}{\Re T_v}\right)}. \quad (2.14)$$

Dabei sind A_v der exponentielle Vorfaktor, E_a die Aktivierungsenergie, \Re die universelle Gaskonstante und T_v die Verbrennungstemperatur. Nun kann man die Gleichung (2.14) in die Gleichung (2.5) einsetzen, um die Temperaturabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit zu beschreiben. So erhält man den folgenden Ausdruck für die Brenngeschwindigkeit:

$$S_{L,0} \sim \left(\frac{a}{\rho_u} * e^{\left(\frac{-E_a}{\Re T_v}\right)} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.15)$$

Wie aus Gleichung (2.15) ersichtlich, steigt die Brenngeschwindigkeit exponentiell mit der Verbrennungstemperatur an. Diese Geschwindigkeitssteigerung ist jedoch nicht so drastisch, wie man es bei Betrachtung der Gleichung (2.15) erwarten würde. Der Grund dafür liegt in der viel geringeren Erhöhung der Verbrennungstemperatur mit gleichzeitiger Erhöhung der Anfangstemperatur. Dies ist zurückzuführen auf die frei werdende chemische Energie bei der Verbrennung, die diffusiv an das Frischgas übertragen wird [Gla08].

Experimentelle Ergebnisse zeigen jedoch eine potentielle Abhängigkeit der Brenngeschwindigkeit:

$$S_L = S_{L,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha. \quad (2.16)$$

Diese Beziehung ist von Metgalchi [Met80] ermittelt worden und wurde später oft in der Literatur für verschiedene Kohlenwasserstoffe angewendet [Nas89, Bra98, Bra09, Kum11].

Abhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Frischgases (Luftzahl)

Die Luftzahl λ ist ein Maß, welches das Verhältnis von vorliegendem und stöchiometrischem Sauerstoff zum Brennstoffverhältnis darstellt:

$$\lambda = \frac{m_{O_2}/m_{Br}}{(m_{O_2}/m_{Br})_{stoich}}. \quad (2.17)$$

Hier sind λ die Luftzahl, m_{O_2} und m_{Br} die Masse von Luft bzw. von Brennstoff.

Der primäre Effekt der Luftzahl bzw. der Zusammensetzung des Frischgases auf die Brenngeschwindigkeit ist die Folge des Einflusses auf die Flammentemperatur [Tur00]. Danach wird als Vereinfachung der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Frischgases und der adiabaten Flammentemperatur betrachtet. Der Einfluss der Zusammensetzung des Frischgases auf die Verbrennungstemperatur im fetteren ($\lambda < 1$) bzw. im mageren ($\lambda > 1$) Bereich begründet sich auf dem durch Brennstoff- bzw. Luftüberschuss mitgeführten thermischen Ballast. Dieser thermische Ballast führt zu einer niedrigeren Verbrennungstemperatur bzw. niedrigeren Brenngeschwindigkeit.

Bei Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen liegt jedoch die maximale Verbrennungstemperatur nicht bei stöchiometrischer Mischung sondern bei leicht fetten Bedingungen ($\lambda(T_{max}) \approx 0,9 - 0,95$). Der Grund dafür ist die Dissoziation der Produkte und damit verbundene geringere Wärmefreisetzung [Law06]. Da die Dissoziation einen Teil der Verbrennungsreaktion grundlegend umkehrt, nimmt sie Energie auf, anstatt Energie freizusetzen. Im Fall eines leicht fetten Gemisches reduziert sich die Dissoziation aufgrund zusätzlich verfügbaren Kohlenwasserstoffmolekülen [Law06]. Dies führt dazu, dass die freigesetzte Wärme und damit auch die Flammentemperatur steigen. Für $\lambda > \lambda(T_{max})$ nimmt die Brenngeschwindigkeit ab, da sich die Flammentemperatur durch thermischen Ballast in Form von Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff reduziert. Für $\lambda < \lambda(T_{max})$ ist die Reaktion nicht vollständig. Weiterhin liegt unverbrauchter Brennstoff nach der Verbrennungsreaktion vor, was ebenfalls eine Reduzierung der Temperatur und damit auch der Brenngeschwindigkeit bedeutet. **Abb. 2.2** stellt den Einfluss der Zusammensetzung des Frischgases auf die laminare Brenngeschwindigkeit dar. Im Diagramm wurde ein Dekan/Luft-Gemisch bei 473 K und 1 bar als Beispielgemisch verwendet. Diese Daten wurden nicht experimentell, sondern numerisch mit dem Dekan-Mechanismus

(weiter im Text RWTH-Mechanismus), der von Honneta et al. [Hon09] erstellt wurde, bestimmt.

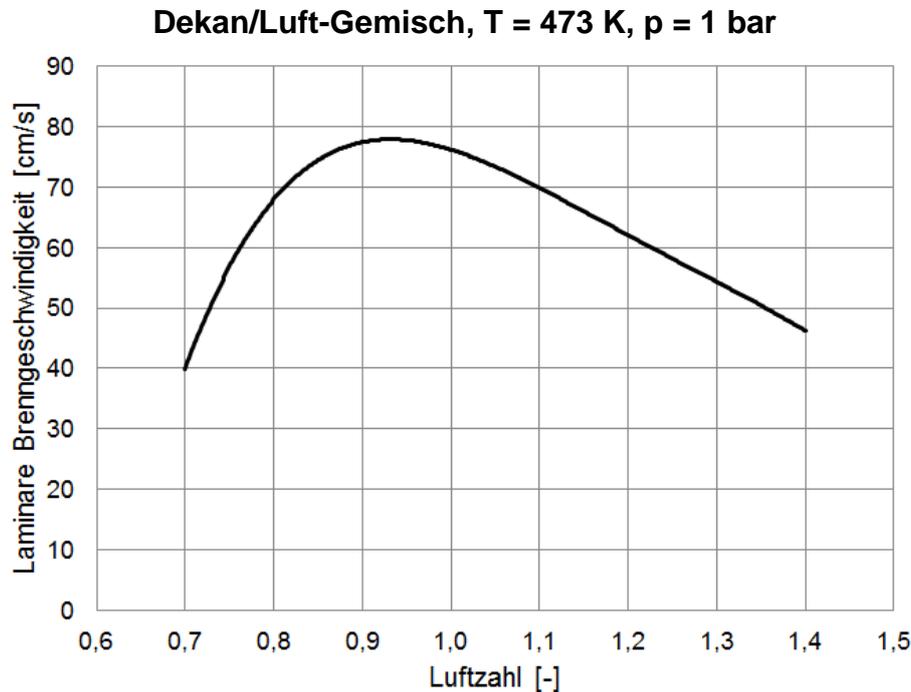


Abb. 2.2: Berechneter Verlauf der Brenngeschwindigkeit $S_{L,0}$ mit dem RWTH-Mechanismus in Abhängigkeit von der Luftzahl λ für das Dekan/Luft-Gemisch bei einer Temperatur von 473 K und einem Druck von 1 bar

2.1.3 Globale Aktivierungsenergie

Um den Einfluss der Temperatur auf die laminare Brenngeschwindigkeit zu erläutern, wurde ein Arrhenius-Ansatz angewendet (siehe Gleichung (2.15)). In dem Ansatz wurde die sogenannte Aktivierungsenergie aufgeführt. Die Aktivierungsenergie stellt per Definition eine Energiebarriere dar, die überwunden werden muss, damit eine Reaktion ablaufen kann. Anders gesagt ist sie die minimale Energie, die notwendig ist, um eine chemische Reaktion zu starten. Um eine globale Aktivierungsenergie definieren zu können, wird die Annahme getroffen, dass die ganze chemische Kinetik nur mit einer globalen Ein-Schritt-Reaktion beschrieben werden kann. Die Reaktionsrate in dieser Gleichung muss eine angemessene mittlere Reaktionsrate aller Reaktionsraten der vernachlässigten Elementarreaktionen der Zwischenprodukte darstellen. Die globale Ein-Schritt-Reaktion ist oft ein komfortabler Weg für die Schätzung des Effektes von vielen Elementarreaktionen, die tatsächlich ablaufen. Da die Aktivierungsenergie praktisch eine Barriere darstellt, ist sie von Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Gemisches nahezu unabhängig [Pet86, Bra98].

In der Arbeit von Westbrook et al. [Wes81] wurde die globale Aktivierungsenergie für mehrere Kohlenwasserstoffe bestimmt. Für Alkane bis zu $C_{10}H_{22}$, mit Ausnahme von Methan, zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie von 125,5 kJ/Mol befriedigende Ergebnisse liefert. Bei Methan liegt der Wert etwas höher. Weiterhin wurde auch die Aktivierungsenergie für andere Kohlenwasserstoffe, wie Aromaten und Alkene, also z.B. C_6H_6 , C_7H_8 , C_2H_4 , C_3H_6 ermittelt. Für diese Brennstoffe gibt der Wert von 125,5kJ/Mol ebenso zufriedenstellende Ergebnisse.

2.1.4 Sphärische laminare Flammenausbreitung

In den vergangenen Jahrzehnten werden viele experimentelle Methoden zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit entwickelt, da eine adiabate planare, laminare Flamme in der Praxis nicht erzeugt werden kann, bei der die Bestimmung der Flammgeschwindigkeit anhand des zugeführten Volumenstroms relativ einfach wäre. Die am häufigsten verwendeten Methoden sind zurzeit die „stagnation flame method“ [Yu86, Kum07], die „heat flux method“ [Bos04, Kno13] und die sogenannte Bombenmethode [And72, Bru03]. In der „stagnation flame method“ wird die Strömung des Gases so geformt, dass eine Ebene mit null Strömungsgeschwindigkeit – „stagnation plane“ existiert, in deren Nähe sich die Flamme stabilisieren kann. So ein Strömungsfeld kann auf verschiedene Weise erreicht werden, wie z.B. indem zwei symmetrisch positionierte Düsen im Gegenstrom angeordnet werden. Als andere Option konnte die Strömung aus der Düse senkrecht auf einen Festkörper in Form einer sog. Staupunktströmung geführt werden. Ein Nachteil dieser Methode ist die Problematik die aus der Notwendigkeit entsteht die Flamme bei überatmosphärischen Drücken zu stabilisieren. Bei der „heat flux method“ ist die vorrangige Idee planare Flamme zu erzeugen. Dabei auftretende Wärmeverluste an die Umgebung werden über gezielte Wärmezufuhr kompensiert. Bei der dritten Methode wird eine sich sphärisch ausbreitende Flamme untersucht. Vorteil dieser Methode ist sowohl die einfache Form der sich ausbildenden Flammen als auch eine einheitliche und gut definierte Flammenstreckung [Bra96, Poi01], die in Kapitel 2.1.5 erläutert wird. Aufgrund dessen hat diese Methode besonders für die Untersuchungen unter überatmosphärischen Drücken viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen [Karp97, Bra98, Marl05, Hu09, Gu10, Wu11].

Wird ein zündfähiges Brennstoff/Luft-Gemisch durch externen Energieeintrag zur Zündung gebracht, so findet nach der Entflammungsphase eine selbstständige laminare Flammenausbreitung statt. Betrachtet man den Fall einer sphärisch expandierenden Flamme (siehe **Abb. 2.3**), kann man die Flammenfrontgeschwindigkeit S_{FF} folgendermaßen definieren:

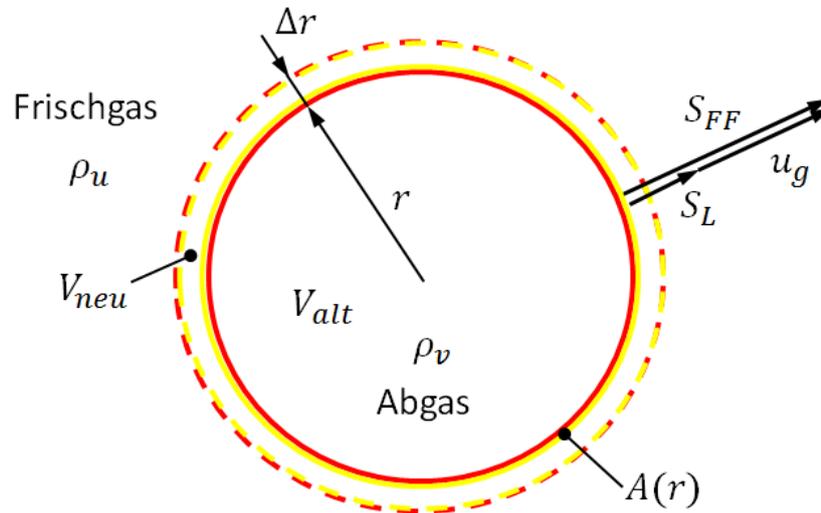


Abb. 2.3: Flammenfrontausbreitung einer sphärisch expandierenden Flamme

$$S_{FF} = \frac{dr}{dt}. \quad (2.18)$$

Die Flammenfrontgeschwindigkeit stellt die Summe aus Brenngeschwindigkeit S_L und Gasgeschwindigkeit u_g des radial einwärts unmittelbar an die Flamme angrenzenden Abgases dar. Die Brenngeschwindigkeit bezieht sich auf die Umwandlungsrate der Edukte zu den Produkten und quantifiziert den Verbrennungsfortschritt der Flamme, wobei die Gasgeschwindigkeit u_g durch die thermische Expansion der Abgase entsteht [Bru03, Wei08]:

$$S_{FF} = S_L + u_g. \quad (2.19)$$

Die Flammenfrontgeschwindigkeit und die Brenngeschwindigkeit lassen sich nun unter Berücksichtigung der Massenbilanz miteinander verknüpfen. Wendet man Kontinuitätsgleichung in integraler Form für die sphärische Flammenausbreitung an, lässt sich schreiben:

$$\int_{V(r)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{A(r)} \rho \cdot u \cdot dA = 0. \quad (2.20)$$

Betrachtet man die Flamme vereinfachend als Diskontinuitätsfläche zwischen Frisch- und Abgas, kann man das betrachtete Volumen auf beide Bereiche verteilen: das sphärische Volumen des Abgases V_{alt} und das Volumen des Frischgases V_{neu} (siehe **Abb.2.3**)

$$\int_{V_{alt}(r)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{V_{neu}(r)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{A(r)} \rho \cdot u \cdot dA = 0. \quad (2.21)$$

Der erste Summand ist gleich null, weil die Dichte innerhalb von V_{alt} konstant bleibt. Der zweite Summand lässt sich wie folgt berechnen:

$$\int_{V_{alt}(r)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = \frac{\rho_v - \rho_u}{\Delta t} \cdot 4\pi r^2 \Delta r = (\rho_v - \rho_u) \cdot 4\pi r^2 \frac{\Delta r}{\Delta t}. \quad (2.22)$$

Dabei sind ρ_u und ρ_v die Dichte der Edukte bzw. der Produkte. $\Delta r/\Delta t$ stellt per Definition die Flammenfrontgeschwindigkeit dar. Daraus resultiert:

$$\int_{V_{alt}(r)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = (\rho_v - \rho_u) \cdot 4\pi r^2 S_{FF}. \quad (2.23)$$

Löst man das Flächenintegral, erhält man

$$\int_{A(r)} \rho \cdot u \cdot dA = \rho_u u_g \cdot 4\pi r^2. \quad (2.24)$$

Aus den Gleichungen (2.21), (2.23) und (2.24) ergibt sich:

$$(\rho_v - \rho_u) \cdot 4\pi r^2 S_{FF} + \rho_u u_g \cdot 4\pi r^2 = 0. \quad (2.25)$$

Vereinfacht man die Gleichung (2.25) folgt:

$$\rho_v S_{FF} - \rho_u (S_{FF} - u_g) = 0. \quad (2.26)$$

Setzt man die Gleichung (2.19) in Gleichung (2.26) ein, bekommt man

$$S_L = \frac{\rho_v}{\rho_u} S_{FF}. \quad (2.27)$$

Die Gleichung (2.27) kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$S_L = \frac{1}{\sigma} S_{FF}. \quad (2.28)$$

Hier stellt $\sigma \left(= \frac{\rho_u}{\rho_v} \right)$ den sogenannten thermischen Expansionsfaktor dar. Da dieser Koeffizient bei Verbrennungsreaktionen einen Wert zwischen vier und sieben aufweist, folgt aus den Gleichungen (2.28) und (2.19), dass die Flammenfrontgeschwindigkeit viel größer als die Brenngeschwindigkeit ist.

2.1.5 Einfluss der Flammenfrontstreckung auf die laminare Brenngeschwindigkeit, Markstein-Zahl

In diesem Kapitel wird die Streckungsrate für den laminaren Fall bzw. für eine sphärische, instationäre laminare Flamme erläutert. Eine tiefere Analyse der Flammenstreckung bzw. eine Ableitung des im Falle turbulenter Strömung gültigen Ausdrucks wird in Kap. 3.1.4 durchgeführt.

Streckungsrate expandierender sphärischer Flammen, Karlovitz-Zahl

Per Definition stellt die Streckungsrate K die Änderungsrate der Größe eines Oberflächenelements Σ der Flammenfront dar [Karl52, Poi01]:

$$K = \frac{1}{\Sigma} \frac{d\Sigma}{dt}. \quad (2.29)$$

Kommt es während der Flammenfrontausbreitung zu einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung der spezifischen Oberfläche, spricht man von positiver bzw. negativer Streckung. Betrachtet man im Folgenden eine sphärisch expandierende Flammenfront, deren Oberfläche sich mit $\Sigma = 4\pi r^2$ berechnen lässt, stellt sich die Gleichung (2.29) in folgender Form dar [Cla85, Law88]:

$$K = \frac{1}{\Sigma} \frac{d\Sigma}{dt} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{d(4 \cdot \pi \cdot r^2)}{dt} = \frac{2}{r} \frac{dr}{dt} \quad (2.30)$$

wobei r den Radius der sphärischen Flammenfront darstellt. Setzt man die Gleichungen (2.18) und (2.19) in die Gleichung (2.30) ein, kann man die Streckung folgendermaßen beschreiben:

$$K = \frac{2}{r} S_L + \frac{2}{r} u_g. \quad (2.31)$$

Die gesamte Streckungsrate setzt sich daher aus zwei Termen zusammen [Can90, Poi01]:

$$K = K_s + K_c. \quad (2.32)$$

Die anteilige Streckungsrate K_s („strain“) wird z.B. durch Strömungsinhomogenitäten auf Grund von Turbulenz oder durch Verformung der Flammenfrontoberfläche auf Grund volumetrischer Ausdehnung durch Wärmefreisetzung verursacht. K_c („curvature“) beschreibt lediglich den Streckungseinfluss durch Krümmung der Flammenfrontoberfläche.

Im Englischen ist die Bezeichnung für die unterschiedlichen Formen der Flammenfrontstreckung eindeutig. Während K_s für „strain“ steht, beschreibt K_c den Krümmungsanteil der Streckung („curvature“). Im Gegensatz dazu ist im Deutschen die Nomenklatur nicht eindeutig. Die Flammenfrontstreckung fasst beide Komponenten (K_s und K_c) zusammen, wird aber auch nur für K_s verwendet. Bei K_c spricht man von Krümmung.

Gemäß Gleichung (2.31) lässt sich der Einfluss der Streckung und der Krümmung separat betrachten. Streckung- und Krümmungseffekt überlagern sich jedoch im Fall einer sphärisch expandierenden Flamme und werden deshalb hier nicht getrennt voneinander untersucht. Dementsprechend wird im Folgenden nur die Streckungsrate K verwendet, um beide Effekte zusammen zu beschreiben.

Weist die Flamme eine gekrümmte Form auf, bedeutet es nicht automatisch, dass die Flamme einem Streckungseffekt unterliegt, da die Streckung und die Krümmung gegeneinander wirken und sich dadurch annullieren können, wie z.B. bei einer sphärisch stationären Flamme [Poi01].

Die Streckungsrate ist eine dimensionsbehaftete Größe der Einheit $1/s$, welche zweckmäßig mit dem Zeitmaß der Wärmefreisetzung τ_c entdimensioniert wird [Lew87]. Dadurch erhält man die dimensionslose Karlovitz-Zahl als Maß für die Streckung.

$$Ka = K \cdot \tau_c. \quad (2.33)$$

Das Zeitmaß der Wärmefreisetzung lässt sich wie folgt berechnen:

$$\tau_c = \frac{\delta}{S_L} = \frac{\nu}{S_L^2}. \quad (2.34)$$

Im Gegensatz zur Gleichung (2.8) wird hier die Flammendicke δ nicht mit der Temperaturleitzahl sondern mit der kinematischen Viskosität ν des Frischgasgemisches berechnet, wie es von Gaydon et al. [Gay70] definiert und dann später oft

in der Literatur verwendet wurde. Damit die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Karlovitz-Zahl mit Werten aus der Literatur verglichen werden kann, werden die Karlovitz-Zahl und das Zeitmaß der Wärmefreisetzung nach den Gln. (2.33), (2.34) bestimmt.

Definition der Markstein-Zahl

In seinen Arbeiten [Mar51, Mar64] hat Markstein die zellularen Strukturen auf der Flammenoberfläche untersucht. Für die Untersuchung verwendete er eine, in einem vertikal zur Erdoberfläche positionierten Rohr, gezündete Flamme, die sich von unten nach oben ausbreitet. Dabei stellte er fest, dass sich die laminare Brenngeschwindigkeit von der einer planaren Flamme unterscheidet und mit dem Zellradius korreliert. Basierend auf seiner Arbeit ist später ein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen der laminaren Brenngeschwindigkeit S_L und der Flammenfrontstreckung K eingeführt worden [Mat82, Cla85]:

$$S_L = S_{L,0} - L \cdot K + O(\varepsilon^2 \cdot S_L). \quad (2.35)$$

L ist eine Proportionalitätskonstante, die die Markstein-Länge genannt wird und hängt von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Gemisches ab. ε ist das Verhältnis zwischen Dicke und Krümmungsradius der Flammenfront. Der nicht lineare Term $O(\varepsilon^2 \cdot S_L)$ kann unter der Annahme $\varepsilon \ll 1$ vernachlässigt werden. Die Gleichung (2.35) kann weiterhin mit der ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeit $S_{L,0}$ entdimensioniert werden:

$$\frac{S_L}{S_{L,0}} = 1 - Ma \cdot Ka. \quad (2.36)$$

In dieser Gleichung stellt die Markstein-Zahl Ma die mit der Flammenfrontdicke entdimensionierte Markstein-Länge L dar.

$$Ma = \frac{L}{\delta} = \frac{L}{\nu/S_L}. \quad (2.37)$$

Der Grund für die Anwendung der kinematischen Viskosität anstelle der Temperaturleitzahl für die Berechnung der Flammendicke wurde bereits bei der Berechnung der Karlovitz-Zahl erläutert.

Die aus der Gleichungen (2.35) bzw. (2.36) ersichtliche lineare Abhängigkeit zwischen der laminare Brenngeschwindigkeit und der Streckungsrate bzw. der

Karlovitz-Zahl, wurde in zahlreichen experimentellen Arbeiten für unterschiedliche Brennstoffe beobachtet [Aun98, Bra98, Marl05, Gu00, Wu11]. Die analytischen Modelle, welche die physikalischen Vorgänge in der Flammenfront näherungsweise beschreiben, zeigen auch qualitativ die Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit von der Streckung [Mat82, Cla85, Pet86, Law88]. Diese Arbeiten haben durch modellhafte Beschreibung der Flammenfront zum Verständnis der physikalischen Vorgänge viel beigetragen. Im Gegensatz zu analytischen Modellen kann mit detaillierten Berechnungen die Abhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von der Streckungsrate korrekt beschrieben werden [Bra96]. Diese Berechnungen können jedoch nur mit großem Rechneraufwand unter Verwendung detaillierter Chemie durchgeführt werden. Dazu müssen die Erhaltungsgleichungen für Masse, Spezies, Impuls und Energie gelöst werden.

Die Mehrzahl der Arbeiten, die sich mit dem Einfluss der Streckung beschäftigen, untersuchen positiv gestreckte laminare Flammen ($K > 1$). Negativ gestreckte Flammen ($K < 1$) werden nur in wenigen Arbeiten untersucht [Bra96, Iba02]. Diese Arbeiten zeigen, dass die lineare Abhängigkeit auch für $K < 1$ gilt.

In **Abb. 2.4** ist die mit Gleichung (2.36) modellierte Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit von der Streckungsrate bzw. Karlovitz-Zahl für $Ma = 0,6$ dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass die lineare Abhängigkeit nur in einem Bereich moderater Streckungsrate gilt, wobei sie für sehr große und sehr kleine Ka nicht das reale Verhalten wiedergibt. Dies liegt daran, dass der Term $O(\varepsilon^2 \cdot S_L)$ in Gleichung (2.36) vernachlässigt wird.

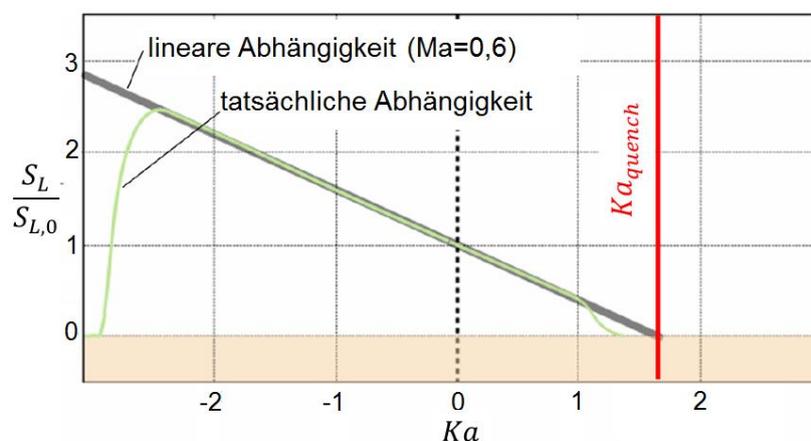


Abb. 2.4: Modellhafte und tatsächliche Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit S_L von der Karlovitz-Zahl Ka [Wei08]

Wird die Streckung der Flamme sehr groß, verlöscht die Flamme unabhängig davon, ob die Streckung positiv oder negativ ist [Bra96]. Mit steigender positiver Streckung wird die laminare Brenngeschwindigkeit aufgrund der Wärmedefokussierung (siehe Kap 2.1.6) kontinuierlich reduziert bis eine Flammenausbreitung nicht mehr möglich ist bzw. die Flamme erlischt. Mit Zunahme der negativen Streckung wird die Brenngeschwindigkeit zunächst aufgrund der Wärmefokussierung (siehe Kap 2.1.6) vergrößert. Erhöht sich die Streckung weiter, entstehen Bedingungen bei denen die Reaktion in dem durch die Strömung aufgeprägten Zeitmaß nicht mehr vollständig ist. Wenn dies passiert, reduziert sich insbesondere die Flammentemperatur deren Einfluss auf die chemische Umsatzrate (s. Gl. (2.14)) dann zum Verlöschen der Flamme führt [Bra96, Poi00].

2.1.6 Beschreibung physikalischer Vorgänge in der gestreckten Flammenfront

Wie bereits in Kap. 2.1.1 erläutert, wird durch den molekularen Transport von Wärme aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone das Frischgas auf Zündtemperatur gebracht. Auf Grund des Verbrauchs von Sauerstoff und Brennstoff in der Reaktionszone entsteht ein Konzentrationsgefälle unmittelbar vor derselben. Dies verursacht einen diffusiven Eintrag von Brennstoff und Sauerstoff in die Reaktionszone. Bei einer gestreckten Flamme werden diese Diffusionsvorgänge beeinflusst. Für die Erklärung des Streckungseinflusses wird hier eine sphärisch expandierende Flamme ($K > 0 \text{ s}^{-1}$) betrachtet. Dabei wird der Einfluss der Streckung auf die Wärme- und Stoffdiffusion von Brennstoff und Sauerstoff getrennt beobachtet.

Wärmedefokussierung

Verglichen mit einer sich planar ausbreitenden Flammenfront vergrößert sich die Oberfläche einer sphärischen Flamme während des Verbrennungsvorgangs aufgrund der Streckung. Übertragen auf die planare Flammenfrontausbreitung entspricht dies einem zusätzlichen Senkenterm durch die Divergenz des Strömungsfeldes. Dieser Prozess wird Wärmedefokussierung genannt und ist in **Abb. 2.5** durch rote Pfeile schematisch dargestellt.

Als Folge dieses erhöhten Wärmeabflusses sinkt die Temperatur in der Flammenfront. Da die Brenngeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist (siehe Gl. (2.15)), führt die Wärmedefokussierung immer zu einer Verringerung der laminaren gestreckten Brenngeschwindigkeit, verglichen mit der einer ungestreckten, planaren Flamme (siehe rote Pfeile **Abb. 2.6**). Dieser Effekt hängt von der Temperaturleitzahl a ab.

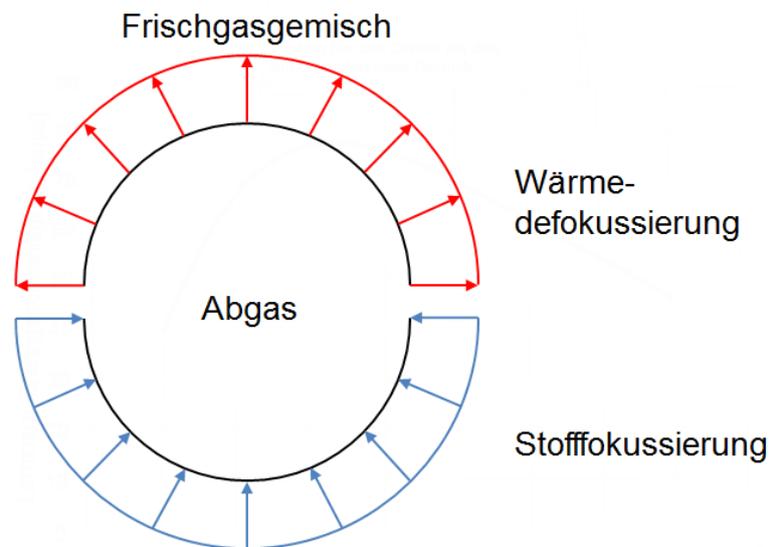


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Wärmedefokussierung und Stofffokussierung bei einer sphärischen Flammenausbreitung

Stofffokussierung

Im Gegensatz zum Wärmetransport bei sich sphärisch ausbreitenden Flammen findet der Transport von Brennstoff und Sauerstoff in Richtung der Reaktionszone von größeren auf kleinere Oberflächen statt. Dies ist Äquivalent einer planaren Flammenausbreitung bei der zusätzlich eine Quelle vom schneller diffundierenden Stoff, Brennstoff oder Sauerstoff, in der Flammenregion existiert. Ursache dafür ist die Divergenz des Strömungsfeldes. Dies ist durch die blauen Pfeile in **Abb. 2.5** schematisch dargestellt und wird Stofffokussierung genannt.

In **Abb. 2.6** ist neben dem Einfluss der Wärmedefokussierung auch der von Stofffokussierung gezeigt. Wie aus dem Diagramm zu sehen ist, kann die Stofffokussierung sowohl zu einer Erhöhung als auch einer Reduzierung der Brenngeschwindigkeit führen. Welcher Fall tatsächlich auftritt, hängt von der Stöchiometrie bzw. von der Luftzahl und vom Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten von Brennstoff D_{BS} und Sauerstoff D_{O_2} ab.

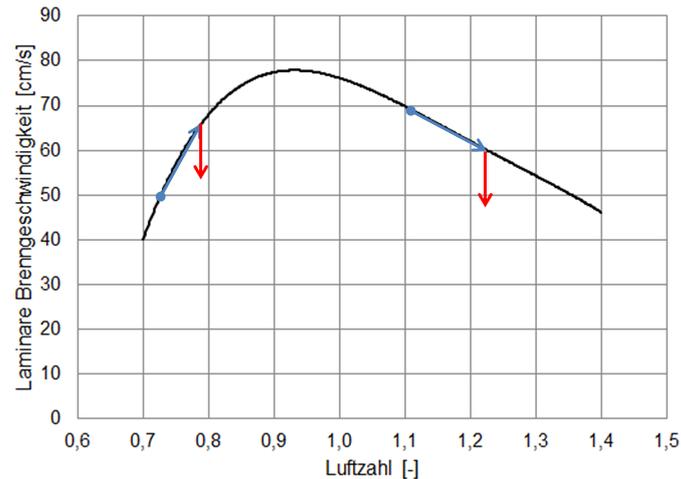


Abb. 2.6: Einfluss von Wärmedefokussierung (rote Pfeile) und Stofffokussierung (blaue Pfeile) auf die laminare Brenngeschwindigkeit für $D_{O_2} > D_{BS}$

Für $D_{O_2} > D_{BS}$ diffundiert der Sauerstoff schneller als der Brennstoff in die Reaktionszone und führt damit zu einer Erhöhung der Luftzahl. Das Geschwindigkeitsmaximum befindet sich für Alkane bei $\lambda \approx 0,95$ (s. **Abb. 2.6**). Für magerere Gemische verursacht die Stofffokussierung eine Verminderung der Brenngeschwindigkeit, da die Zusammensetzung des Gemisches vom Geschwindigkeitsmaximum weg verschoben wird. Im Fall eines fetten Gemisches führt die Stofffokussierung zu einer Vergrößerung der Brenngeschwindigkeit, da die Zusammensetzung in Richtung Geschwindigkeitsmaximum verschoben wird. Für $D_{O_2} < D_{BS}$ geschieht genau das Gegenteil.

Lewis-Zahl und bevorzugte Diffusion

Die Prozesse der Wärmedefokussierung und der Stofffokussierung sind im vorigen Kapitel getrennt voneinander erläutert. Sie beeinflussen jedoch einen Verbrennungsvorgang gleichzeitig. Um eine Aussage zu treffen, wie sich die Geschwindigkeit auf Grund der Streckung ändert, müssen mindestens drei Diffusionskoeffizienten, nämlich die Temperaturleitfähigkeit und die Stoffdiffusionskoeffizienten von Brennstoff und Oxidator, berücksichtigt werden. Aus der Betrachtung der Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten lassen sich zwei Effekte interpretieren [Bec99, Law00]:

- Lewis-Zahl-Effekt oder Effekt der differentiellen Diffusion (im Englischen „non-unity Lewis number effect“ oder „differential diffusion effect“)

$$Le = \frac{a}{D_{def}} \neq 1 \quad (2.38)$$

- Effekt der bevorzugten Diffusion (im Englischen „preferential diffusion effect“)

$$\frac{D_{def}}{D_{über}} \neq 1. \quad (2.39)$$

$D_{über}$ und D_{def} stellen die Diffusionskoeffizienten der im Überschuss und im Defizit liegenden Komponente dar.

Die Lewis-Zahl zeigt, welcher Transportvorgang von Wärme oder Stoff dominant ist. Ist $Le > 1$, dominiert der Wärmetransport, wobei für $Le < 1$ der Stofftransport überwiegt. Für eine positiv gestreckte Flamme ($K > 0 \text{ s}^{-1}$) und $Le > 1$ kommt es wegen der dominanten Wärmedefokussierung immer zu einer Verminderung der Brenngeschwindigkeit.

Bei $Le < 1$ ist, wie schon erwähnt, der Stofftransport dominant. Allerdings müssen hier zwei Fälle unterschieden werden, abhängig von der Luftzahl und dem Effekt der bevorzugten Diffusion. Der Effekt der bevorzugten Diffusion spielt hier eine große Rolle und lässt sich folgendermaßen erklären: Falls die Komponente, die im Defizit vorliegt, auch die ist, die schneller diffundiert, wird die Flammentemperatur und damit auch Brenngeschwindigkeit einer positiv gestreckten Flamme größer. Anders gesagt, auf Grund der Stofffokussierung kommt es zu einer Verschiebung der Luftzahl in Richtung des Geschwindigkeitsmaximums, wodurch der Effekt der Temperaturreduzierung, verursacht durch Wärmedefokussierung, überkompensiert wird.

Obwohl man, wie hier erläutert, von zwei Effekten sprechen kann, wird in der Literatur oft nur vom Lewis-Zahl-Effekt gesprochen. Dabei wird ein kritischer Wert der Lewis-Zahl eingeführt, der eine Grenze zwischen dem Bereich der stabilen und instabilen Flammenfrontausbreitung darstellt. Die Autoren einigen sind jedoch nicht über die Position der Grenze. Interessanterweise wird von mehreren Autoren $Le_{krit} = 1$ angenommen [Lee92, Gu10, Wu11], was eigentlich nicht stimmen kann. Falls dies stimmen würde, würde sich die kritische Lewis-Zahl immer bei $\lambda = 1$ befinden. Der Grund dafür liegt in der Definition der Lewis-Zahl (s. Gl. (2.38)), wo man als Nenner immer den Diffusionskoeffizienten von der im Defizit liegenden Komponente benutzt. In der Literatur sind neben $Le_{krit} = 1$ andere Werte zu finden, z.B. $Le_{krit} = 0,87$ in [Siv83], $Le_{krit} = 0,7$ in [Poi01], $Le_{krit} = 0,85$ in [Bra94]. Die Ursache für die verschiedenen Le_{krit} kann darin liegen, dass nur einer von zwei wichtigen Effekten mit der Lewis-Zahl charakterisiert wird.

Hydrodynamische Instabilität

Neben den im vorigen Abschnitt erläuterten thermisch-diffusiven Effekten existiert ein zusätzlicher Mechanismus, dem eine Flammenfront ausgesetzt ist. Der Effekt wurde von Darrieus [Dar38] und Landau [Lan44], unabhängig voneinander, erstmals theoretisch beschrieben. Sie betrachteten die Flammenfront als eine eindimensionale Unstetigkeit, in der sich die Dichte und damit auch der Impuls sprunghaft ändern. Unter Berücksichtigung der Massenerhaltung muss sich die Geschwindigkeit des Gases auf Grund der Dichteänderung in Richtung des Rauchgases erhöhen. Wegen dieser Impulsänderung erfährt die Flammenfront einen Schub in Richtung des Frischgasgemisches. Je höher der Expansionsfaktor des betrachteten Brennstoff/Luft-Gemisches ist, desto mehr wird die Flammenfront diesem Effekt ausgesetzt. Dieser Effekt wird hydrodynamische Instabilität genannt; er ist jedoch auch unter dem Name Darrieus-Landau-Instabilität in der Literatur zu finden.

In **Abb. 2.7** ist die Wirkung der hydrodynamischen Instabilität auf eine Flammenfront schematisch dargestellt. Betrachten wir hier eine aufgrund der initialen Störungen gewellte Flammenfront. Der Schub, der auf die konvexe Krümmung wirkt, vergrößert sich durch die fokussierten Stromlinien. Im Gegensatz dazu verringert sich der Schub bei konkaver Krümmung aufgrund defokussierter Stromlinien. Die „hydrodynamische Instabilität“, wie der Name besagt, hat immer einen für die Flammenfront destabilisierenden Effekt.

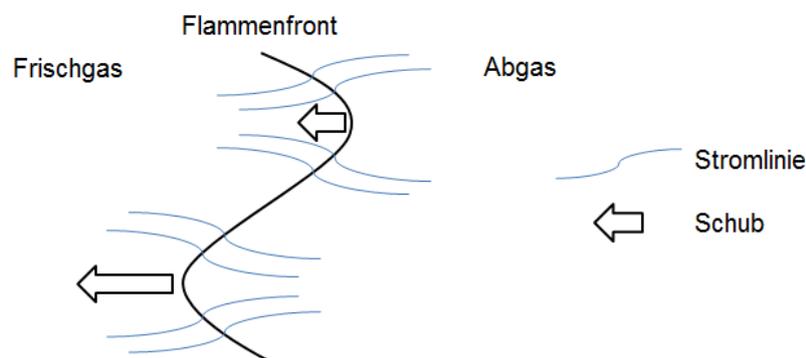


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Wirkung der hydrodynamischen Instabilität auf eine Flammenfront

Markstein-Zahl als Indikator für die Flammenfrontstabilität, Beschreibung des Flammenfrontverhaltens

Unterliegt eine ursprünglich glatte Flammenfront einer Initialstörung, etwa durch Kontakt mit den Zündelektroden, durch lokale Druckschwankungen und Strömungsinhomogenitäten, oder durch an der Behälterwand reflektierte Schallwellen, kann dadurch eine geringfügige wellenförmige Krümmung der Brennoberfläche hervorgerufen werden [Bra94, Lei97] (s. **Abb. 2.8**). Je nachdem wie sich die Brenngeschwindigkeit aufgrund der Streckung ändert, kommt es hier zu einer Glättung der Flammenoberfläche bzw. zur Bildung der zellularen Strukturen.

Ist die Brenngeschwindigkeit einer positiv gestreckten Flamme kleiner als die einer ungestreckten Flamme ($Ma > 0$), siehe Gl.(2.36), wird es an den Stellen, an denen eine, bezogen auf das Frischgemisch, konvexe Krümmung vorliegt, zu einer Verringerung der Brenngeschwindigkeit kommen. Im Gegensatz dazu wird die Geschwindigkeit einer konkaven Flammenfront größer (s. **Abb. 2.8** linke Teilabb.). Dadurch kommt es zu einer Glättung der initialen Störung, d.h. die Flammenfront ist stabil. Liegt jedoch ein Gemisch mit $Ma < 0$ vor, ist die Änderung der Brenngeschwindigkeit entlang der Flammenfront wegen der Streckung umgekehrt. An dieser entstandenen „Flammenspitze“ wird die Brenngeschwindigkeit erhöht, wobei sie an der konkaven Flammenfront sinkt (s. **Abb. 2.8** rechte Teilabb.). Dadurch wächst die initiale Störung, was im Weiteren zum Auftreten von Zellen innerhalb der Flammenfront führt, die Flammenfront ist instabil. Aus dieser Betrachtung der Flammenfrontstabilität ist es ersichtlich, dass es mit Hilfe der Markstein-Zahl möglich

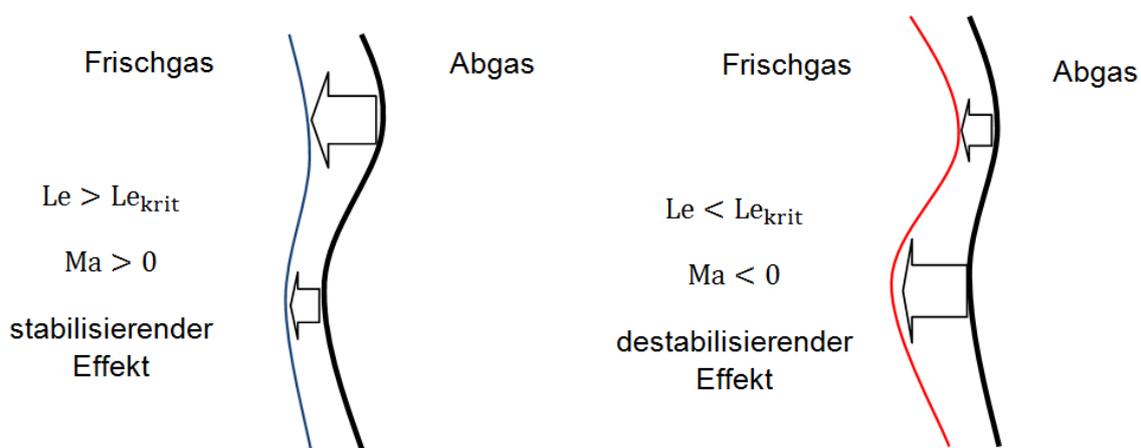


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Entwicklung einer Flammenfront nach einer initialen Störung, die Flammenfront ist stabil (links), die Flammenfront ist instabil (rechts)

ist, das Verhalten der Flamme zu beschreiben. Daher kann man die Markstein-Zahl als Indikator für die Flammenfrontstabilität bezeichnen.

Darrieus [Dar38] und Landau [Lan44] haben sich als erste mit der Analyse der Flammenstabilität beschäftigt. Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, betrachteten sie die Flammenfront als eindimensionale Unstetigkeit, in der sich die Dichte und der Impuls sprunghaft ändern. Diese Annäherung ist vollständig berechtigt, wenn man nur die Störungen, die wesentlich größer als die Flammenfrontdicke sind, betrachtet. Die Wachstumsrate der Instabilitäten wurde von Darrieus und Landau mit folgendem Ausdruck beschrieben:

$$\sigma_R = \Omega_0 S_L k \text{ mit } \Omega_0 = \frac{\sqrt{\sigma_i + \sigma_i^2 - \sigma_i^3} - \sigma_i}{1 + \sigma_i} \quad (2.40)$$

wobei σ_i das Dichteverhältnis zwischen Ab- und Frischgas darstellt und k die Wellenzahl ist. Nach diesem Modell ist die Flammenfront einer exothermen Reaktion ($\sigma_i < 1$) für Störungen aller Wellenlängen instabil, da die Wachstumsrate immer $\sigma_R > 0$ ist. Das Modell berücksichtigt praktisch nur den hydrodynamischen Effekt und ist für die Störungen größerer Wellenlängen anwendbar. Für die Störungen kleiner Wellenlängen spielt jedoch auch der thermo-diffusive Effekt¹ eine signifikante Rolle. Aus diesem Grund wurden mehrere spätere Arbeiten darauf konzentriert, das Modell so weiter zu entwickeln, dass es allgemein einsetzbar ist. Der kombinierte Effekt der hydrodynamischen Instabilität und des thermo-diffusiven Phänomens wurde mit der linearen Analyse beschrieben [Fra82, Pel82]. Die explizite Formulierung ist von Sivashinsky gegeben [Siv83]:

$$\sigma_R = \Omega_0 S_L k - \Omega_1 a k^2 \quad (2.41)$$

mit

$$\Omega_1 = \frac{\sigma_i(1-\sigma_i)^2 - \sigma_i \ln \sigma_i(2\Omega_0 + 1 + \sigma_i)}{2(1-\sigma_i)(\sigma_i + (1+\sigma_i)\Omega_0)} - \frac{\sigma_i(1+\Omega_0)(\sigma_i + \Omega_0)\beta(1-Le)}{2(1-\sigma_i)(\sigma_i + (1+\sigma_i)\Omega_0)} \int_0^{\sigma_i^{-1}} \left(\frac{\ln(1+\xi)}{\xi} \right) d\xi \quad (2.42)$$

wobei a die Temperaturleitfähigkeit, $\beta (= \frac{E_a}{\Re T_v^2} (T_v - T_u))$ die Zeldovich-Zahl und ξ die Flammenkoordinate sind. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung (2.41) stellt den thermo-diffusiven Effekt dar. Dieses Modell wurde von Kobayashi et al. [Kob96] für ein Methan/Luft-Gemisch mit der Luftzahl von 1,1 verwendet, um den

¹ Als thermo-diffusiver Effekt wird hier die Summe beider Effekte, des Effekts der differentiellen Diffusion und des Effekts der bevorzugten Diffusion bezeichnet.

Einfluss der Druckerhöhung und der Dichteveränderung auf die Flammenfrontstabilität zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser numerischen Untersuchung sind in **Abb. 2.9** und **Abb. 2.10** dargestellt. **Abb. 2.9** zeigt den Druckeinfluss auf die Flammenfrontstabilität. Der Wellenzahlbereich, in dem die Flammenfront instabiler ist, verbreitert sich mit steigendem Druck in Richtung größerer Wellenzahlen. Dies deutet darauf hin, dass die Flammenfront auch für kleinere Störungen instabiler wird. Die Ursache dafür findet sich in einer geänderten Flammenfrontdicke. Dadurch, dass sich die Flammendicke mit dem erhöhten Druck verkleinert, wird die Zone, in der der thermo-diffusive Effekt wirkt, auch kleiner. Auf der anderen Seite ist die Intensität der hydrodynamischen Instabilität unabhängig vom Druck. Dadurch wird die hydrodynamische Instabilität relativ stärker, was eine Destabilisierung der Flammenfront zur Folge hat. Es ist auffällig, dass die maximale Wachstumsrate für den untersuchten Druckbereich konstant bleibt. Die Autoren haben das Verhalten nur im Fall von Methan/Luft-Gemischen beobachtet und verbinden es mit der Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von Methan/Luft-Gemischen ($S_L \sim p^{-0,5}$). Eine weitere Analyse dieses Phänomens wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Abb. 2.10 zeigt den Einfluss der Dichtenveränderung in der Flamme bzw. des thermodynamischen Expansionsfaktors $\sigma \left(= \frac{\rho_u}{\rho_b} \right)$ auf die Stabilität der Flammenfront. Für diese Berechnung wurden der Druck und die Brenngeschwindigkeit konstant

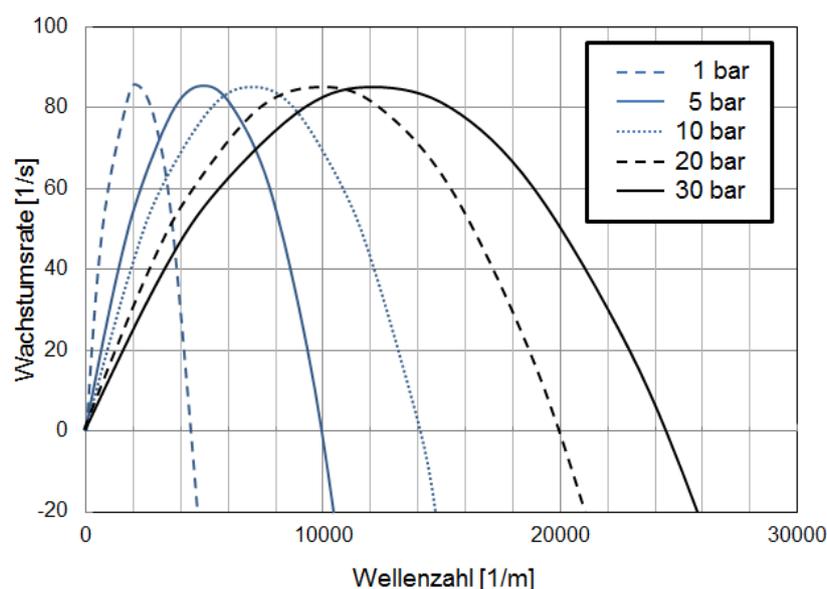


Abb. 2.9: Einfluss der Druckerhöhung auf die Flammenfrontinstabilität [Kob96]

gehalten. Das Dichteverhältnis hat einen ähnlichen Einfluss auf die Flammenfrontstabilität wie der Druck. Wie zu erwarten ist, je höher der Expansionsfaktor wird, desto instabiler (d.h. Verbreiterung des instabilen Bereiches in Richtung größeren Wellenzahlen) wird die Flammenfront. Das liegt daran, dass sich der hydrodynamische Effekt mit der Zunahme des Expansionsfaktors vergrößert.

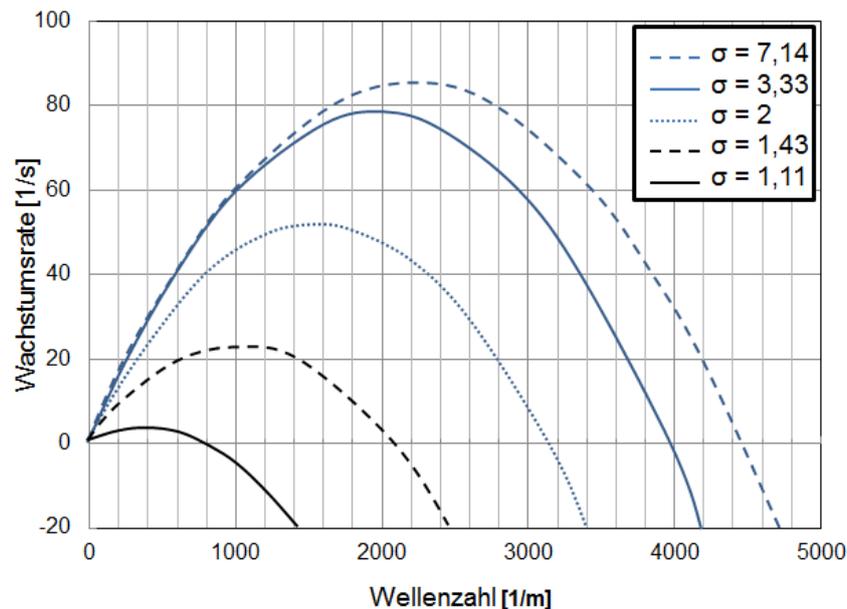


Abb. 2.10: Einfluss des thermischen Expansionsfaktors auf die Flammenfrontinstabilität [Kob96]

2.2 Einfluss ungleichmäßig gestreckter Flammenfronten und periodischer Oszillationen auf die Markstein-Zahl

Die Änderung der Streckung bei der sphärisch expandierenden Flamme ist langsam im Vergleich zur Zeit der Wärmefreisetzung, sodass von einem kinetischen Gleichgewicht zu jedem Zeitpunkt ausgegangen werden kann [Wei08]. Anders gesagt, hat die Flamme genug Zeit, sich an die momentane Streckung anzupassen. Dabei ist die Streckung gut definiert und entlang der Flammenfront nahezu gleich. Die Brenngeschwindigkeit ist dementsprechend gleich wie bei einer stationären Flamme, z.B. einer laminaren Gegenstromflamme, die der gleichen Streckungsrate ausgesetzt wird. Demzufolge beschreibt die Markstein-Zahl den Streckungseffekt bei einer gleichgestreckten Flamme, die sich in kinematischem Gleichgewicht befindet. Diese Voraussetzungen sind jedoch bei einer turbulenten Flamme nicht erfüllt, weswegen zusätzliche Effekte in Erscheinung treten. Die direkte numerische

Simulation von turbulenten Methan/Luft- und Wasserstoff/Luft-Flammen von Chen et al. [Che98, Che00] zeigt, dass der Effekt der Streckung bei turbulenten Flammen anders als bei einer stationären Flamme ist. Der Einfluss der ungleichmäßig gestreckten Flammenfront sowie der periodischen Oszillationen der Flamme auf die Markstein-Zahl werden aus diesem Grund hier diskutiert.

Der Einfluss der inhomogen gestreckten Flammenfront auf den Markstein-Zahl-Effekt wurde in [Yok02, Yok03] untersucht. Sie verwendeten eine Flamme, bei der die Streckung entlang der Flamme variiert. Die Abgastemperatur wurde an mehreren Stellen dieser Flamme gemessen. Die gemessenen Werte wurden mit theoretisch bestimmten Temperaturen verglichen, die unter Berücksichtigung der Streckungseffekte berechnet wurden. Die Werte zeigten erst eine gute Übereinstimmung, als der Wärmetransport entlang der Flammenfront bei der Berechnung in Betracht gezogen wurde. Daraus folgt, dass es zu einem Ausgleich des Markstein-Zahl-Effektes durch den Wärmetransport entlang der Flammenfront kommt.

Der Einfluss der instationären Streckung lässt sich mit Hilfe der oszillierenden Gegenstromflamme untersuchen [Ego94, Jou94, Ego96, Im00]. Die periodische Variation der Streckung wird in diesen Arbeiten durch die periodische Änderung der Anströmgeschwindigkeit bzw. durch periodische Druckpulsation erreicht. Alle Ergebnisse zeigen, dass die Flamme für kleine Frequenzen der Oszillation folgen kann. Dies bedeutet, dass sich die Flamme an jede Geschwindigkeit anpassen kann bzw. dass die Flammenfront ein kinematisches Gleichgewicht für jede Düsenaustrittsgeschwindigkeit erreichen kann. Bei zunehmender Frequenz reagiert die Flamme bzw. die Flammenposition jedoch langsamer auf die Anregung. Die enge Verwandtschaft zum zweiten Stokeschen Problem, bei dem eine oszillierende Platte in einem ruhenden Medium einen diffusiven Impulstransport bewirkt (siehe **Abb. 2.11**), lässt die Beschreibung durch den sogenannten Stokes-Parameter² η_S anstelle der Anregungsfrequenz zu [Ego94]:

$$\eta_S = L \left(\frac{\omega}{2\nu} \right)^{0,5}. \quad (2.43)$$

² Dimensionslose Ähnlichkeitsvariable für die Beschreibung des Verhaltens von Fluid in zweitem Stokeschem Problem

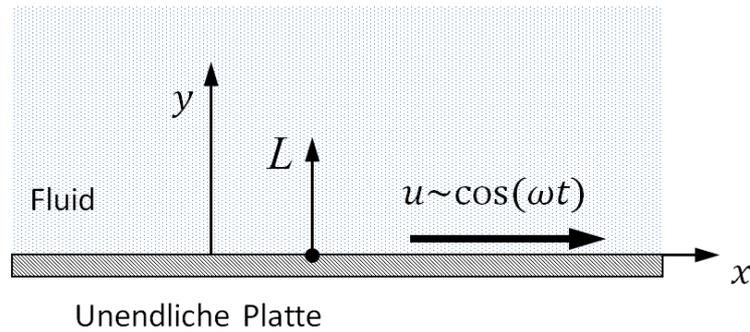


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des zweiten Stokesschen Problems

Dieser setzt sich aus dem Abstand L von der Platte, der Winkelgeschwindigkeit ω und der kinematischen Viskosität ν zusammen. Formuliert man den Stokes-Parameter analog mit den charakteristischen Größen der Flamme, so erhält man mit Gl. (2.8) folgende Beziehungen [Ego94]:

$$\eta_s = \delta \left(\frac{\omega}{2a} \right)^{0,5} \quad (2.44)$$

$$\eta_s = \frac{1}{S_L} \left(\frac{\omega a}{2} \right)^{0,5} \quad (2.45)$$

In Bezug auf eine oszillierende Flamme verursacht eine hohe Anregungsfrequenz bzw. ein größerer Stokes-Parameter eine abnehmende Amplitude der Flammenposition. Die mit steigender Frequenz sinkende Wellenlänge kommt dabei in die Größenordnung des Diffusionsweges der Edukte. Dadurch nimmt die oszillierende Eduktschwankung ab, weil die Wellenlänge der Oszillation das charakteristische Längenmaß für die Diffusion bzw. die Flammendicke unterschreitet. Dies ist in **Abb. 2.12** schematisch dargestellt. Der Diffusionsweg ist praktisch hier als ein Dämpfer der Eduktschwankung zu verstehen. Erreicht die für die Diffusion charakteristische Länge δ die charakteristische Länge der periodischen Schwingungen $(2a/\omega)^{0,5}$, findet nach dem Stokes-Parameter für $\eta_s \geq 1$ die Abschwächung der Oszillation in der Diffusionszone statt [Ego94]. Die Auswirkungen auf die Markstein-Zahl werden in der numerischen Arbeit von Im et al. untersucht [Im00]. In der Arbeit werden die Einflüsse einer periodischen Variation der Anströmgeschwindigkeit um den Mittelwert bei verschiedenen Wasserstoff/Luft-Gemischen bzw. unterschiedlichen Markstein-Zahlen untersucht. Aus der periodischen Geschwindigkeitsschwankung folgt eine periodische Variation der Streckungsrate bzw. Karlovitz-Zahl Ka um den Wert Ka_0 . Ziel der folgenden Überlegungen ist zu

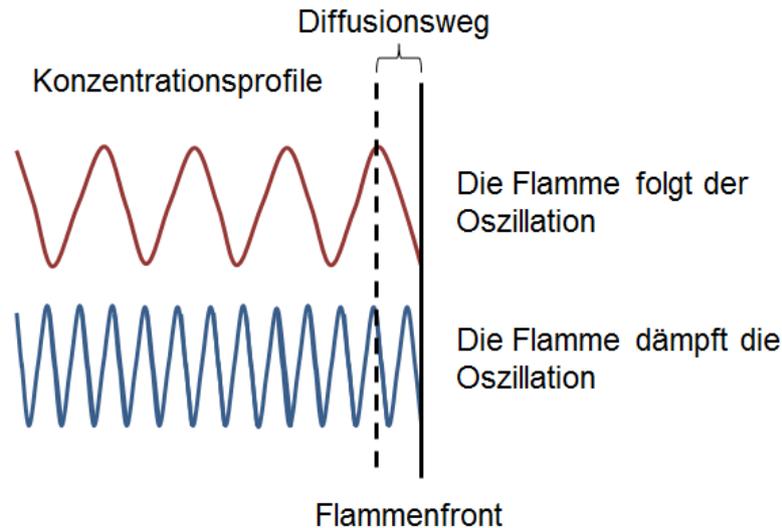


Abb. 2.12: Abschwächung der Flammenfrontoszillation durch Diffusion

bestimmen, inwiefern sich die Brenngeschwindigkeit mit der periodisch variierenden Streckungsrate ändert. Aus den Ergebnissen lässt sich dann eine frequenzabhängige Markstein-Zahl $Ma(f)$ wie folgt berechnen:

$$Ma(f) = \frac{S_{L,max} - S_{L,min}}{Ka_{min} - Ka_{max}} \frac{1}{S_{L,0}} \quad (2.46)$$

$S_{L,max}$ und $S_{L,min}$ sind dabei die bei maximaler (Ka_{max}) bzw. minimaler (Ka_{min}) Karlovitz-Zahl bestimmten Brenngeschwindigkeiten. In **Abb. 2.13** ist die normierte

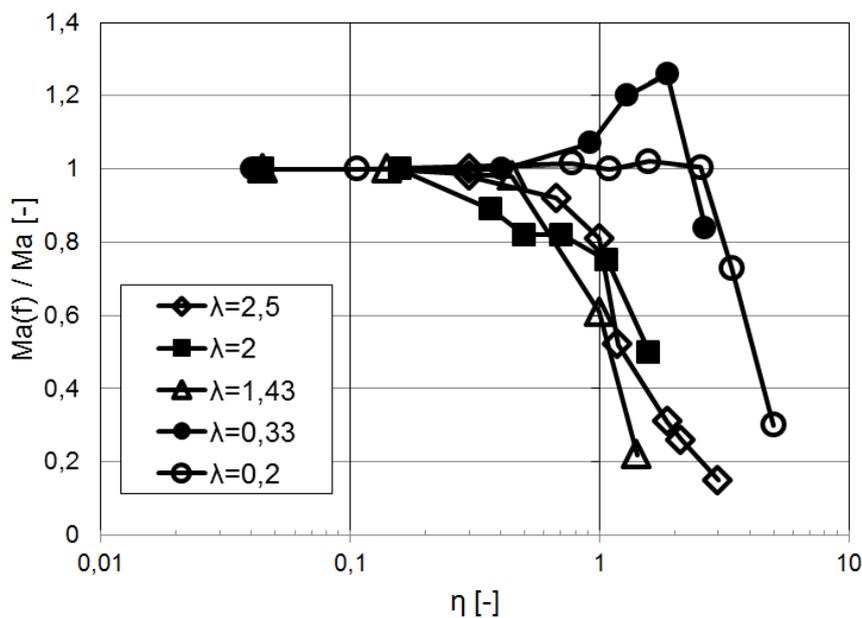


Abb. 2.13: Frequenzabhängigkeit der Markstein-Zahl für verschiedene Wasserstoff-Luft-Gemische [Im00]

frequenzabhängige Markstein-Zahl über dem Stokes-Parameter aufgetragen. Dabei wird der Stokes-Parameter auf folgende Weise bestimmt [Im00]:

$$\eta_S = \left(\frac{\pi f}{K_0} \right)^{0,5} . \quad (2.47)$$

Dies folgt aus der Gl. (2.45) wenn man $\omega = 2\pi f$ einsetzt. Dabei wird statt Zeitmaßes der Wärmefreisetzung (siehe Gl. 2.34) ein für die Strömung relevantes Zeitmaß $1/K_0$ benutzt. Mit dieser Definition wird die normierte Markstein-Zahl (die Ordinate in **Abb. 2.13**) für kleine Frequenzen f und damit auch kleine Stokes-Parameter eins. Demzufolge reagiert die Brenngeschwindigkeit bei kleinen Frequenzen gemäß der mit Gl. (2.36) angegebenen linearen Abhängigkeit. Für große Frequenzen nimmt jedoch die Markstein-Zahl tendenziell ab, wobei die lineare Abhängigkeit nicht mehr gilt. Ab welcher Frequenz sich der Einfluss der Markstein-Zahl abschwächt, hängt vom Gemisch ab, wie auf dem Diagramm zu sehen ist. Der Grenzwert, ab dem die Amplitude der Flammenantwort abnimmt, lässt sich jedoch mit dem Stokes-Parameter abschätzen und liegt bei $\eta_S \approx 1$.

2.3 Numerische Berechnung der laminaren Brenngeschwindigkeit

2.3.1 Beschreibung des Simulationswerkzeuges

Zur numerischen Simulation der laminaren vorgemischten Flammen wurde das Programm PREMIX [Kee93] verwendet. Mit dem Programm können stationäre eindimensionale adiabate Verbrennungsvorgänge unter Anwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus berechnet werden. Ein detaillierter Reaktionsmechanismus beinhaltet alle während der Verbrennung vorkommenden Elementarreaktionen. Für die Berechnung der laminaren Flamme wurde im Rahmen dieser Arbeit der Problemtyp mit einer freipropagierenden Flamme verwendet. Um die laminare Brenngeschwindigkeit zu bestimmen, ist die Lösung von Bilanzgleichungen notwendig. Diese Bilanzgleichungen werden unter den folgenden Annahmen aufgestellt: Die Flamme ist eindimensional, stationär und die Verbrennung verläuft isobar. Es gilt:

Die Kontinuität:

$$\dot{M} = \rho u A_c \quad (2.48)$$

Die Energiebilanz:

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda_w A_c \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A_c}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{A_c}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k = 0 \quad (2.49)$$

Die Speziesbilanz:

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho A_c Y_k V_k) - A_c \dot{\omega}_k W_k = 0, \quad (k = 1, \dots, K) \quad (2.50)$$

Die Zustandsgleichung:

$$\rho = \frac{p \bar{W}}{\mathfrak{R} T}. \quad (2.51)$$

In diesen Gleichungen werden die folgenden Größen verwendet: x – räumliche Koordinate; \dot{M} – der Massendurchsatz (der von x abhängig ist); Y_k – der Massenbruch der Spezies k (es gibt K Spezies); u – die Geschwindigkeit des Frischgasgemisches; W_k – molekulare Masse der k -ten Spezies; \bar{W} – mittlere molekulare Masse des Gemisches; c_p – spezifische Wärmekapazität; c_{pk} – spezifische Wärmekapazität der k -ten Spezies; $\dot{\omega}_k$ molekulare Produktionsrate durch chemische Reaktion der k -ten Spezies pro Volumen; h_k spezifische Enthalpie der k -ten Spezies; V_k Diffusionsgeschwindigkeit der k -ten Spezies; und A_c Querschnittsfläche der Stromröhre, die die Flamme umfasst.

Im Rahmen dieses Programmes werden thermo-chemische und Transporteigenschaften ausgewertet, in dem die CHEMKIN-II Subroutinebibliothek mit mittlerer Formulierung des Gemisches angewendet wird [Kee91]. Um sicherzustellen, dass durch Gitterverfeinerung nur geringe Änderungen der Profile eintreten, erhalten die Kriterien zur Gitterverfeinerung bezüglich Gradient und Krümmung der Profile den Wert 0,15. Das Gitter der finalen Lösung besteht dann aus etwa 300 Gitterpunkten. Die Lösungen geben dann die Abhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von Temperatur, Druck und Luftzahl wieder.

Zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen wurden betrachtet: der von Honneta et al. [Hon09] entwickelte Dekan-Mechanismus, im weiteren Text RWTH genannt, und der von Nehse [Neh01], im weiteren IWR genannt, um Abhängigkeiten der

Brenngeschwindigkeit der großen Kohlenwasserstoffe von Druck, Temperatur und Luftzahl zu bestimmen. Der Effekt der Strahlungswärmeverluste wurde für die hier durchgeführten Berechnungen vernachlässigt. Die verwendeten Reaktionsmechanismen sind in Anhang A.1 zu finden.

3

3 Turbulente Flammenausbreitung

3.1 Grundlagen der turbulenten Flammenausbreitung

3.1.1 Allgemeine Theorie turbulenter Strömung

In der Strömungsmechanik lassen sich zwei verschiedene Strömungsformen unterscheiden, die laminare und die turbulente Strömung. In laminaren Strömungen bewegen sich die Teilchen eines fluiden Mediums fadenförmig auf parallelen Stromlinien entlang sogenannter Stromfäden. Im Gegensatz dazu ist die turbulente Strömung grundsätzlich instationär, ungeordnet und durch zufällige Variationen der Strömungsgrößen wie Geschwindigkeit, Druck und Temperatur gekennzeichnet. Diese Strömungen sind jedoch nicht regellos. Wie von J. O. Hinze festgestellt [Hin59]:

„Turbulent fluid motion is an irregular condition of flow in which the various quantities show a random variation with time and space coordinates, so that statistically distinct average values can be discerned.”

lässt sich die turbulente Strömung statistisch mit Mittelwerten beschreiben und gezielt in der Technik verwenden. Den Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung kann man mit einer Kenngröße, der Reynold-Zahl, definieren. Dieser Parameter beschreibt das Verhältnis von destabilisierenden Trägheits- zu stabilisierenden Zähigkeitskräften

$$Re = \frac{uL}{\nu}. \quad (3.1)$$

Für Rohrströmungen findet bei $Re \approx 2300$ der Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung statt, sofern eine entsprechende Initialstörung vorliegt.

Allgemein lässt sich die Aussage treffen, dass die Turbulenz immer dreidimensional ist. Die momentane Geschwindigkeit in einem beliebigen Punkt wird durch Mittelwerte und Schwankungswerte in allen drei kartesischen Raumrichtungen beschrieben:

$$\vec{u}(\vec{x}, t) = \begin{bmatrix} u_1(\vec{x}, t) \\ u_2(\vec{x}, t) \\ u_3(\vec{x}, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{u}_1(\vec{x}) + \tilde{u}_1(\vec{x}, t) \\ \bar{u}_2(\vec{x}) + \tilde{u}_2(\vec{x}, t) \\ \bar{u}_3(\vec{x}) + \tilde{u}_3(\vec{x}, t) \end{bmatrix}. \quad (3.2)$$

Die mittlere Geschwindigkeit ist der zeitgemittelte Betrag der Geschwindigkeit und wird folgendermaßen definiert:

$$\bar{u}_i(\vec{x}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T u_i(\vec{x}, t) dt. \quad (3.3)$$

Da die zeitgemittelten Schwankungsgeschwindigkeiten per Definition null betragen, werden sie durch die Bildung der Wurzel der mittleren quadratischen Abweichungen, dem so genannten RMS Wert (im Englischen "Root Mean Square"), des Schwankungsanteiles berechnet:

$$u_i'(\vec{x}) = \sqrt{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \tilde{u}_i^2(\vec{x}, t) dt}. \quad (3.4)$$

Auf diese Weise bestimmte Schwankungsgeschwindigkeiten kennzeichnen die Größe der Varianz um die Mittelwerte $\bar{u}_i(\vec{x})$. Des Weiteren lässt sich mithilfe der Schwankungsgeschwindigkeiten die turbulente kinetische Energie an einer beliebigen Stelle \vec{x} bestimmen. Diese kinetische Energie stellt die massenbezogene in der Turbulenz enthaltene Energie dar

$$k(\vec{x}) = \frac{u_1'^2(\vec{x}) + u_2'^2(\vec{x}) + u_3'^2(\vec{x})}{2}. \quad (3.5)$$

Handelt sich um eine isotrope Turbulenz (u_i' von der Raumrichtung unabhängig) kann man die Gl. (3.5) wie folgt vereinfachen:

$$k(\vec{x}) = \frac{3}{2} u'^2(\vec{x}). \quad (3.6)$$

Die turbulente Strömung kann man sich als ein Ensemble von Wirbeln unterschiedlicher Größe vorstellen. Diesbezüglich ist für ihre Charakterisierung neben der Schwankungsgeschwindigkeit bzw. der turbulenten Energie die

Wirbelgröße ein wichtiger Parameter. Die durchschnittliche Größe der energiereichsten Wirbel lässt sich auf folgende Weise bestimmen:

$$L_t(\vec{x}) = \int_{a=0}^{\infty} R_i(\vec{x}, \Delta\vec{x}) \cdot dx. \quad (3.7)$$

L_t wird das turbulente Längenmaß genannt und mithilfe der Korrelationsfunktion $R_i(\vec{x}, \Delta\vec{x})$ bestimmt [Ten72]:

$$R_i(\vec{x}, \Delta\vec{x}) = \frac{\overline{\tilde{u}_i(\vec{x}, t) \cdot \tilde{u}_i(\vec{x} + \Delta\vec{x}, t)}}{\overline{\tilde{u}_i^2(\vec{x}, t)}}. \quad (3.8)$$

Mit der Korrelationsfunktion wird angegeben, wie ähnlich die zeitlichen Verläufe der Schwankungsgeschwindigkeit an der Stelle \vec{x} und $\vec{x} + \Delta\vec{x}$ sind. Für die kleinen Abstände sind die Verläufe ähnlich und die Korrelation strebt gegen eins. Vergrößert sich der Abstand $\Delta\vec{x}$, weichen die Verläufe von \vec{x} und $\vec{x} + \Delta\vec{x}$ immer mehr voneinander ab. Dadurch reduziert sich das Wert der Korrelationsfunktion und strebt für sehr große Abstände gegen null.

Die oben definierten Eigenschaften turbulenter Strömungen, nämlich die Schwankungsgeschwindigkeit und das Längenmaß, beschreiben die energie-tragenden turbulenten Strukturen. Diese Strukturen stehen in Wechselwirkung mit der Hauptströmung. Durch die Geschwindigkeitsgradienten werden die größten Wirbel gestreckt, wodurch die Energie der Hauptströmung in Rotationsenergie der größten Wirbel umgewandelt wird. Da die Trägheitskräfte im Vergleich zu den Zähigkeitskräften groß sind, wird nahezu die gesamte Energie auf die kleineren turbulenten Strukturen übertragen. Das Verhältnis zwischen Trägheits- und Zähigkeitskräften der Makrowirbel lässt sich mit der sogenannten turbulenten Reynolds-Zahl abschätzen

$$Re_t = \frac{u' L_t}{\nu}. \quad (3.9)$$

In [Ric22] wurde das Konzept der Turbulenzkaskade eingeführt. Nach diesem Konzept wird die in den Geschwindigkeitsfluktuationen erhaltene Energie stufenweise auf Wirbel immer kleinerer Größe übertragen. Am unteren Ende wird die Energiekaskade durch Wirbel mit der Größe des Kolmogorov-Längenmaßes begrenzt, bei dem die Rotationsenergie durch die Reibung vollkommen in innere Wärme umgewandelt wird. Die turbulente Reynolds-Zahl, die mit

Schwankungsgeschwindigkeit und Längenmaß der Kolmogorov-Wirbel gebildet wird, hat dementsprechend die Größenordnung Eins, weil die viskosen Kräfte und Trägheitskräfte ungefähr gleich groß sind

$$Re_\eta = \frac{u'_\eta \cdot \eta}{\nu} \approx 1. \quad (3.10)$$

Wobei u'_η die Schwankungsgeschwindigkeit und das η Längenmaß die charakteristischen Größen der Kolmogorov-Wirbel sind. Ein Zusammenhang zwischen der Turbulenz auf der Ebene der Makrowirbel und der Kolmogorov-Wirbel lässt sich über den Transport der turbulenten kinetischen Energie bilden. Die nahezu gesamte Energie, die von der Hauptströmung an die größten turbulenten Strukturen übertragen wird, dissipiert auf der Ebene der Kolmogorov-Wirbel

$$K \sim \frac{u'^3}{L_t} = \frac{u'^2}{\tau_{L_t}} \sim \frac{k}{\tau_{L_t}} \sim \varepsilon \sim \frac{u_\eta'^3}{\eta} = \frac{u_\eta'^2}{\tau_\eta}. \quad (3.11)$$

Wobei K die massenbezogene Transferrate kinetischer Energie von der Hauptströmung an die größten Wirbel ist; ε die Dissipationsrate der Turbulenzenergie k ist und $\tau_{L_t} = \frac{L_t}{u'}$ und $\tau_\eta = \frac{\eta}{u_\eta'}$ die charakteristische Zerfallszeit bzw. das Zeitmaß des Makro- und des Mikrowirbels sind. Man kann nun davon ausgehen, dass die kinetische Energie von Wirbelgrößen der Energiekaskade für große Re konstant bleibt. Diesbezüglich kann man den Energiefluss entlang der Turbulenzkaskade mit den charakteristischen Größen jeder Wirbelgröße definieren:

$$K \sim \frac{u_l'^3}{l} = \frac{u_l'^2}{\tau_l} = \frac{l^2}{\tau_l^3} \sim \varepsilon \quad (3.12)$$

wobei u_l , l und τ_l charakteristische Größen eines beliebigen Wirbels der Turbulenzkaskade sind. Wie mit der Gl. (3.12) dargestellt wird, ist der Energietransport in der Wirbelkaskade bei einer ausgebildeten Turbulenz für alle Wirbelklassen konstant und gleich der Dissipationsrate. Dies folgt auf Grund der Annahme, dass die gesamte Energie, die der Hauptströmung entzogen wird, nur auf der Ebene der Kolmogorov-Wirbel dissipiert. Der Bereich zwischen den größten energietragenden Wirbeln und den kleinsten energiedissipierenden Wirbeln wird "Inertial-Subrange" genannt.

Für die Kolmogorov-Wirbel lässt sich mit den Gln. (3.10) und (3.11) unter der Annahme $K = \varepsilon$ das Größenverhältnis sowie das Verhältnis der zugehörigen

Geschwindigkeiten und Zeitmaße zwischen Makro- und Mikrowirbeln berechnen [Ten72]:

$$\frac{\eta}{L_t} = Re_t^{-3/4}; \quad \frac{u_{\eta}'}{u'} = Re_t^{-1/4}; \quad \frac{\tau_{\eta}}{\tau_{L_t}} = Re_t^{-1/2}. \quad (3.13)$$

Aus der Gl (3.13) ist ersichtlich, dass sich bei Vergrößerung von Re_t das Wirbelspektrum verbreitert. Die durch die Turbulenzwirbel verursachte Streckungsrate lässt sich durch den Kehrwert des Wirbelzeitmaßes darstellen. Da sich, wie schon in der Gl. (3.13) zu sehen ist, die Geschwindigkeit und das Längenmaß entlang der Turbulenzkaskade nicht nach den gleichen Regeln ändern, ist auch das Zeitmaß der Wirbel entlang der Kaskade unterschiedlich bzw. verkleinert sich in die Richtung kleinerer Strukturen. Aus diesem Grund ist die durch die Wirbel verursachte Streckung in der Ebene der Mikrowirbel am größten.

3.1.2 Interaktion zwischen Turbulenz und Flammenfront – Borghi-Diagramm

Befindet sich die Flamme in einem turbulenten Feld, verändert sich die Struktur der Flammenfront und damit auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Um die Wechselwirkung zwischen der Turbulenz und der Flammenfrontstruktur zu klassifizieren ist es am besten, die charakteristischen Kenngrößen, z.B. Dimensionen, Geschwindigkeiten und Zeitmaße der laminaren Flamme und der Turbulenz miteinander zu vergleichen. Dies wurde schon von mehreren Autoren wie Borghi [Bor85], Peters [Pet86], Abdel et al. [Abd86], Poisson [Poi90] usw. als Diagramm dargestellt. Das von Borghi eingeführte Diagramm vereint verschiedene Denkansätze früherer Veröffentlichungen von Damköhler [Dam40], Shchelkin [Shc68] und Zimont [Zim79] und wird auch heute noch überwiegend eingesetzt. In **Abb. 3.1** ist das Borghi-Diagramm mit von Peters definierten Regimes [Pet86] dargestellt. Nach heutigem Kenntnisstand über Turbulenz zeigt das Diagramm von Peters in der besten Weise die Flamme-Turbulenz- Wechselwirkung.

Im Diagramm kann zwischen fünf Bereichen unterschieden werden, die sich aus den folgenden Überlegungen ergeben: Kommt es zu keiner Interaktion zwischen Flamme und Turbulenz, breitet sich die Flamme laminar aus. Eine turbulente Flamme liegt dann vor, wenn die Turbulenzelemente in der Lage sind, die Flammenstruktur zu beeinflussen bzw. auszulernen.

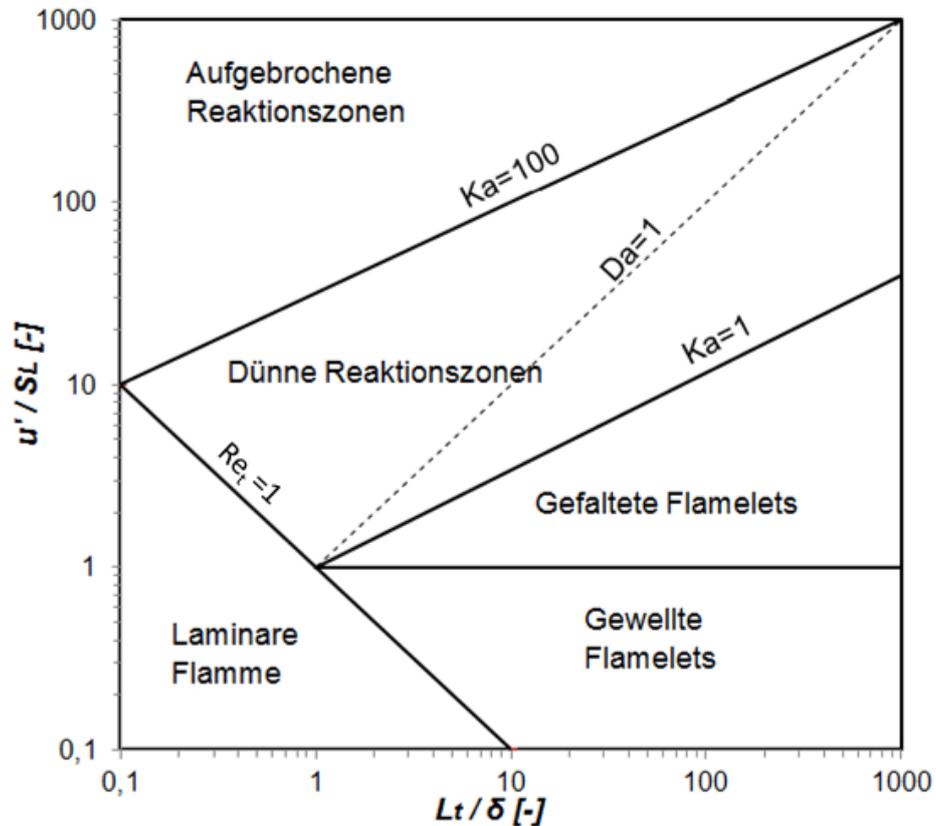


Abb. 3.1: Borghi-Diagramm mit den von Peters [Pet86] definierten Brennregimes zur Kategorisierung des Turbulenzeinflusses auf die Flammenfront

In **Abb. 3.2** ist die Wechselwirkung zwischen einer planaren Flamme und einem Wirbel, der sich auf die Flammenfront zubewegt, dargestellt. Der Wirbel kann die Flammenfrontstruktur nur so lange beeinflussen, bis das im Wirbel enthaltene Gas-

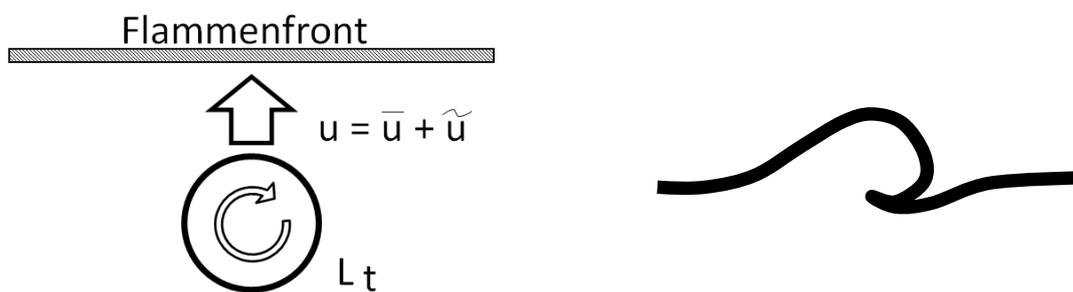


Abb. 3.2: Interaktion zwischen Flammenfront und einem Wirbel

gemisch vollständig verbrannt ist. Diesen Zeitraum kann man über die Größe des Wirbels bzw. das turbulente Längenmaß und die laminare Brenngeschwindigkeit abschätzen

$$t_{ver} = \frac{L_t}{S_L}. \quad (3.14)$$

Während dieser Zeit dreht sich der Wirbel mit der für ihn charakteristischen Umfangsgeschwindigkeit, der turbulenten Schwankungsgeschwindigkeit. Diese verursacht die Auslenkung Δx

$$\Delta x = \frac{L_t}{S_L} u'. \quad (3.15)$$

Die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit u' ist eine charakteristische Größe, die sich aus der Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit ergibt, siehe Gl. (3.4). Die Gl. (3.15) kann man folgendermaßen gemäß Gl. (2.34) und Gl. (3.9) umschreiben:

$$\Delta x = \frac{L_t u' \nu}{\nu S_L} = Re_t \cdot \delta. \quad (3.16)$$

Ist die Auslenkung kleiner als die Flammenfrontdicke, wird die Auslenkung innerhalb der Flammenfront absorbiert. Als Folge bleibt die globale Struktur der Flamme unverändert. Andererseits findet eine Änderung der Flammenstruktur statt bzw. es kommt zur Auslenkung, wenn gilt:

$$\frac{\Delta x}{\delta} = Re_t > 1. \quad (3.17)$$

Die Abgrenzung zwischen laminarer und turbulenter Flamme liegt damit bei $Re_t = 1$. Im Borghi-Diagramm liegt eine doppeltlogarithmische Auftragung der Verhältnisse $\left(\frac{u'}{S_L}\right)$, der sogenannten Faltung der Flammenfront über $\left(\frac{L_t}{\delta}\right)$ vor. Gemäß der Auftragung verlaufen die Linien mit gleicher turbulenter Reynolds-Zahl mit der Steigung minus eins

$$\frac{u'}{S_L} = Re_t \left(\frac{L_t}{\delta}\right)^{-1}. \quad (3.18)$$

Kommt es nur zu einer Auslenkung der Flamme, bekommt sie eine gewellte Form. Aus diesem Grund heißt dieser Bereich im Borghi-Diagramm der Bereich gewellter Flamelet. Obwohl die Flamme als turbulent bezeichnet wird, bleibt die innere Struktur der Flamme laminar und damit in erster Näherung die flächenbezogene Umsatzgeschwindigkeit (Brenngeschwindigkeit) von der Auffaltung nicht beeinflusst. Die Erhöhung der turbulenten Ausbreitungsgeschwindigkeit kommt durch die Vergrößerung der Flammenoberfläche und der damit verbundenen höheren Gesamtumsatzgeschwindigkeit.

Die weitere Unterteilung im Diagramm ergibt sich aus folgender Überlegung. Ist die mit der Gl. (3.14) definierte Verbrennungszeit ausreichend, um eine volle Umdrehung des Wirbels zu erlauben, bleibt ein Teil des im Wirbel beinhalteten Gasgemisches unverbrannt, dabei aber vom Frischgasgemisch getrennt; die Flamme wird gefaltet. Aus diesem Grund nennt man diesen Bereich in Borghi-Diagramm der Bereich gefalteter Flamelets. Um gewellte und gefaltete Flamme zu unterscheiden, muss man den Zeitraum für die Verbrennung und für die volle Umdrehung des Wirbels vergleichen. Die Umdrehungszeit kann man folgendermaßen berechnen:

$$t_{umd} = \frac{L_t}{u'} \quad (3.19)$$

Als notwendiges Kriterium für eine Faltung kann man nun schreiben:

$$t_{ver} > t_{umd} \quad (3.20)$$

Setzt man die Gln. (3.14) und (3.19) in die Gl. (3.20) folgt, dass eine Faltung auftritt, wenn $\frac{u'}{S_L} > 1$ gilt. Der Bereich im Borghi-Diagramm für $\frac{u'}{S_L} < 1$ kennzeichnet damit eine in Folge der Turbulenz ausgelenkte, jedoch noch zusammenhängende Flammenfront. Man spricht von einer gewellten Flamme. Gewellte und gefaltete Flammen bilden den sogenannten Flamelets-Bereich [Pet00]. Die Turbulenz sorgt in diesem Bereich zwar für Auslenkung und Faltung der Flammenfront, die einzelnen Flammenzungen, genannt Flamelets, sind an sich jedoch noch laminar. Die Beschleunigung in der Geschwindigkeit ist eine Folge der Vergrößerung der Flammenoberfläche.

Wie schon erwähnt, wird die Turbulenzkaskade mit steigender turbulenter Intensität immer breiter. Ist die Turbulenz so stark, dass der Kolmogorov-Wirbel kleiner als die Dicke der Flammenfront ist, können turbulente Strukturen innerhalb der Flammenfront auftreten. Dieser Bereich nennt sich der Bereich der verdickten Flamme oder der Bereich der dünnen Reaktionszonen. Um den Bereich von Flamelets zu trennen, wird die Karlovitz-Zahl als Kriterium verwendet. Die Karlovitz-Zahl wurde schon in Kap. 2.1.5 über die Streckung der Flammenfront und das Zeitmaß der laminaren Flamme eingeführt. Hier wird sie jedoch über die Dicke der Flammenfront definiert, da dies im Hinblick auf das Borghi-Diagramm anschaulicher ist

$$Ka = \left(\frac{\delta}{\eta}\right)^2 \quad (3.21)$$

Die Ableitung dieser Definition der Ka wird in Kap.3.1.4 illustriert. Für $Ka < 1$ bzw. $\delta < \eta$ können keine Wirbel innerhalb der Flammenfront vorkommen. Die Flammenstruktur ist laminar. Ist jedoch die $Ka > 1$ existieren turbulente Strukturen innerhalb der Flamme bzw. innerhalb der Vorwärmzone. Beträgt der Kolmogorov-Wirbel ein Zehntel der laminaren Flammendicke, findet eine Wechselwirkung mit der Reaktionszone statt. Für Karlovitz-Zahlen $Ka > 100$ beginnt deshalb die Flammenfront aufzubrechen. Man spricht von der „aufgebrochenen Reaktionszone“.

Setzt man die Gln. (3.9) und (3.21) in Gl. (3.13) ein, folgt die Definition der Linie konstanter Karlovitz-Zahl im Borghi-Diagramm:

$$\frac{u'}{S_L} = Ka^{\frac{2}{3}} \left(\frac{L_t}{\delta} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.22)$$

Im Gegensatz zu Peters, der für die Trennung zwischen dünner Reaktionszone und aufgebrochener Flamme $Ka = 100$ als Kriterium verwendet, ist ursprünglich von Borghi eine weitere dimensionslose Kennzahl, die Damköhler-Zahl, dafür eingesetzt worden. Diese Kennzahl stellt ein Verhältnis zwischen dem Zeitmaß der Strömung τ_{Str} und dem Zeitmaß der Wärmefreisetzung τ_c dar

$$Da = \frac{\tau_{Str}}{\tau_c} = \frac{L_t/u'}{\delta/S_L}. \quad (3.23)$$

Für die großen Damköhler-Zahlen ist das chemische Zeitmaß viel kleiner als das der Strömung. Somit sind große Damköhler-Zahlen für den Flamelet-Bereich charakteristisch. Wenn entweder das Zeitmaß der Strömung klein oder das kinetische Zeitmaß der chemischen Reaktion groß ist, resultiert daraus eine kleine Damköhler-Zahl. In diesem Fall erreicht man ebenfalls den Bereich der „aufgebrochenen Reaktionszone“, da eine definierte Flammenfront nicht mehr vorliegt. Dabei kommt es lokal auch zum Verlöschen und erneuten Zünden an einem anderen Ort. Linien gleicher Damköhler-Zahlen kann man im Borghi-Diagramm aus Gl. (3.23) darstellen:

$$\frac{u'}{S_L} = Da^{-1} \frac{L_t}{\delta}. \quad (3.24)$$

Aus der Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Turbulenz und Wärmefreisetzung ergeben sich die Bereiche des Borghi-Diagramms, die die Flamme unterschiedlichen turbulenten Ausprägungen zuordnen. Die Zonen sind jedoch

keineswegs scharf voneinander getrennt, da turbulente Parameter in Raum und Zeit stochastisch verteilt sind.

3.1.3 Turbulente Brenngeschwindigkeit

Die Brenngeschwindigkeit der Flamme, die sich in einem turbulenten Feld ausbreitet, wird turbulente Brenngeschwindigkeit genannt. Sie gibt praktisch an, wie schnell sich eine Flammenfront in das Frischgasgemisch ausbreitet. Zur Veranschaulichung der Definition ist in **Abb. 3.3** eine Flamme im Flamelets-Bereich dargestellt.

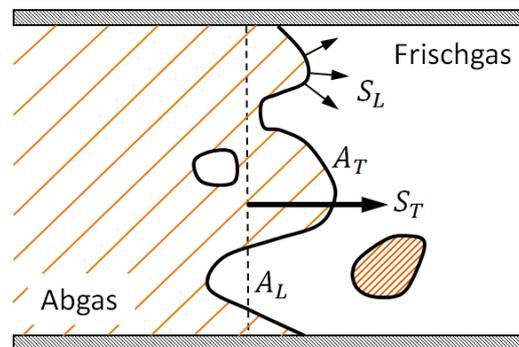


Abb. 3.3 Definition der turbulenten Brenngeschwindigkeit im Flamelets-Bereich

Die gesamte Flammenoberfläche ist mit A_T und die Querschnittsfläche mit A_L gekennzeichnet. Der Fortschritt der Oberfläche A_L relativ zum Frischgasgemisch stellt die turbulente Brenngeschwindigkeit S_T dar. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der turbulenten Flamme erhöht sich vor allem durch Vergrößerung der Oberfläche und die dadurch erhöhte gesamte Umsatzrate. Lokal betrachtet ist im Flamelet-Bereich die Flamme laminar. Dementsprechend hat die lokale Brenngeschwindigkeit die Größenordnung der laminaren Brenngeschwindigkeit. Diese Geschwindigkeit unterliegt dem Streckungs- und Krümmungseffekt. Die Bestimmung der Streckungsrate im Fall einer turbulenten Flamme wird im nachfolgenden Kapitel geschildert.

Da die Turbulenz Einfluss auf die Struktur und die Gestalt der Flammenfront nimmt und so die Brenngeschwindigkeit beeinflusst, wird im Folgenden deren Einfluss auf die Geschwindigkeit qualitativ beschrieben. In **Abb. 3.4** ist hierzu die dimensionslose turbulente Brenngeschwindigkeit $\frac{S_T}{S_L}$ über der dimensionslosen Schwankungsgeschwindigkeit $\frac{u'}{S_L}$ eingetragen. Mit steigender Schwankungsgröße bewegt man sich zunächst in den Flamelet-Bereich ($Ka < 1$), dann in den Bereich der dünnen Reaktionszone ($1 < Ka < 100$) und schließlich in den Bereich der aufgebrochenen

Flamme ($Ka > 100$). Aus Sicht der Anwendung sind die ersten beiden Bereiche von besonderem Interesse. Daher wird im folgenden Abschnitt auf die Analyse der Geschwindigkeit in diesen Bereichen tiefer eingegangen.

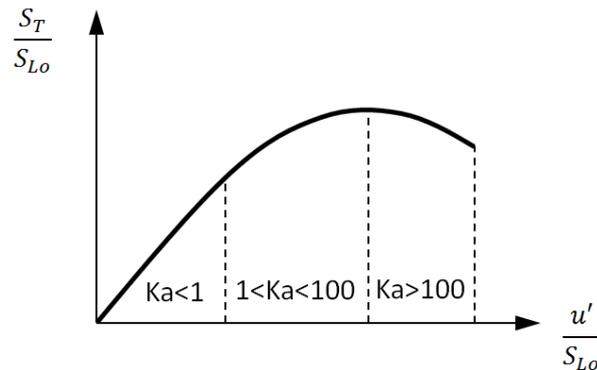


Abb. 3.4 Abhängigkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit von der Schwankungsgeschwindigkeit

Im Flamelets-Bereich ist die Flamme lokal laminar, wobei die erhöhte Umsatzrate durch die Vergrößerung der Oberfläche erreicht wird. So eine rein kinematische Wechselwirkung zwischen der Flamme und der Turbulenz wurde von Damköhler [Dam40] definiert:

$$\frac{S_T}{S_L} = \frac{A_T}{A_L}. \quad (3.25)$$

Des Weiteren hat Damköhler die Vergrößerung der Flammenfrontoberfläche mit der Schwankungsgeschwindigkeit in Zusammenhang gebracht

$$\frac{A_T}{A_L} = \frac{A_L + \Delta A}{A_L} = 1 + \frac{\Delta A}{A_L} \sim 1 + \frac{u'}{S_L}. \quad (3.26)$$

Aus den Gln. (3.25) und (3.26) ergibt sich:

$$\frac{S_T}{S_L} \sim 1 + \frac{u'}{S_L} \quad \text{bzw.} \quad S_T \sim S_L + u'. \quad (3.27)$$

Daraus folgt, dass die turbulente Brenngeschwindigkeit im Flamelets-Bereich proportional zur Summe der laminaren Brenngeschwindigkeit und der Schwankungsgeschwindigkeit ist.

Im Bereich der dünnen Reaktionszonen muss eine andere Betrachtungsweise angewendet werden. In dieser Zone ist der Kolmogorov-Wirbel kleiner als die Flammendicke. Daher können turbulente Strukturen innerhalb der Flammenfront bzw. der Vorwärmzone existieren. Damköhler postuliert, dass die Turbulenz nur den Transport zwischen Frischgasgemisch und Reaktionszone verändert. Diesbezüglich

kann man die turbulente Brenngeschwindigkeit analog zur laminaren Brenngeschwindigkeit (siehe Gl. (2.7)) ausdrücken, indem man die laminare Diffusivität durch die turbulente Diffusivität ersetzt [Pet00]:

$$S_T \sim \left(\frac{D_t}{\tau_c} \right)^{1/2} \quad (3.28)$$

wobei D_t und τ_c die turbulente Diffusivität und die Zeit der Wärmefreisetzung sind. In dieser Betrachtung wird wie in [Pet00] angenommen, dass a, D und ν in der gleichen Größenordnung sind. Weiterhin kann man das Verhältnis zwischen turbulenter und laminarer Brenngeschwindigkeit wie folgt schreiben [Pet00]:

$$\frac{S_T}{S_L} \sim \left(\frac{D_t}{D} \right)^{1/2}. \quad (3.29)$$

Da die turbulente Diffusivität proportional zum Produkt aus Schwankungsgeschwindigkeit u' und integralem Längenmaß L_t ist, entspricht der Ausdruck D_t/D der turbulenten Reynolds-Zahl Re_t . Man kann nun schreiben:

$$\frac{S_T}{S_L} \sim (Re_t)^{1/2}. \quad (3.30)$$

Die turbulente Brenngeschwindigkeit im Bereich dünner Reaktionszonen nimmt nicht linear mit der Schwankungsgeschwindigkeit zu. Dieser Effekt ist auch als „bending“-Effekt bekannt.

3.1.4 Streckung und Krümmung turbulenter Flammenfront

Die turbulente Flamme wird genauso wie die laminare Flamme dem Streckungseffekt ausgesetzt. Dies hängt damit zusammen, dass die Flamme im Flamelet-Bereich lokal eine laminare Struktur hat. Aus diesem Grund ändert sich die lokale und damit auch globale turbulente Brenngeschwindigkeit. Der Ausdruck (2.28) zur Berechnung der Flammenstreckung kann nur in Fällen einfacher Flammenkonfiguration direkt angewendet werden. Für die Bestimmung der Streckung entlang der Flamme, die sich in einer ungleichförmigen Strömung ausbreitet, muss man eine allgemeinere Beziehung verwenden. In der Literatur [Chu84, Can90] ist die Herleitung der allgemein verwendbaren Beziehung zu finden. In der vorliegenden Arbeit wird ebenso der Zusammenhang zwischen der Strömung und der Flammenfrontstreckung hergeleitet. Im Unterschied zur erwähnten Literatur wird eine andere Form der Herleitung gezeigt. Mit dem Ausdruck, der daraus gewonnen wird, lässt sich die

Streckung in jedem beliebigen Punkt der Flamme bestimmen. Dies ist jedoch nur für die numerische Untersuchung anwendbar, in der die turbulenten Parameter und die Brenngeschwindigkeit in jedem Punkt bekannt sind. Für die experimentelle Untersuchung, wo eine globale turbulente Brenngeschwindigkeit gemessen wird, ist die Bestimmung einer mittleren Streckung der gesamten Flammenfront von größerer Bedeutung. Aus diesem Grund wird hier nach der Herleitung des Ausdruckes für die Streckung deren Einfluss auf die gesamte Flammenfront diskutiert.

Herleitung eines allgemein gültigen Ausdrucks für die Streckungsrate

Die gesamte Herleitung kann man in drei Schritte gliedern. Zuerst betrachtet man die Änderung des Abstandes zweier benachbarter Punkte in einer ungleichförmigen Strömung. Danach wird die Veränderung eines Finiten-Volumens in der Strömung beobachtet. Zuletzt erhält man nach der Kopplung der zwei Gleichungen den Ausdruck für die Flächenänderung in der Strömung bzw. einen allgemeingültigen Ausdruck für die Streckungsrate.

1. Schritt: Längenänderung

Beobachten wir zunächst die Änderung einer Länge, d. h. eines Abstandes zwischen zwei benachbarten Punkten, die sich in ungleichförmiger Strömung befindet (s. **Abb. 3.5**).

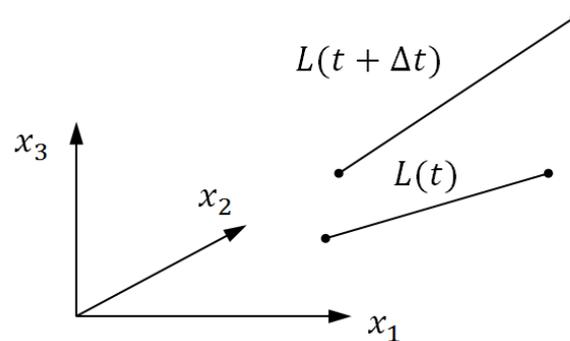


Abb. 3.5 Der Strömungsraum eines homogenen Fluides

Für die Projektion der Länge auf eine Achse, wie sie in **Abb. 3.6** dargestellt ist, kann man die Zeitänderung folgendermaßen beschreiben

$$\Delta L_1 = \Delta u_1 \cdot \Delta t = (u_1(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, x_3 + \Delta x_3) - u_1(x_1, x_2, x_3)) \cdot \Delta t. \quad (3.31)$$

Analog lässt sich für die Projektion auf die zwei übrigen Achsen schreiben:

$$\Delta L_2 = \Delta u_2 \cdot \Delta t = (u_2(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, x_3 + \Delta x_3) - u_2(x_1, x_2, x_3)) \cdot \Delta t \quad (3.32)$$

$$\Delta L_3 = \Delta u_3 \cdot \Delta t = (u_3(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, x_3 + \Delta x_3) - u_3(x_1, x_2, x_3)) \cdot \Delta t. \quad (3.33)$$

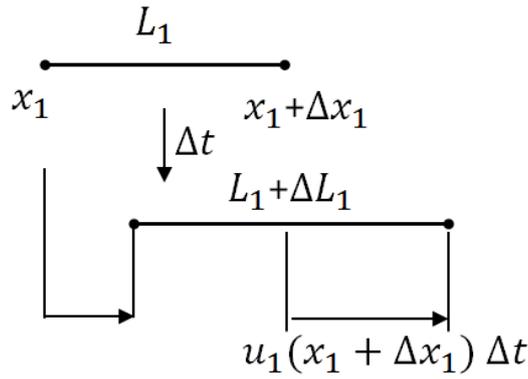


Abb. 3.6 Projektion der Änderung des Abstands auf eine Achse

Wendet man die Taylor Entwicklung in der Gleichung an, folgt

$$\Delta L_1 = \left(u_1(x_1, x_2, x_3) + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \Delta x_3 - u_1(x_1, x_2, x_3) \right) \cdot \Delta t. \quad (3.34)$$

Da $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3$ gemäß **Abb.3.6** praktisch L_1, L_2, L_3 entspricht, kann man weiter die zeitliche Änderung der Länge folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{\Delta L_1}{\Delta t} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} L_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} L_2 + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} L_3 \quad (3.35)$$

Weiterhin kann man obige drei Gleichungen wie folgt darstellen:

$$\begin{bmatrix} \frac{\Delta L_1}{\Delta t} \\ \frac{\Delta L_2}{\Delta t} \\ \frac{\Delta L_3}{\Delta t} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_3}{\partial x_1} & \frac{\partial u_3}{\partial x_2} & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_3 \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

Da die Länge L eine finite kleine Länge ist, bekommt die Gleichung (3.36) folgende Form:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \nabla \vec{u} \cdot \vec{L}. \quad (3.37)$$

Hier muss man beachten, dass $\nabla \vec{u}$ kein skalares sondern ein dyadisches Produkt darstellt und nicht mit dem Gradienten von \vec{u} zu verwechseln ist. In der Tensor-Schreibweise kann man die Gleichung (3.37) wie folgt schreiben:

$$\frac{dL_i}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} L_j. \quad (3.38)$$

2. Schritt: Volumenänderung

Nun muss man die Änderung eines endlich kleinen Raumelementes, das sich in einer ungleichförmigen Strömung befindet, betrachten. Die Veränderung des Volumenelementes kann man mit Hilfe der Divergenz der Strömungsgeschwindigkeit beschreiben

$$\frac{dV}{dt} = \text{div}\vec{u} \cdot V = \nabla \cdot \vec{u} \cdot V. \quad (3.39)$$

3. Schritt: Flächenänderung

Stellt man ein Finite-Volumen als Produkt aus Fläche A und Höhe L dar, erhält Gleichung (3.39) folgende Form:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d(\vec{A} \cdot \vec{L})}{dt} = \nabla \cdot \vec{u} \cdot \vec{A} \cdot \vec{L}. \quad (3.40)$$

Dabei sind Fläche und Höhe als Vektoren dargestellt, die jeweils drei Komponenten aufweisen. Nach der Anwendung der Kettenregel kann man schreiben

$$\vec{L} \frac{d(\vec{A})}{dt} + \vec{A} \frac{d(\vec{L})}{dt} = \nabla \cdot \vec{u} \cdot \vec{A} \cdot \vec{L}. \quad (3.41)$$

Nun kann man die Vektoren als ein Produkt der Intensität und des Einheitsvektors darstellen

$$\vec{L} = L \cdot \vec{n}_L; \quad \vec{A} = A \cdot \vec{n}_A. \quad (3.42)$$

Da die Vektoren parallel zueinander sind, gilt

$$\vec{n}_L = \vec{n}_A = \vec{n}. \quad (3.43)$$

Setzt man die Gleichungen (3.37), (3.42), (3.43) in die Gleichung (3.41) ein, bekommt man

$$L \cdot \vec{n} \cdot \frac{dA}{dt} \cdot \vec{n} + L \cdot \vec{n} \cdot A \cdot \frac{d\vec{n}}{dt} + A \cdot \vec{n} \cdot \nabla \vec{u} \cdot L \cdot \vec{n} = \nabla \cdot \vec{u} \cdot A \cdot L \cdot \vec{n} \cdot \vec{n}. \quad (3.44)$$

In dem zweiten Summand auf der linken Seite der Gleichung (3.44) befindet sich das skalare Produkt aus dem Normaleneinheitsvektor und seiner Ableitung. Dieses Produkt ist gleich null, was man aus der folgenden Betrachtung sehen kann:

$$\vec{n} \cdot \frac{d\vec{n}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\vec{n} \cdot \vec{n}) = 0, \text{ da } \vec{n} \cdot \vec{n} \text{ immer gleich } 1 \text{ ist.} \quad (3.45)$$

Durch Umformung der Gleichung (3.44) erhält man den Ausdruck, der die Änderung der Oberfläche in einer ungleichförmigen Strömung beschreibt.

$$\frac{dA}{dt} = \nabla \cdot \vec{u} \cdot A - A \cdot \vec{n} \cdot \nabla \vec{u} \cdot \vec{n}. \quad (3.46)$$

In Tensor-Schreibweise sieht die Gleichung (3.46) folgendermaßen aus:

$$\frac{dA_i}{dt} = A_i \frac{\partial u_j}{\partial x_j} - A_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (3.47)$$

Oder

$$\frac{dA_i}{dt} = A_i \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) - \left(A_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_i} + A_2 \frac{\partial u_2}{\partial x_i} + A_3 \frac{\partial u_3}{\partial x_i} \right). \quad (3.48)$$

Für die Flächenprojektionen gilt:

$$\frac{dA_1}{dt} = A_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) - \left(A_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + A_2 \frac{\partial u_2}{\partial x_1} + A_3 \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right) \quad (3.49)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = A_2 \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) - \left(A_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + A_2 \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + A_3 \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) \quad (3.50)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = A_3 \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) - \left(A_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + A_2 \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + A_3 \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right). \quad (3.51)$$

Nun kann man die Gleichungen an einem Beispiel anwenden, um das Minuszeichen, das in der Gleichung auftaucht, zu verstehen. Man betrachtet nun eine Oberfläche, die parallel zur x_2x_3 Ebene ist, wie in **Abb. 3.7** dargestellt.

Die Randbedingungen werden wie folgt definiert:

$$A = \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \quad u = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix}; \quad \nabla \cdot \vec{u} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3}; \quad \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = 0; \quad \frac{\partial u_1}{\partial x_2} = 0. \quad (3.52)$$

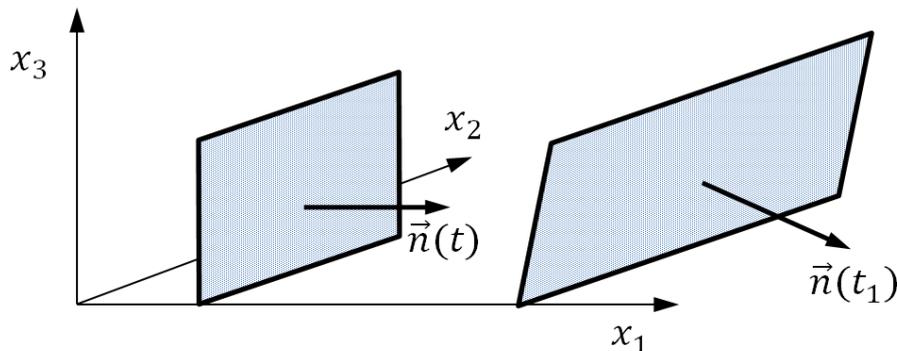


Abb. 3.7 Änderung einer Oberfläche, die sich in ungleichförmigem Strömungsfeld befindet

Nun kann man die Änderung der Fläche folgendermaßen berechnen:

$$\frac{dA_1}{dt} = A_1 \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) - \left(A_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + A_2 \frac{\partial u_2}{\partial x_1} + A_3 \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right) = A_1 \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) \quad (3.53)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = A_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) - \left(A_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + A_2 \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + A_3 \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (3.54)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = A_3 \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) - \left(A_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + A_2 \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + A_3 \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = -A_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_3}. \quad (3.55)$$

Aus der Gleichung (3.53) ist ersichtlich, dass eine positive Ableitung $\frac{\partial u_2}{\partial x_2}$ zur Vergrößerung der Oberfläche bzw. der Oberflächenprojektion führt. Dasselbe gilt für die Ableitung $\frac{\partial u_3}{\partial x_3}$. Im Gegensatz dazu verkleinert der positive Gradient $\frac{\partial u_1}{\partial x_3}$ die Fläche A_3 . Hier spricht man nicht von der Reduzierung des absoluten Wertes, sondern von der Projektion der Oberfläche, die wegen der Flächenorientierung auch negativ sein kann. Daraus kann man schließen, dass das Minuszeichen aus numerischen Gründen vorhanden ist.

Teilt man die Gleichung (3.46) durch die gesamte Oberfläche A , bekommt man den aus der Literatur bekannten Ausdruck, der die Streckungsrate definiert

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \nabla \cdot \vec{u} - \vec{n}\vec{n} : \nabla \vec{u}. \quad (3.56)$$

Der Operator $\vec{n}\vec{n} : \nabla$ stellt den Gradient-Operator dar, der normal zur Oberfläche ist. Um die Gleichung (3.56) auf eine Flammenfront anzuwenden, muss man die Geschwindigkeit der Flammenfront in dieselbe einsetzen

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \nabla \cdot \vec{S}_{FF} - \vec{n}\vec{n} : \nabla \vec{S}_{FF}. \quad (3.57)$$

Weiterhin setzt sich die Flammenfrontgeschwindigkeit aus zwei Teilen zusammen:

$$\vec{S}_{FF} = \vec{u}_g + S \cdot \vec{n}. \quad (3.58)$$

Wobei \vec{u}_g die Geschwindigkeit des Gases bzw. der Strömung auf der Position der Flammenfront ist. $S \cdot \vec{n}$ stellt die Brenngeschwindigkeit dar, die per Definition immer normal zur Flammenfrontoberfläche ist. Setzt man die Gleichung (3.58) in die Gleichung (3.57), folgt der Ausdruck für die Streckung

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \nabla \cdot \vec{u}_g - \vec{n}\vec{n} : \nabla \vec{u}_g + S(\nabla \cdot \vec{n}). \quad (3.59)$$

Die ersten zwei Summanden auf der rechten Seite der Gl. (3.59) beschreiben dabei die Flammendehnung oder sogenannte aerodynamische Streckung. Der dritte Summand hat eine einfache physikalische Bedeutung: er stellt die Krümmung der Flamme dar. Für eine beliebige Oberfläche lässt sich die Krümmung durch folgende Gleichung beschreiben [Poi01]:

$$\nabla \cdot \vec{n} = -\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \quad (3.60)$$

Dabei sind R_1 und R_2 die Radien von zwei Hauptkrümmungen der Flammfrontoberfläche, siehe **Abb. 3.8**. Aus Gl. (3.60) folgt, dass die mathematisch definierte Krümmung ein anderes Vorzeichen hat als jene Krümmung, die ein Teil der Streckung ist.

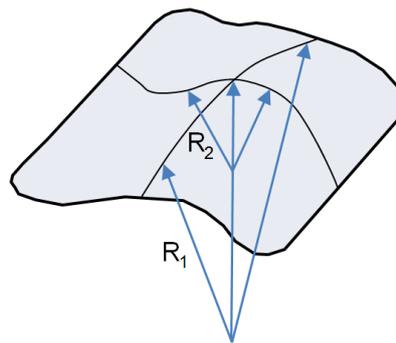


Abb. 3.8 Schematische Darstellung eines deformierten Oberflächenelementes einer Flamme mit den Krümmungsradien [Poi01]

Einfluss von Streckung und Krümmung auf die gesamte Flammenfront

Der mit der Gleichung (3.59) definierte Ausdruck für die Streckung erlaubt die Bestimmung der lokalen Streckungsrate in jedem beliebigen Punkt der Flammenfront. Für die Anwendung ist jedoch eine Charakterisierung der globalen Flammestreckung von größerer Bedeutung.

In [Bra03b] wird eine allgemein gültige Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Krümmung veröffentlicht. Nach dieser Verteilung ist die mittlere Krümmung, die auf die gesamte Flammenfront wirkt, stets gleich null. Dies bestätigen auch frühere Arbeiten [Bray91, Bra92a, Bra92b, Haw92, Lee93b].

Im Gegensatz dazu wird die durch die Turbulenz verursachte aerodynamische Streckung stets positiv. Dies lässt sich auf folgende Weise erklären. Beim Streckungsvorgang (positive Streckung) von Turbulenzwirbeln wird die Energie von größeren Strukturen auf kleinere Wirbel übertragen. Wie schon früher erklärt, wird die Energie so bis zu den kleinsten Strukturen übertragen, um dann durch viskose Kräfte vollkommen zu dissipieren. Dieser Transportvorgang ist die Grundlage der turbulenten Energiekaskade. Um den Energietransport durch die Streckung zu erhalten, muss die Streckung (positive Streckung) immer größer als die Stauchung (negative Streckung) sein. Dadurch ist auch die auf die turbulente Front wirkende Streckung im Mittel immer positiv [Yeu90, Bray91, Haw92].

In [Yeu90] werden Verteilungen von K_s auf sich in einem Turbulenzfeld befindende Oberflächen berechnet. Dafür wurden 3-dimensionale DNS-Rechnungen kalter, stationärer, isotroper Turbulenzfelder angewendet. In [Bra92a] werden diese Ergebnisse durch eine Gauß-Verteilung wiedergegeben. In [Wei08] wird mithilfe dieser Verteilungen der Einfluss von turbulenter Intensität auf die beiden Anteile der Streckung analysiert. Während für eine kleine turbulente Intensität die Unterschiede gering sind, wird mit steigender turbulenter Intensität der Unterschied immer deutlicher. Wie oben erwähnt, ist die mittlere Krümmung unabhängig von der turbulenten Intensität immer gleich null. Die mittlere aerodynamische Streckung vergrößert sich jedoch mit turbulenter Intensität. Dabei wird auch die Verteilung immer breiter.

Der Einfluss der Streckung auf die gesamte Flammenfront lässt sich mit der Karlovitz-Zahl quantifizieren. Zur Veranschaulichung wird die Karlovitz-Zahl über eine Energiebilanz um die Flammenfront hergeleitet, die den Effekt der Streckung mit dem Energieaustrag aus der Flammenfront verknüpft. Dabei wird die Ausdehnung der Flamme tangential zur Flammenfront als Energieaustrag betrachtet. Dieser „Energieverlust“ kann bis zu einer gewissen Grenze durch aus der Reaktion gewonnene Energie kompensiert werden. Diese Annährungsweise, die praktisch nur die aerodynamische Streckung berücksichtigt, ist anwendbar, weil die mittlere Krümmung für die gesamte Flammenfront null beträgt. In **Abb. 3.9** ist ein differentieller Ausschnitt aus der Flammenfront gezeigt. In der horizontalen ξ -Richtung bewirkt der Enthalpiestrom einen Energieaustrag. Andererseits wird die

Flammenfront in orthogonaler η -Richtung mit der Energie aus dem Frischgas versorgt. Nun lässt sich die Karlovitz-Zahl definieren:

$$Ka = \frac{\text{Energieaustrag tangential}}{\text{Energieeintrag orthogonal}} \quad (3.61)$$

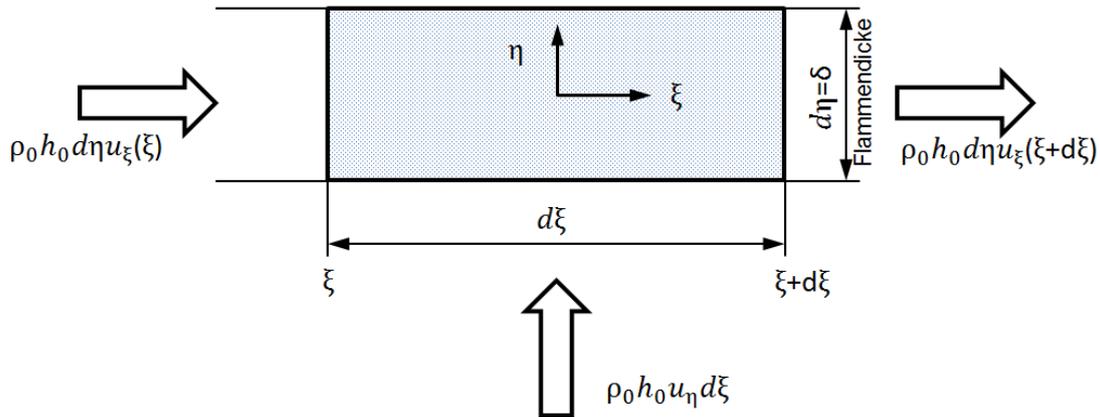


Abb. 3.9 Element der Flammenfront beeinflusst durch Streckung

Aus der **Abb. 3.9** folgt:

In ξ -Richtung:

$$\rho_u \cdot h_0 \cdot d\eta \cdot u_\xi(\xi + d\xi) - \rho_u \cdot h_0 \cdot d\eta \cdot u_\xi(\xi) = \rho_u \cdot h_0 \cdot d\eta \frac{\partial u_\xi}{\partial \xi} d\xi \quad (3.62)$$

Normal zur Flammenfront:

$$\rho_u \cdot h_0 \cdot u_\eta \cdot d\xi. \quad (3.63)$$

Setzt man die Ausdrücke (3.62) und (3.63) in die Gleichung (3.61), bekommt man:

$$Ka = \frac{\frac{\partial u_\xi}{\partial \xi}}{u_\eta} d\eta. \quad (3.64)$$

Verwendet man die Deformationsgeschwindigkeit bzw. die Streckungsrate K , die für Kolmogorov-Wirbel maßgeblich sind, die Flammendicke und die laminare Brenngeschwindigkeit als charakteristische Parameter, lässt sich folgende Abschätzung machen:

$$Ka = K \frac{\delta}{S_L}. \quad (3.65)$$

Dieser Ausdruck ist bereits aus den Gleichungen (2.33) und (2.34) bekannt und lässt sich über die folgenden dynamischen Beziehungen der Turbulenz in Gl. (3.21) überführen.

$$s \approx \frac{v}{\eta} = \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.66)$$

$$v \sim (\nu \varepsilon)^{\frac{1}{4}} \quad (3.67)$$

$$\eta \sim \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.68)$$

$$Ka = \frac{\delta}{S_L} \frac{v}{\eta} = \frac{\delta}{S_L} \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\delta}{S_L} \frac{v}{\eta^2} = \frac{\delta}{S_L} \frac{\delta S_L}{\eta^2} = \left(\frac{\delta}{\eta}\right)^2. \quad (3.69)$$

Dabei bezeichnet ε die Dissipationsrate innerhalb der turbulenten Wirbelkaskade und v stellt die charakteristische Geschwindigkeit der Kolmogorov-Wirbel dar. Da die kleinsten Wirbel der größten Streckung unterliegen, liefert die Beziehung (3.21) eine Abschätzung für die maximal wirksame turbulente Streckung in der Flammenfront. Es ist hingegen davon auszugehen, dass die Flamme nicht nur mit kleinsten Wirbeln in Wechselwirkung steht sondern mit allen Wirbelgrößen der Turbulenz. Eine mittlere Streckungsrate lässt sich über die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit u' und das sogenannte Taylor-Längenmaß λ_T beschreiben [Bra11].

$$Ka_{turb} = \frac{u'}{\lambda_T} \frac{\delta}{S_L} = \frac{u'}{\lambda_T} \tau_c \quad (3.70)$$

Das Taylor-Längenmaß liegt zwischen dem integralen Längenmaß und dem Kolmogorov-Längenmaß und kann als Distanz angesehen werden, um die ein Kolmogorov-Wirbel während seiner Umdrehungszeit durch die größten turbulenten Wirbel transportiert wird [Wir93]. Mit der Annahme

$$\lambda_T^2 / L_t = 16\nu / u' \quad (3.71)$$

ergibt sich die folgende Beziehung für die Berechnung der Karlovitz-Zahl [Bra11]

$$Ka_{turb} = 0,25 \left(\frac{u'}{S_L}\right)^2 Re_t^{-0,5}. \quad (3.72)$$

Neben Streckungseffekten tritt auch eine Krümmung der Flammenfront auf, die ihrerseits eine Streckung hervorruft. Diese ist zwar im Mittel null, kann jedoch lokalen Einfluss nehmen. In [Bra03b] wird gezeigt, dass die Streckung in guter Näherung mit Gl. (3.72) bestimmt werden kann, wenn $Re_t > 100$ und $Ka_{turb} > 0,1$ gilt. Da dies für

alle in dieser Arbeit untersuchten turbulenten Flammen erfüllt ist, wird im Folgenden die Gl. (3.72) für die Bestimmung der Flammenstreckung verwendet.

3.1.5 Turbulente sphärische Flammenfrontausbreitung

Turbulente instationäre Flammen treten, in Abhängigkeit von ihrer Größe, mit unterschiedlich großen Turbulenzelementen in Wechselwirkung. Direkt nach der Zündung wird die Flamme nur von den energiearmen kleinen Wirbeln aufgefaltet. Die größeren Wirbel können in diese Phase nur die gesamte Flamme hin und her schieben. Mit zunehmendem Radius erfolgt die Auffaltung durch immer größere Wirbel. Die Entwicklung der Flammenfront benötigt dabei ein Vielfaches der Umdrehungszeit der Makrowirbel, bis sie mit allen vorkommenden Wirbelklassen eine Wechselwirkung eingehen kann. Erst danach wird ein stationärer Zustand erreicht. Bis zu einem bestimmten Radius ist also die Entwicklung der Flammenfront bzw. der Wechselwirkung zwischen der Turbulenz und der Flammenfront nicht abgeschlossen.

Für die Streckungsrate gilt hier eher der umgekehrte Fall. Die größte Streckung und dadurch auch der größte Einfluss auf die Flammenfront werden durch die kleinsten Elemente bewirkt. Die Streckung kann daher von Beginn an in vollem Umfang mit der noch nicht voll entwickelten Flammenfront in Wechselwirkung treten. Damit lässt sich auch für den instationären Fall die turbulente Karlovitz-Zahl zur Abschätzung verwenden.

3.2 Effizienzparameter und turbulenter Stokes-Parameter zur Quantifizierung des Markstein-Zahl-Effekts

3.2.1 Effizienzparameter zur Quantifizierung des Einflusses der Markstein-Zahl

Mit Gleichung (3.25) wird eine rein kinematische Beziehung zwischen der Oberflächenvergrößerung der Flamme und der turbulenten Brenngeschwindigkeit dargestellt. In dieser Beziehung wird die Brenngeschwindigkeit einer idealen laminaren Flamme verwendet. Wie schon oben dargestellt, beeinflussen jedoch die durch die Turbulenz verursachten Streckungseffekte den lokalen Wärme- und Stofftransport in der Flammenfront. Dieser Effekt wurde schon in [Karp80, Abd84] untersucht und ein Zusammenhang zwischen der turbulenten Brenngeschwindigkeit

und der Streckung gegeben. Dabei wird festgestellt, dass die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Wärme und Stoff bzw. Lewis-Zahl einen Einfluss auf die Brenngeschwindigkeit ausüben. Da die Lewis-Zahl eine dimensionslose Kennzahl ist, die vom thermodynamischen Zustand und der Zusammensetzung des Gemisches abhängig ist, ist es ersichtlich, dass der Einfluss der Streckung auf die turbulente Brenngeschwindigkeit nicht nur von den Turbulenzeigenschaften bestimmt wird. In nachfolgenden Arbeiten [Bra92a, Bra92b] wird die Lewis-Zahl bzw. das Produkt $Le \cdot Ka_{turb}$ benutzt, um gemessene turbulente Brenngeschwindigkeiten verschiedener Brennstoffe miteinander zu korrelieren. Mit den in diesen Arbeiten hergeleiteten Korrelationen zwischen turbulenten Brenngeschwindigkeiten und dem Produkt $Le \cdot Ka_{turb}$ lässt sich jedoch nur die quantitative Aussage bezüglich des Einflusses der Streckung machen. In [Bray91] wird ein weiteres Konzept vorgestellt, in dem statt der Lewis-Zahl die Markstein-Zahl eingesetzt wird. Dieses erlaubt eine genauere Vorhersage der turbulenten Brenngeschwindigkeit. In mehreren Arbeiten [Che98, Kid02, Bru02, Bra03a] wird hervorgehoben, dass hierfür die Markstein-Zahl besser geeignet ist. Der Einfluss der Markstein-Zahl auf die Brenngeschwindigkeit wird allgemein als Markstein-Zahl-Effekt bezeichnet. In Bezug auf den Markstein-Zahl-Effekt kann man die Gleichung (3.25) so umschreiben, dass statt der laminaren Brenngeschwindigkeit die mittlere laminare Brenngeschwindigkeit der Flamelets eingesetzt wird [Wei08]:

$$S_T = \bar{S}_L \frac{A_T}{A_L}. \quad (3.73)$$

Diese mittlere laminare Brenngeschwindigkeit lässt sich dabei jedoch nicht nach der bekannten linearen Beziehung über die Streckung mit einer Markstein-Zahl verknüpfen. Die Ursache dafür liegt in der durch instationäre Effekte beeinflussten Streckung. Mit steigender Turbulenzintensität wird die Flamme einer sich schnell ändernden Streckungsrate nicht mehr folgen können. Demnach ist auch hier von einer Frequenzabhängigkeit des Markstein-Zahl-Effekts auszugehen.

Weiß [Wei08] hat in seiner Arbeit den Einfluss der Streckung auf die mittlere laminare Brenngeschwindigkeit in Abhängigkeit von der turbulenten Karlovitz-Zahl untersucht. Dabei erfasste er gleichzeitig sowohl die turbulente Brenngeschwindigkeit als auch die turbulente Oberfläche bzw. die Flammenfrontdichte. Aus gemessenen Daten lässt sich mit Hilfe der Gleichung (3.73) die mittlere laminare Brenngeschwindigkeit

der Flamelets bestimmen. Es stellte sich heraus, dass diese laminare Brenngeschwindigkeit nicht mehr linear mit der Karlovitz-Zahl korreliert. Allgemein wird ein abnehmender Einfluss der Markstein-Zahl mit zunehmender turbulenter Intensität beobachtet. Dieses Phänomen wird von Weiß mit einer dämpfenden Wirkung durch die sich schnell ändernden Streckungen erklärt, ähnlich der oszillierenden laminaren Flamme. Um den Effekt zu beschreiben, setzt er einen dimensionslosen Parameter, den Effizienzparameter, ein

$$I = \frac{1 - \frac{\bar{S}_L}{S_{L0}}}{Ka_{turb} Ma}. \quad (3.74)$$

Mit dem Parameter I wird die Abweichung vom linearen Verhalten nach Gl. (2.36) beschrieben. Weiß zeigte, dass der Effizienzparameter der Markstein-Zahl mit zunehmender turbulenter Intensität, unabhängig vom Vorzeichen der Markstein-Zahl, gegen null strebt (siehe **Abb. 3.10**).

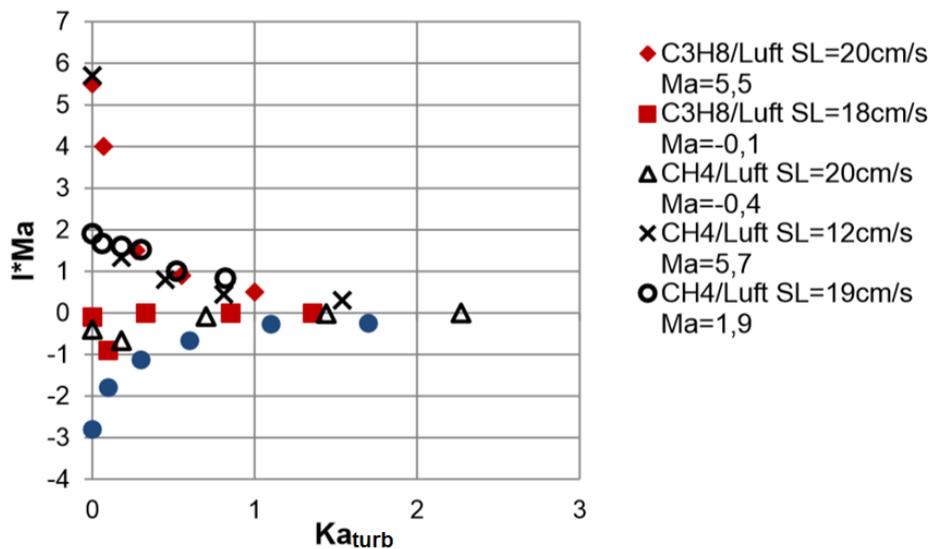


Abb. 3.10 Abnehmender Einfluss der Markstein-Zahl für verschiedene Brennstoffe [Weiß08]

3.2.2 Turbulenter Stokes-Parameter

Die Existenz ähnlicher physikalischer Phänomene bei einer periodisch oszillierenden, laminaren Flamme und gestreckten laminaren Flamelet wurde bereits diskutiert. Im Fall einer laminaren Flamme lässt sich der Stokes-Parameter als Kriterium für die Frequenzabhängigkeit der Markstein-Zahl einsetzen. Analog zum laminaren Fall Gl. (2.47) wird für die turbulente Flamme der Stokes-Parameter eingeführt [Bra05]

$$\eta_{turb} = \sqrt{\frac{\pi f}{K_0}} \approx \sqrt{\frac{\pi \frac{u'}{\lambda_T}}{K_{quench}}} = \sqrt{\frac{\pi Ka_{turb}}{Ka_{quench}}}. \quad (3.75)$$

Die Frequenz f wird grob mit dem Verhältnis von der Schwankungsgeschwindigkeit u' und des Taylor-Längenmaßes λ_T abgeschätzt. Die Streckung K_{quench} , bei der die Flamme verlöscht, wird für die Streckungsrate K_0 eingesetzt. η_{turb} stellt den Stokes-Parameter für eine Oszillation der Frequenz u'/λ_T und der Streckungsrate K_{quench} dar. Im Prinzip beschreibt der Stokes-Parameter nicht den Einfluss von instationären Effekten auf die Markstein-Zahl, sondern auf das Verlöschen der turbulenten Flamme. Die beiden Effekte sind jedoch stark miteinander gekoppelt und können nicht separat betrachtet werden [Bra05].

Wie schon in Kap 2.2 diskutiert, reagiert die laminare Flamme mit Verzögerung auf eine sich ändernde Flammenstreckung für $\eta_s > 1$. Dies wird auf instationäre Effekte zurückgeführt. In [Bra05] wird gezeigt, dass ebensolche Effekte auch im turbulenten Fall tatsächlich auftreten müssen. Die in der Arbeit untersuchte turbulente Flamme verlöscht nicht bei $Ka_{turb} > Ka_{quench}$ wenn $\eta_{turb} > 1$ wird. Damit ist eine Analogie zur laminaren periodisch oszillierenden Flamme gegeben. Ka_{quench} lässt sich nach Gl. (2.36) für positive Markstein-Zahlen abschätzen. Nun lässt sich die Gl. (3.75) folgendermaßen umschreiben [Wei08]:

$$\eta_{turb} \approx \sqrt{\frac{\pi Ka_{turb}}{1/Ma}} = \sqrt{\pi Ka_{turb} Ma}. \quad (3.76)$$

Da dieser Parameter der bei großer turbulenter Intensität die abnehmende Reaktion der Flamme darstellt, eignet er sich zur Quantifizierung des Effizienzparameters [Wei08]:

$$I = f(\eta_{turb}). \quad (3.77)$$

Die Abhängigkeit zwischen dem Effizienzparameter und dem Stokes-Parameter lässt sich in einer doppeltlogarithmischen Auftragung darstellen, siehe **Abb. 3.11**. Der von Weiß ermittelte Zusammenhang zwischen Stokes-Parameter und Effizienzparameter lässt sich als Potenzfunktion in folgender Weise schreiben:

$$I = 1,241 \eta_{turb}^{-1,832}. \quad (3.78)$$

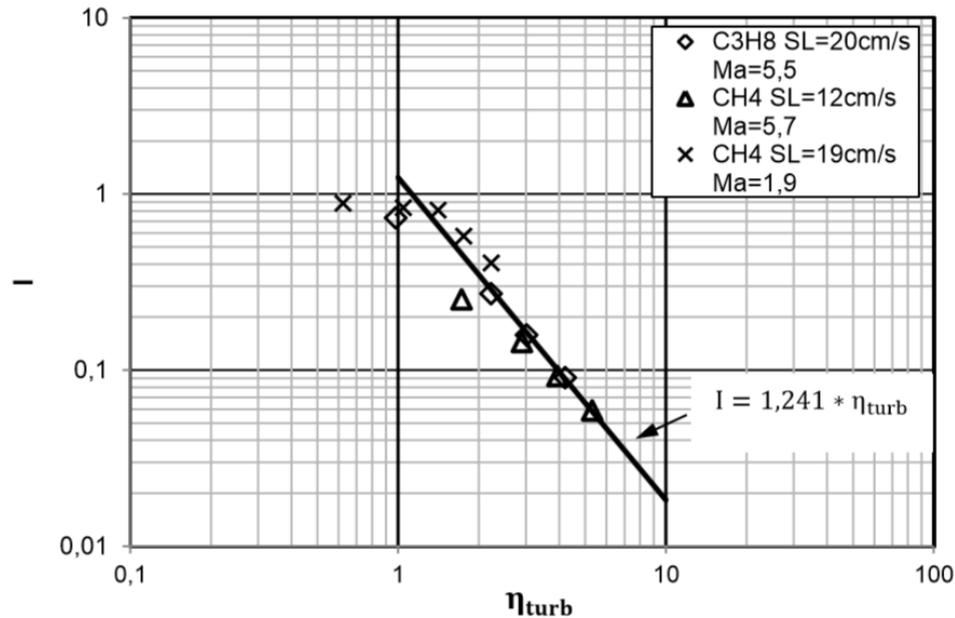


Abb. 3.11 Abhängigkeit des Effizienzparameters I von dem Stokes-Parameter η_{turb} [Wei08]

Der Grenzwert, bei dem der instationäre Einfluss anfängt, wurde mit $\eta_{turb} = 1,2$ identifiziert. Im Fall $\eta_{turb} < 1,2$ hat die Flamme genug Zeit, sich an die momentane Streckungsrate anzupassen. Dementsprechend wirkt die Streckung mit vollem Umfang, wie bei einer stationären laminaren Flamme ($I = 1$). Für $\eta_{turb} > 1,2$ ist der Effizienzparameter $I < 1$, und somit ist der Einfluss der turbulenten Flammfrontstreckung (Markstein-Zahl-Effekt) auf die laminare Brenngeschwindigkeit der turbulenten Flamelets geringer als bei einer stationären laminaren Flamme. Die Effizienz der Markstein-Zahl lässt sich in diesem Fall nach der Gleichung (3.78) bestimmen. Die von Weiß definierte Potenzfunktion ist nur bei Umgebungsdruck und Gemischen mit positiver Ma-Zahl validiert.

4

4 Experimenteller Versuchsaufbau und Messtechnik

4.1 Versuchsanlage

In Rahmen dieser Arbeit wird für die Bestimmung der laminaren und turbulenten Eigenschaften der untersuchten Brennstoffe die sogenannte Bombenmethode angewendet. Die Versuchsanlage ist in **Abb. 4.1** schematisch dargestellt. Der Hauptbestandteil der Anlage ist ein aus Edelstahl hergestellter würfelförmiger Explosionsbehälter mit einer Kantenlänge von 270 mm und einem Hohlvolumen von 2,28 L (siehe **Abb. 4.2**). Der maximale Durchmesser einer Kugel, die gerade noch in den Behälter passt, ist 118 mm. Durch diese Maße kann eine sphärische Flamme einen maximalen Radius von 59 mm erreichen, bevor sie an die Innenwände des

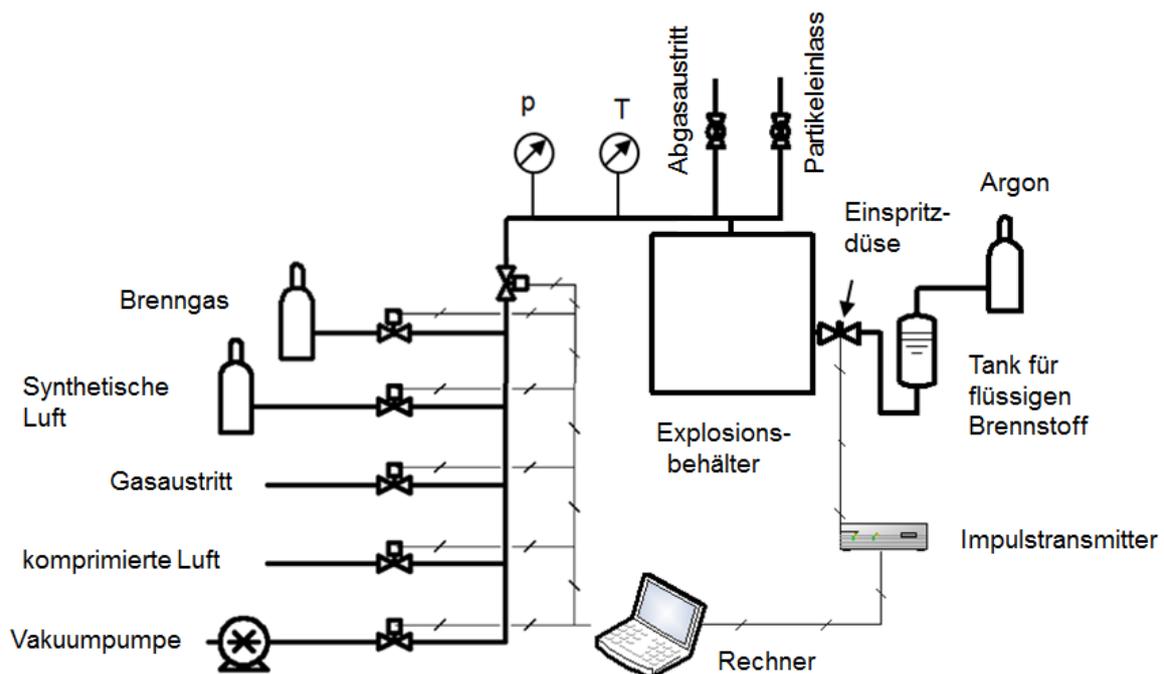


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage

Behälters stößt. Der optische Zugang in den Behälter wird über drei Fenster realisiert, die jeweils in der Mitte von Vertikalseiten des Würfels installiert sind. Die weiteren drei Öffnungen in den Seiten des Behälters wurden für Zündelektroden (oben und unten) und eine Einspritzdüse (hinten) verwendet. Weiterhin ist die Brennkammer mit acht Ventilatoren ausgestattet, die jeweils in den Ecken des Würfels montiert sind und jeweils von einem E-Motor angetrieben werden. Dies ermöglicht die Durchmischung und somit eine Homogenisierung des Gemisches. Für turbulente Versuche kann mit Hilfe der Ventilatoren eine isotrope Turbulenz vor und während der Verbrennung erzeugt werden. Die verwendeten Ventilatoren haben einen Durchmesser von 45 mm und sechs Flügel. Durch die Position in den Ecken des Würfels wird der optische Zugang nicht blockiert. Zusätzlich weist die Anlage eine Installation zum Befüllen, Spülen und Evakuieren des Behälters auf (siehe **Abb. 4.1**).

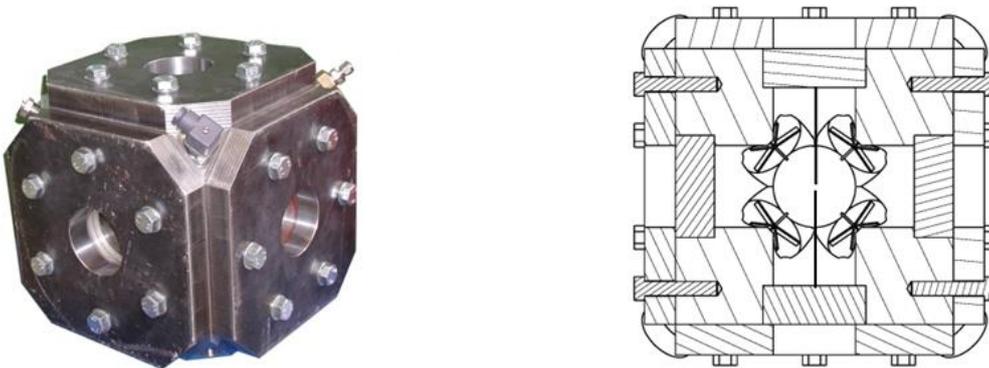


Abb. 4.2: Explosionsbehälter: Außenansicht (links) und Querschnitt (rechts) [Wei08]

Die Vorbereitung eines Gemisches mit der gewünschten Luftzahl erfolgt nach der Partialdruckmethode. Dabei wird die angeforderte Zusammensetzung mithilfe des Partialdruckes der Reaktanden erreicht. Vor dem Füllvorgang wird der Behälter drei Mal mit trockener Luft ausgespült und danach auf einen Druck unter 20 mbar evakuiert. Vor dem eigentlichen Befüllungsprozess wird ein Druck von unter 2 mbar erreicht und dann mit dem eingestellten Gemisch befüllt. Über einen Durchflussregler kann die Geschwindigkeit des Druckanstieges geregelt werden, sodass der geforderte Druck, und damit die nötige Stoffmenge, exakt erreicht wird. In diesem Zusammenhang wird ein hochempfindlicher Drucksensor (PAA-33X, Keller GmbH) verwendet, um den Druck so präzise wie möglich zu überwachen. Bei Versuchen mit gasförmigen Brennstoffen wird zuerst Luft und dann Brennstoff aus der Flasche über

Durchflussregler eingefüllt. Bei den Versuchen mit flüssigen Brennstoffen wird nach dem Füllen mit Luft die geforderte Brennstoffmenge eingespritzt. Vor der Einspritzung werden die Ventilatoren gestartet, um eine homogene Verteilung des Brennstoffes und der Temperatur im darauffolgenden Einspritzvorgang sicherzustellen. Wird die turbulente Flamme untersucht, bleiben die Ventilatoren während des Verbrennungsvorgangs in Betrieb. Bei der Untersuchung der laminaren Flamme wird nach dem Einspritzen des Brennstoffes das Gemisch ruhen gelassen, um laminare Bedingungen zu erhalten. Der gesamte Füllprozess wird durch ein Computerprogramm kontrolliert, um eine gute Reproduzierbarkeit der Experimente zu garantieren.

Das Gemisch wird mittels zweier Elektroden im Zentrum des Würfels durch einen elektrischen Funken gezündet. Die Elektroden sind mit einem Hochstrom-Impuls-Generator (IPG 1522, Hilo GmbH) verbunden. Die Zündenergie lässt sich durch Verwendung und Kombinationen verschiedener Ladekondensatoren theoretisch zwischen 1 mJ und 10 J (Zündspannung 1 - 15 kV) variieren. Für alle Messungen wurde eine Zündenergie von etwa 35 mJ angewendet, um auch Gemische in der Nähe der Zündgrenze zünden zu können.

4.2 Erweiterung der Anlage zur Untersuchung von flüssigen Brennstoffen

In Rahmen dieser Arbeit wird Verbrennung unter laminaren und turbulenten Strömungsbedingungen sowohl gasförmiger als auch flüssiger Brennstoffe unter höheren Drücken und Temperaturen untersucht. Für die Untersuchung wird eine bereits bestehende Anlage, die von Weiß [Wei08] aufgebaut wurde, verwendet. Vor Beginn der Versuche musste die Anlage jedoch erweitert werden, damit überatmosphärische Bedingungen eingestellt werden konnten. Um die gewünschte Erweiterung der Anlage zu erreichen, wurden die Entwicklung und der Aufbau folgender Systeme notwendig:

- Heizsystem
- System zur Einspritzung der flüssigen Brennstoffe
- System zur Turbulenzgenerierung

4.2.1 Heizsystem

Der flüssige Zustand mancher untersuchten Brennstoffe bei Umgebungstemperatur erfordert die Durchführung der Experimente bei erhöhten Temperaturen. Nur so kann man nach der Vorverdampfung des Brennstoffes vor der Zündung ein homogenes gasförmiges Gemisch erzielen. Demzufolge wurde ein Heizsystem in die Wände des Behälters installiert. Der Hauptbestandteil des Heizsystems besteht aus zwölf Heizpatronen. Die Patronen sind in der Mitte jeder Würfelnkante in Richtung zum Zentrum des Behälters installiert, siehe **Abb. 4.3**. Diese symmetrische Position der Heizelemente gewährleistet eine homogene Temperatur des gesamten Behälters und damit auch des Gemisches. Jede Heizpatrone hat eine Leistung von 800 W. Daher ist die gesamte Systemleistung von etwa 10 kW ausreichend, um den Explosionsbehälter mit der Masse von ungefähr 250 kg in kurzer Zeit zu erhitzen.

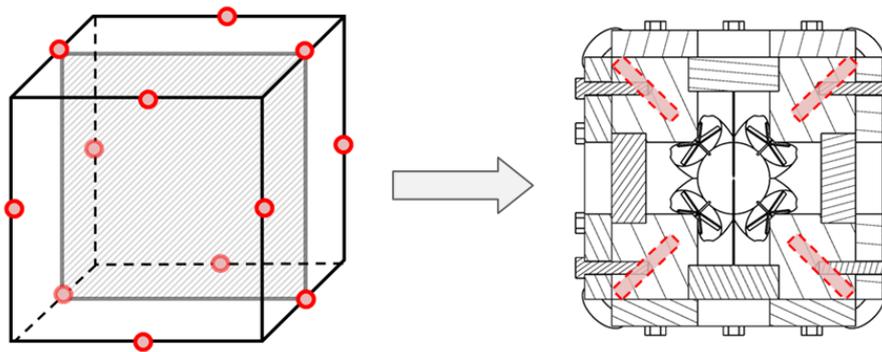


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Position der Heizpatronen im Explosionsbehälter (links) und im Querschnitt (rechts)

Vor dem Aufbau des Heizsystems wurde eine numerische Simulation des Aufheizprozesses durchgeführt. Das Ziel der Simulation war, das Temperaturfeld zu ermitteln und dementsprechend eine optimale Position der Patronen herauszufinden. Außerdem hat die Simulation Erkenntnisse über die notwendige Wärmeleistung zur Aufwärmung der Anlage geliefert. Diese Information war hilfreich bei der Auswahl der Heizpatronen mit adäquater Energie, um eine schnelle Aufheizung zu gewährleisten.

Um die Temperatur des Würfels zu kontrollieren, wird der Betrieb der Heizelemente von einer Prozesssteuerung ständig überwacht und reguliert. Im Gegensatz zu Reglern, die nur in zwei Zuständen („on-off“) arbeiten, variiert der angewendete Regler die Heizungsleistung gemäß dem Unterschied zwischen aktueller und Solltemperatur. Auf diese Weise wird die Heizleistung in Abhängigkeit von der aktuellen Temperatur eingestellt, was eine langsame Annäherung an die Solltemperatur gewährleistet. Die Temperatur-Rückinformation am Regler wird

mithilfe eines Thermoelementes, das in der Wand in der Nähe eines Heizelementes installiert ist, bereitgestellt. Das Heizsystem sorgt für eine konstante Temperatur, die unabhängig von äußeren Einflüssen ist, d.h. die Wärmeverluste werden automatisch vom Regler kompensiert. Diese automatische Korrektur ermöglicht die Einhaltung der erwünschten Temperatur für längere Zeit ohne bedeutende Temperaturfluktuationen (max. $\pm 3^{\circ}\text{C}$).

Die Überwachung mehrerer Temperaturwerte an unterschiedlichen Orten in den Würfelwänden erlaubt eine Rekonstruktion der Temperaturverteilung in der Brennkammer. Auf diese Weise wird das Temperaturfeld der Behälterwände beobachtet. Zusätzlich befindet sich ein Thermoelement innerhalb des Behälters, um die genaue Temperatur des Gemisches zu halten. Das System für die Temperaturüberwachung besteht aus einem NI FieldPoint 1000 Controller mit einem FP-TC-120 Modul, um die Temperatur der Thermoelemente ablesen zu können. Das Modul ist auf eine spezielle Abzweigdose montiert, die mögliche Temperaturgradienten minimiert, weil solche Gradienten in der Nähe der Kaltlötstelle des Thermoelementes erhebliche Temperaturmessfehler verursachen können. Für die Messung werden Thermoelemente vom Typ K (NiCr-Ni) eingesetzt.

4.2.2 System zur Einspritzung der flüssigen Brennstoffe

Die Zufuhr des flüssigen Kraftstoffs in die Brennkammer wird durch einen Einspritzvorgang erzielt. Dadurch wird der Brennstoff fein zerstäubt, was die Voraussetzung für eine schnelle und vollständige Verdampfung ist. Die Einspritzung der Brennstoffe ist ein weit verbreiteter Prozess in zahlreichen industriellen Teilgebieten, wie z. B. der Automobilindustrie. Demzufolge wird hier eine Einspritzdüse für Kraftfahrzeuge HDVE 5 der Firma Bosch eingesetzt. Diese Einspritzdüse hat eine Multiloch-Spray-Aufbereitung mit einem Spraywinkel von ungefähr 70° . Das bietet eine bessere Zerstäubung und Verdampfung des verwendeten Brennstoffes im Vergleich zum Spraybild, das mit einer Einlochdüse aufbereitet wird. Das System für die Einspritzung wird schematisch in **Abb. 4.4** dargestellt. Für die Einspritzung wird ein Druck von 100 bar verwendet. Damit wird der Empfehlung des Herstellers gefolgt, um eine optimale Zerstäubung und Verdampfung des Brennstoffes zu erreichen. Spritzt man den Brennstoff in Form eines Sprays ein, entstehen kleine Tröpfchen mit einer hohen spezifischen

Oberfläche. Ist der Dampfdruck des eingespritzten Brennstoffes kleiner als dessen Sättigungsdruck bei einer bestimmten Temperatur, ermöglicht dies eine vollständige Verdampfung des Brennstoffes. Dies erlaubt die Anwendung der Partialdruckmethode für die Aufbereitung des Gemisches, die bisher nur bei gasförmigen Brennstoffen Anwendung fand [Wei08]. Die Partialdruckmethode basiert auf der Beziehung zwischen dem Partialdruck, der Temperatur und der Stoffmenge in einem vorgegebenen Volumen. Bei der Befüllung mit Luft und dem gasförmigen Brennstoff wird hierfür das ideale Gasgesetz verwendet. Jedoch muss diese Gleichung für flüssige Brennstoffe durch den Realgasfaktor modifiziert werden, um das Realgasverhalten zu berücksichtigen.

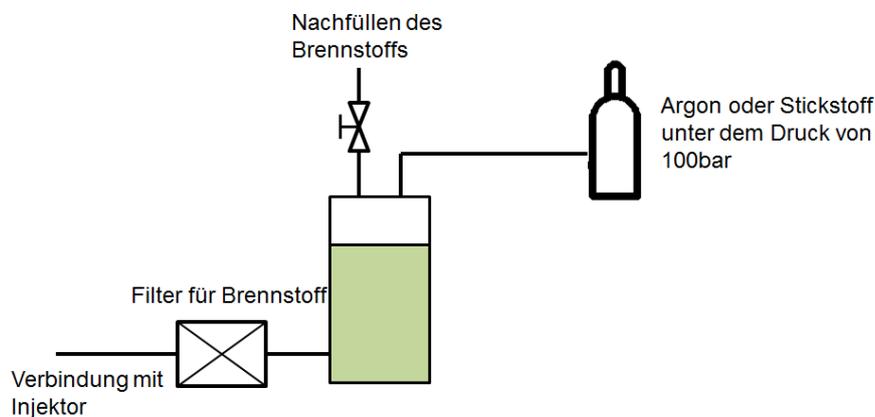


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Einspritzsystems

Während der Aufbereitung des Gemisches wird die Menge an flüssigem Brennstoff, die für eine gewünschte Luftzahl angefordert wird, durch mehrere Einspritzungen kleinerer Brennstoffmengen erreicht. Zwischen den Einspritzungen wird ausreichende Zeit gewartet, damit alle Bestandteile des Brennstoffes verdampfen können und sich eine Druckerhöhung ergibt, die mit der jeweiligen Einspritzmenge korreliert. Die Einspritzmenge des Brennstoffes wird über die Öffnungszeit der Einspritzdüse eingestellt. Dafür wird ein Pulstransmitter benutzt, der eine Feinregulierung der Öffnungszeit bietet.

Die ursprüngliche Idee war, eine sehr kurze Einspritzzeit einzustellen, um damit alle benötigten Stoffmengen, durch einfaches Multiplizieren mit der Anzahl der Einspritzvorgänge, erstellen zu können. Allerdings ließ sich mit der eingesetzten Hardware eine so extrem kurze Einspritzzeit nicht realisieren. Daher musste vor der experimentellen Untersuchung nicht nur eine Öffnungszeit sondern ein Bereich an Öffnungszeiten der Düse kalibriert werden. Um sicherzustellen, dass die mit

partialem Druck bestimmte Einspritzmenge die Realität wiedergibt, wurden die Einspritzmengen für verschiedene Einspritzzeiten ebenso durch Wiegen bestimmt. So konnte man feststellen, ob die Partialdruckmethode anwendbar war bzw. ob der Kraftstoff vollständig verdampft war. In **Abb. 4.5** (links) ist ein Kalibrierungsdiagramm am Beispiel von Kerosin Jet A-1 bei einer Temperatur von 200°C dargestellt. Für die Kalibrierung werden die Öffnungszeiten der Einspritzung mit 3,3 ms, 5,6 ms und 7 ms ausgewählt. Die bestimmten Brennstoffmengen zeigen für alle geprüften Einspritzzeiten gute Übereinstimmung.

Theoretisch wäre es möglich, dass ein Teil des Brennstoffes nach der Anfangsverdampfung in die flüssige Form zurückkehrt. Um dies auszuschließen, wurde der partielle Druck des eingespritzten Brennstoffes über eine längere Zeit überwacht, siehe **Abb. 4.5** (rechts). Das Diagramm zeigt einen nahezu konstanten Wert über einen Zeitraum von 10 min. Dies bestätigt, dass der Kraftstoff innerhalb des für das Experiment benötigten Zeitraums nicht wieder kondensiert.

Für die Einstellung der Einspritzzeit für ein bestimmtes Experiment bzw. für eine gewünschte Luftzahl wurde zuerst eine Gleichung zur Berechnung der notwendigen Öffnungszeit mittels einer Trendlinie aufgestellt. Die verwendete Öffnungszeit lag immer zwischen 3,3 ms und 7 ms. Größere Mengen an Brennstoff wurden durch mehrfache Einspritzvorgänge erreicht. Nur so kann gewährleistet werden, dass ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen der Brennstoffmenge und der Öffnungszeit besteht.

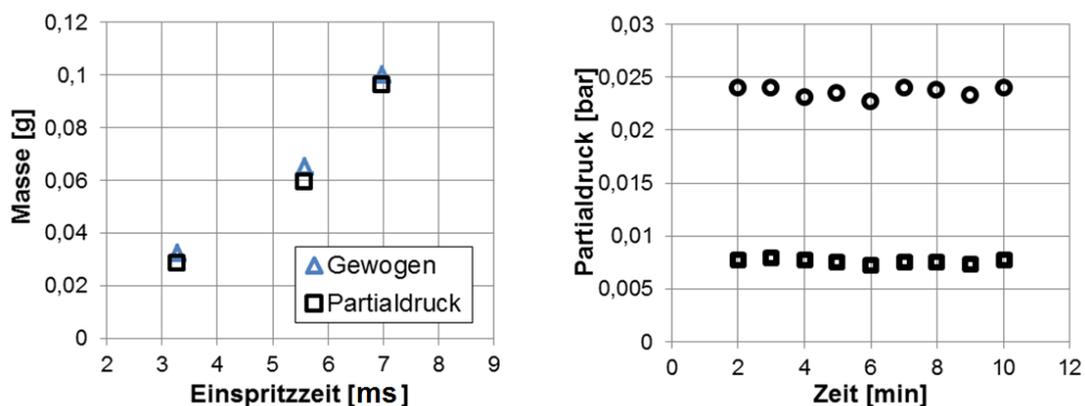


Abb. 4.5: Kalibrierung des Einspritzsystems mit Kerosin: Vergleich der Messmethoden (links) und des Partialdruckverlaufs für zwei unterschiedliche Einspritzmengen (rechts)

Nach der Produktspezifikation hat die Spitze der Einspritzdüse eine maximale Einsatztemperatur von 150°C, wobei ihr Körper nicht einer Temperatur über 120°C

ausgesetzt werden darf. Wegen ihrer Funktionalität muss die Düse in der Behälterwand montiert werden. Da vorgesehen ist, den Behälter über 200°C aufzuheizen, muss die Düse gekühlt werden. Dafür wird die Düse in einen „Einbausteckblock“ montiert. Die Temperatur des Blocks wird mithilfe des Geräts TOOL-TEMP TT-380 überwacht und reguliert. Weil die zulässige Höchsttemperatur des Einbaublocks niedriger als die für die verschiedenen Versuche benötigte Temperatur liegt, wird die innere Oberfläche des Blocks mit Keramik isoliert. Dadurch wird außerdem eine Kondensation von Brennstoffen an der Bauteiloberfläche vermieden.

4.2.3 System der Turbulenzgenerierung

Sowohl die Generierung der Turbulenz als auch die Homogenisierung des Gemisches vor der Zündung erfordert den Einsatz von Turbulenzerzeugern innerhalb der Brennkammer. Für die Versuche bei Zimmertemperatur wurde das Problem so gelöst, dass Ventilatoren innerhalb der Brennkammer direkt auf die jeweiligen E-Motoren bzw. die Welle der Motoren montiert wurden. Die Motoren wurden in der Wand des Behälters installiert, so dass ein direkter Kontakt zwischen Flamme und Motorengehäuse nicht vorkommen kann [Wei08]. Die maximale Arbeitstemperatur des E-Motors von 70°C erlaubt jedoch keine Verwendung des gleichen Prinzips für die Versuche bei höheren Temperaturen. Dementsprechend war notwendig, das System für die Turbulenzerzeugung so zu ändern, dass sich nun die E-Motoren außerhalb der Brennkammer befinden, wobei die Ventilatoren ihre Position beibehalten müssen. Hierfür wurde eine neue Konstruktion erstellt. Die Konstruktion hatte die folgenden Hauptanforderungen:

1. Rotierende Elemente (Drehzahl bis 10.000 RPM) bei hohen Drücken und Temperaturen
2. Verbindung der rotierenden Teile außerhalb und innerhalb des Behälters ohne die Abdichtung der Brennkammer zu gefährden

Die Verwendung spezieller hochoberflächentemporalbeständiger Kugellager mit einer maximalen Einsatztemperatur von 300° C und gleichzeitig kompakten Abmessungen mit einem Durchmesser von 16mm bzw. 10mm, war entscheidend für die Lösung

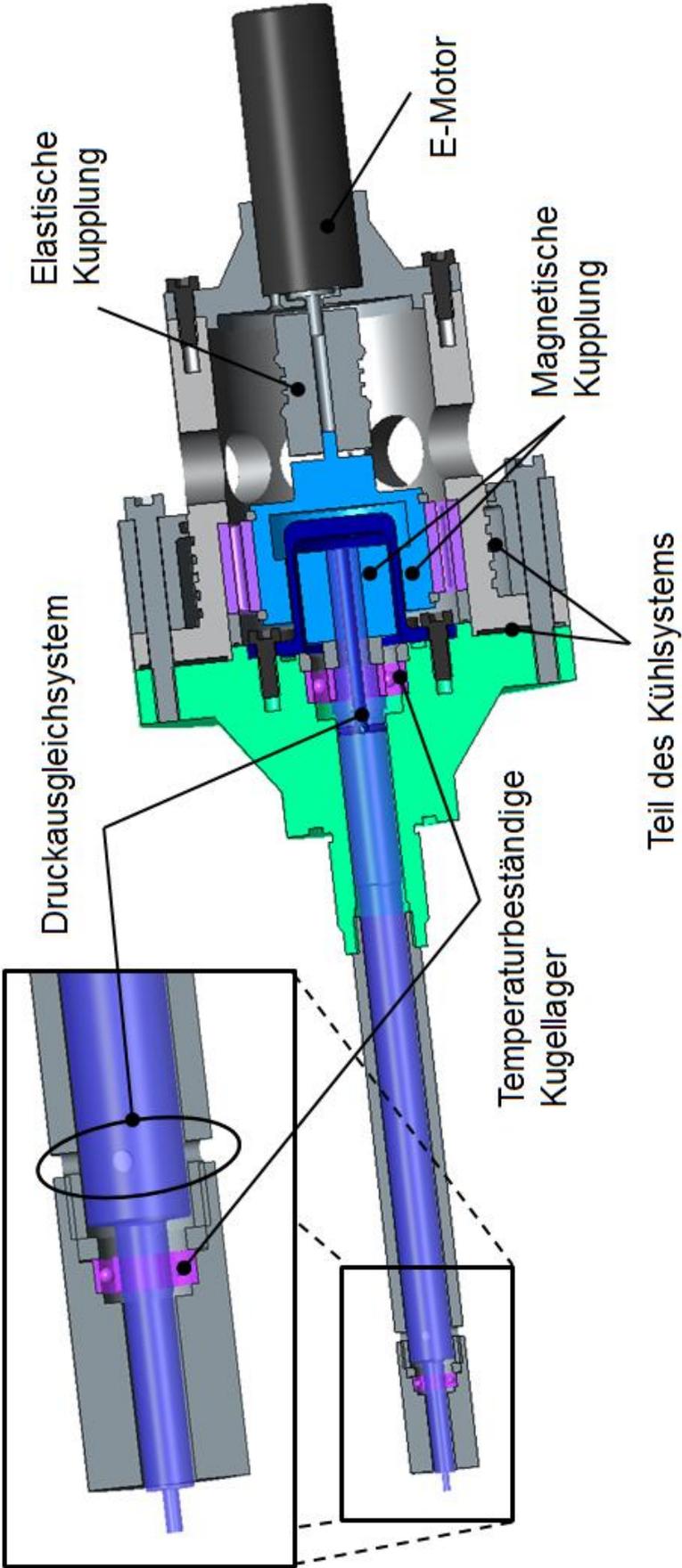


Abb. 4.6: Turbulenzerzeuger

des ersten genannten Problems. Andernfalls wäre ein zusätzliches Kühlsystem für die Kugellager erforderlich gewesen, wodurch die kompakte Konstruktion für die Übertragung der Rotation wesentlich aufwendiger geworden wäre. Da kein konventionelles Kugellager die Voraussetzungen erfüllte, wurden die Kugellager als Sonderanfertigung für diesen Einsatz hergestellt. Magnetische Kupplungen wurden für die Lösung des zweiten Problems angewendet. Der Einsatz solcher Kupplungen verringert das Problem des Abdichtens rotierender Teile auf das Abdichten stationärer Teile, da sie eine berührungslose Übertragung des Drehmoments und der Rotation zwischen den Teilen ermöglichen. Die Konstruktion des Turbulenzerzeugers ist in **Abb. 4.6** dargestellt. **Abb. 4.7** und **Abb. 4.8** zeigen die im Explosionsbehälter montierten Turbulenzerzeuger.

Die Turbulenzerzeuger werden mit E-Motoren „EC Motor EC22BL D 100W KL 1WE A“ mit dem Encoder „Tacho MR 512IMP 3K 32P ASIC“ der Firma Maxonmotor



Abb. 4.7: Der Explosionswürfel mit eingebauten Turbulenzerzeugern

angetrieben. Jeder Motor hat eine Leistung von 100 W, was die Anwendung von hohen Drehzahlen auch bei den untersuchten erhöhten Druckbedingungen ermöglicht. Das Drehmoment des E-Motors ist kleiner als das Übertragungsdrehmoment der magnetischen Kupplung, wodurch ein Schlupf des Motors und des Ventilators ausgeschlossen ist. Der Encoder, der sich im gleichen Gehäuse mit dem E-Motor befindet, zählt 512 Impulse pro Umdrehung, was eine sehr präzise Regelung der Drehzahl ermöglicht. Für alle untersuchten Bedingungen wurde eine maximale Abweichung von ± 5 RPM beobachtet, was im ungünstigsten Fall, bei kleinster verwendeter Drehzahl, in einem Fehler von 0,2% resultiert. Die Drehzahl der E-Motoren wurde mit PI Controller „EPOS 2 24/5“ geregelt. Für die Steuerung der allen acht Controller wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm in LabVIEW Software geschrieben.

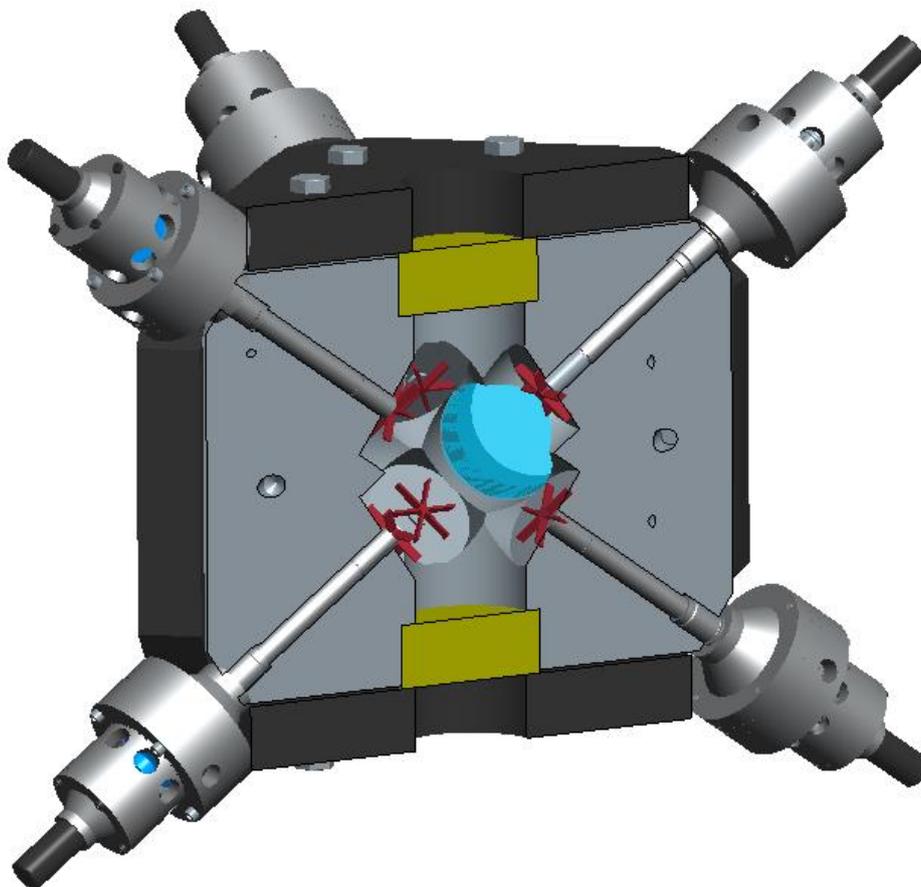


Abb. 4.8: Der Explosionswürfel mit eingebauten Turbulenzerzeugern – Querschnitt

4.3 Messung der dynamischen Druckänderung zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit

Mithilfe eines thermodynamischen Modells lässt sich aus dem Drucksignal in einem geschlossenen Behälter die Brenngeschwindigkeit bestimmen. Der Bombenmethode liegt die Idee zugrunde, dass mittels thermodynamischer Überlegungen die Beziehungen hergeleitet werden können, mit denen sich - durch Aufzeichnungen transients Druck/Zeit-Verläufe während der instationären Flammenausbreitung in einem adiabaten geschlossenen System - die Brenngeschwindigkeit berechnen lässt. Die Grundlagen des Modells sind in der Literatur [Bra76, Lew87] zu finden. Die Bombenmethode wurde schon häufig zur Untersuchung sowohl laminarer als auch turbulenter Flammen angewendet [Karp80, Met82, Nas89, Lei97, Bra98, Bru03, Wei08]. Folgende Annahmen werden hierbei getroffen:

- die Verbrennung ist adiabatisch
- ideale Gase
- sphärische Flammenfrontausbreitung
- konstanter Isentropenexponent
- ortsunabhängiger Druck im gesamten System
- die Dicke der Flammenfront ist vernachlässigbar klein im Vergleich zum momentanen Flammenfrontradius

Unter diesen Annahmen lässt sich eine Beziehung zwischen dem relativen Anteil der unverbrannten Gase $\frac{M_u(t)}{M_{u0}}$ und dem momentanen Systemdruck $p(t)$ ableiten

$$\frac{M_u(t)}{M_{u0}} = \frac{p_E - p(t)}{p_E - p_0}. \quad (4.1)$$

Mit der Isentropenbeziehung

$$\frac{\rho_u}{\rho_u(t)} = \left(\frac{p_0}{p(t)} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (4.2)$$

und der Tatsache, dass die Summe von Frisch- und Abgasvolumen dem Hohlvolumen des Behälters entspricht, lässt sich mittels der Gleichung (4.1) die folgende Beziehung zwischen dem momentanen Druck und dem Flammenfrontradius R ableiten:

$$R = R_{\ddot{a}q} \left[1 - \left(\frac{p_0}{p(t)} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \cdot \frac{p_E - p(t)}{p_E - p_0} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.3)$$

Dabei ist: κ isentroper Exponent, p_0 der Anfangsdruck bzw. der Druck vor der Zündung, p_E der herrschende Druck am Ende der Verbrennung von einem adiabaten isochoren System. Der Letztere hängt ausschließlich vom Frischgasgemisch und den Anfangsbedingungen ab und lässt sich mit einem thermodynamischen Gleichgewichtsprogramm berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Gleichgewichtszustand mit dem Programm GASEQ berechnet. $R_{\ddot{a}q}$ ist der äquivalente Radius des Hohlvolumens des Behälters, der sich bei nicht kugelförmigem Behälter folgendermaßen berechnen lässt:

$$R_{\ddot{a}q} = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.4)$$

Der Flammenfrontradius, der nach Gleichung (4.4) berechnet wird, stellt eine mittlere Größe dar, die - besonders im Fall einer turbulenten Flammenausbreitung - lokal von der tatsächlichen Flammenposition abweichen kann [Lei97]. Der so bestimmte Radius entspricht dem mittleren Flammenradius bzw. dem Radius einer Rauchkugel, deren Masse gerade gleich der bis zu diesem Zeitpunkt verbrannten Frischgasmasse im Versuchsbehälter ist.

Zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit wird ein differentielles Volumenelement des Frischgases in Form einer Kugelschale betrachtet und eine Bilanz über die Umsetzung von Frischgas in Abgas gezogen

$$\frac{dM_u(t)}{dt} = -4\pi R^2 S \rho_u(t) \quad (4.5)$$

Dabei muss man die Gl. (4.1) nach der Zeit ableiten:

$$\frac{dp(t)}{dt} = - \frac{p_E - p_0}{M_{u0}} \cdot \frac{dM_u(t)}{dt} \quad (4.6)$$

Schließlich erhält man aus den Gln. (4.1), (4.2), (4.5) und (4.6) den Zusammenhang zwischen der Brenngeschwindigkeit und dem Druck bzw. der zeitlichen Druckänderung [Lei97]:

$$S = \frac{R}{3} \cdot \frac{1}{p_E - p_0} \cdot \left(\frac{p_0}{p(t)} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_0}{p(t)} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \cdot \frac{p_E - p(t)}{p_E - p_0} \right]^{-\frac{2}{3}} \cdot \frac{dp(t)}{dt}. \quad (4.7)$$

Die so berechnete Geschwindigkeit beschreibt den Fortschritt der Flammenfront - relativ zur Frischgasgeschwindigkeit - in Bezug auf den mittleren Radius und stellt dadurch eine mittlere Brenngeschwindigkeit dar. Je nachdem, ob es sich um eine Verbrennung unter laminaren oder turbulenten Strömungsbedingungen handelt, wird mit Gl. (4.7) eine laminare bzw. turbulente Brenngeschwindigkeit bestimmt.

Nach Gl. (4.7) ist es also möglich, die Brenngeschwindigkeit einer sphärischen Flammenfrontausbreitung im geschlossenen Behälter bzw. einer isochoren Flamme, nur mit der Messung des zeitlichen Druckverlaufs zu bestimmen. Im Weiteren kann man mittels Gl. (4.3) und Gl. (4.7) jedem Druck einen Radius bzw. die Brenngeschwindigkeit zuordnen. Um oben die dargestellte Messmethode einzusetzen, muss der Druckverlauf hinreichend genau gemessen werden. Dabei muss der Sensor in einem Hochfrequenz-Bereich arbeiten, da der ganze Verbrennungsvorgang nur wenige Millisekunden dauert.

In Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Druckaufnehmer eingesetzt, deren technische Daten in **Tab. 4.1** aufgelistet sind. Der Sensor 113A21 wurde bereits in [Bru03, Wei08] eingesetzt und hat sich als geeignet zum Messen des Druckanstiegs in einem Explosionsbehälter erwiesen. Da dieser Sensor nur für die Betriebstemperaturen bis 130°C geeignet ist, wird er nur für Experimente bei Umgebungstemperatur angewendet. Für die höheren Arbeitstemperaturen wird das Modell 116B der gleichen Firma eingesetzt, das für den Temperaturbereich bis 345°C ausgelegt ist. Die höhere Arbeitstemperatur des Sensors wird erreicht, indem alle temperaturempfindlichen Komponenten nicht direkt im Sensor sondern in einem

Tab. 4.1: Technische Daten der angewendeten piezoelektrischen Druckaufnehmer

Hersteller	PCB Piezotronics Inc.	
Modell	113A21	116B (mit Verstärker PCB-422E03)
Empfindlichkeit	2,7579 bar/V	10,15 bar/V
Maximaler Druck	ca. 9 bar	ca. 20 bar
Resonanz-Frequenz	500 kHz	55 kHz
Arbeitstemperaturbereich	-73 bis 130 °C	-240 bis 345 °C

In-line-Verstärker eingebaut sind. Aus diesem Grund sind in **Tab. 4.1** die Daten des Sensors in Kombination mit dem hier angewendeten Verstärker PCB 422E03 aufgelistet.

Vor der Verwendung des Hochtemperatur-Drucksensors für die Messung wurde eine Validierung durchgeführt. Hierzu wurde die Brenngeschwindigkeit von gleichen Brennstoff/Luft-Gemischen bei atmosphärischen Bedingungen mit beiden angewendeten Sensoren gemessen und verglichen. Die mit verschiedener Hardware ermittelten Brenngeschwindigkeiten zeigten gute Übereinstimmung bei mehreren Validierungsgemischen. Damit wurde die Tauglichkeit des Hochtemperatur-Drucksensors zur Anwendung bei Verbrennungsvorgängen bestätigt. Das vom Sensor aufgenommene Drucksignal wird von einem Speicheroszilloskop digitalisiert. Über ein Polynom wird der Druckverlauf gefittet und die zeitliche Druckänderung berechnet.

Diese Messmethode erlaubt keine Brenngeschwindigkeitsbestimmung in der Anfangsphase bei kleinen Radien, da in diesem Bereich der Druckanstieg nicht ausreichend groß ist. Mit zunehmendem Radius nimmt die Flammenoberfläche zu, was durch den erhöhten Umsatz eine Zunahme des Druckanstiegs verursacht. Die Auswertung der Brenngeschwindigkeit erfolgt daher erst bei einem Radius, der sich versuchsabhängig zwischen 20 mm und 30 mm befindet.

4.4 Lasermesstechnik

In Rahmen dieser Arbeit wird sowohl zur Charakterisierung des Strömungsfeldes in der Brennkammer als auch zur Bestimmung der momentanen Flammenfrontposition Lasermesstechnik eingesetzt. Zur Vermessung des Strömungsfeldes wird die PIV („Particle image velocimetry“)-Messmethode benutzt. Die Flammenfrontausbreitung wird mithilfe sogenannter Mie-Streuung-Laser-Messmethode erfasst. Die beiden Verfahren verlangen den gleichen Aufbau, der in **Abb. 4.9** schematisch dargestellt ist.

Hauptbestandteile des Messsystems sind: Doppelkavität Nd:YLF Laser (Litron LDY 304) und Hochgeschwindigkeitskamera (FASTCAM Ultima APX-RS, Photron Ltd.). Die technischen Daten des Lasers und der Kamera sind in **Tab. 4.2** und **Tab. 4.3** aufgelistet.

Mittels Zylinderlinsen wird ein Laser-Lichtschnitt erzeugt und das Würfelinnere beleuchtet. Senkrecht dazu wird die Hochgeschwindigkeitskamera mit Fokus auf die Laserlichtebene montiert. Um das Hintergrundsignal zu minimieren, wird ein Bandpassfilter mit der Bandweite von $527 \pm 5 \text{ nm}$ vor der Kamera positioniert, um alle Lichtquellen außer dem Laserlicht auszufiltern. Um Kamera und Laser zeitlich zu synchronisieren, wird ein Hochgeschwindigkeitskontroller der Firma LaVision eingesetzt.

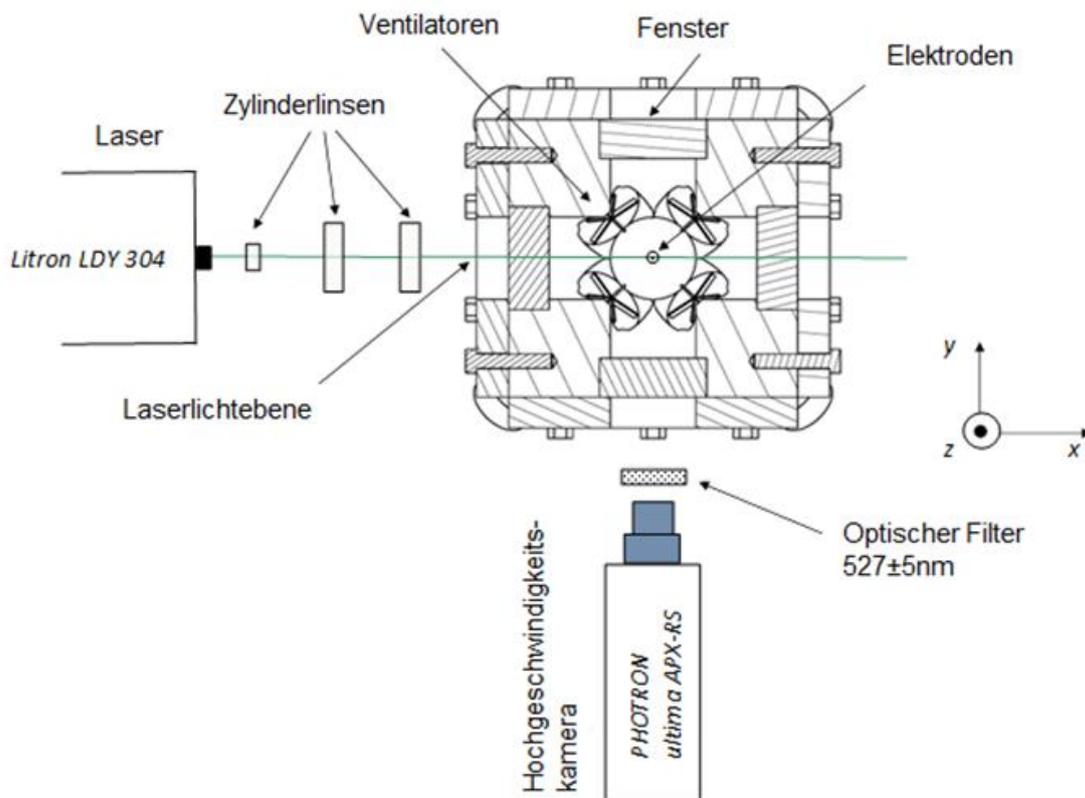


Abb. 4.9: Schematische Darstellung des Lasermessverfahrens

Tab. 4.2: Haupteigenschaften des Litron LDY 304 Lasers

Ausgangswellenlänge	527 nm
Maximale Pulsenergie bei einer Arbeitsrate von 1kHz	30 mJ/Puls
Pulsdauer bei einer Arbeitsrate von 1kHz	Ca. 150 ns
Maximale Arbeitsrate per Kavität	10 kHz

Tab. 4.3: Haupteigenschaften der FASTCAM Ultima APX-RS Kamera

Typ des Sensors	CMOS
Maximale Auflösung	1024 x 1024 Pixel
Maximale Arbeitsrate bei maximaler Auflösung	3 kHz

Im Folgenden werden die beiden benutzten Techniken zur Bestimmung der Flammenfrontposition bzw. zur Geschwindigkeitsmessung des Strömungsfeldes detaillierter beschrieben.

4.4.1 Messung der Turbulenzeigenschaften im Explosionsbehälter

Zur Charakterisierung des turbulenten Feldes bzw. der mittleren Strömungs- und Schwankungsgeschwindigkeit wird im Rahmen dieser Arbeit die PIV-Methode eingesetzt [Kom98, Hins93]. Dieses Messverfahren ermöglicht eine berührungslose Bestimmung der richtungsaufgelösten Strömungsgeschwindigkeiten. Zu diesem Zweck muss man der Strömung Partikel hinzufügen, die so klein sind, dass sie der Strömung trägheitslos folgen. So kann man die Bewegung der Partikel verfolgen und deren Geschwindigkeit mit der Strömungsgeschwindigkeit gleichsetzen. Der Grundgedanke dieser Messmethode besteht darin, die Lage der Partikel an zwei aufeinander folgenden Zeitpunkten in der gesamten Bildebene zu erfassen, und dadurch die Partikelverschiebungen innerhalb des Zeitintervalls festzustellen. Diesbezüglich wird die Geschwindigkeit nicht nur in einem Punkt, sondern simultan in einer ganzen Ebene des Strömungsfeldes bestimmt. Die Bildebene wird mit dem Laserlichtschnitt erzeugt, der in der Regel in Strömungsrichtung ausgerichtet werden soll. Die Partikel, die sich in der Laserebene befinden, streuen das einfallende Laserlicht und werden dadurch optisch erkennbar. Die Partikel bzw. deren Positionen können dann mit einer Kamera aufgenommen werden, die auf die Laserebene fokussiert wird. Das Zeitintervall zwischen den Bildern muss an die Strömungsgeschwindigkeit angepasst werden.

Bei der PIV-Messtechnik kann man zwischen zwei Bildverfahren unterscheiden: Einzelbildverfahren und Doppelbildverfahren. Beim Einzelbildverfahren wird aus jedem aufgenommenem Bild ein Vektorfeld bestimmt. Hierfür muss der Laser während der Beleuchtungszeit eines Bildes der Kamera zweimal die Schnittebene belichten. So bekommt man die gleichen Partikeln aus den zwei verschiedenen Zeitpunkten in demselben Bild aufgenommen. Das Vektorfeld wird schließlich mithilfe der sogenannten Autokorrelationsfunktion bestimmt. Beim Doppelbildverfahren wird für die Bestimmung eines Vektorfeldes ein Bilderpaar benutzt. Für die Auswertung wird die sogenannte Kreuzkorrelationsfunktion angewendet. Weiterhin kann man beim Doppelbildverfahren zwischen „Continuous Rate Mode“ und „Frame Straddling Mode“ unterscheiden. Beim ersten Modus arbeiten der Laser und die Kamera mit

gleicher Frequenz, so dass zwischen jeweils zwei nacheinander aufgenommenen Bildern ein Strömungsfeld berechnet werden kann. Beim zweiten Modus werden bereits bei der Aufnahme die Bilder zu Paaren sortiert. Um in diesem Modus arbeiten zu können, wird ein Doppelpuls-Laser gebraucht. Beim Doppelpuls-Laser lässt sich sowohl die Wiederholungsfrequenz des Doppelpulses als auch die Zeit zwischen den Pulsen einstellen. Man kann nun das System so einstellen, dass der erste Impuls des Lasers am Ende der Beleuchtungszeit des ersten Bildes und der zweite Impuls am Anfang der Beleuchtungszeit des zweiten Bildes der Kamera aufgenommen werden. Damit lässt sich der Zeitabstand verkürzen, ohne die Frequenz der Kamera ändern zu müssen. Wie schon erwähnt, begrenzt dies jedoch die Auswertung auf bestimmte Bildpaare. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur das Doppelbildverfahren im „Frame Straddling Mode“ benutzt. Andere Verfahren werden dementsprechend nicht weiter diskutiert.

Zur Berechnung der Partikelverschiebung wird zuerst der aufgenommene Bildbereich in kleinere Bereiche, die sogenannten „Interrogation Areas“ unterteilt. Nun setzt man die Partikelposition der gleichen „Interrogation Area“ von zwei nacheinander aufgenommenen Bildern in Korrelation. So wird für jeden Bildbereich ein Geschwindigkeitsvektor ermittelt. Um Messfehler zu minimieren, betrachtet man nicht die einzelnen Partikel getrennt, sondern gleichzeitig alle Partikel, die sich in so einem Bildbereich befinden. Die Größe der „Interrogation Area“ muss angepasst werden, da sie sich auf die Messergebnisse auswirkt. Bei einer zu klein gewählten „Interrogation Area“ wird die Anzahl der Partikel zu gering, was die Genauigkeit der Messung negativ beeinflussen kann. Andererseits soll eine zu große „Interrogation Area“ vermieden werden, da in einem Bildbereich nur ein Vektor bestimmt wird. Dieser Vektor stellt die mittlere Geschwindigkeit des Bereiches dar. Aus dem Grund liefert diese Messtechnik kleinere Werte der Geschwindigkeit als z.B. das LDA (Laser-Doppler-Anemometrie)- Messverfahren, welches die Geschwindigkeit punktweise bestimmt. Normalerweise wählt man die Größe der „Interrogation Area“ so, dass sie zwischen fünf und zehn Partikel beinhaltet.

Neben der Größe der „Interrogation Area“ ist es wichtig, den Zeitabstand zwischen den Bildern richtig einzustellen. Zu kleine Zeiten führen dazu, dass die Partikelbewegung kaum merkbar ist, wodurch sich die Messgenauigkeit erhöht. Zu große Zeitabstände erhöhen jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass die Partikel den

betrachteten Bildbereich verlassen. Des Weiteren verschlechtert sich die Korrelation zwischen den Bildern durch die dreidimensionale Bewegung der Partikel im Raum. Als Folge treten die Partikel senkrecht in die Laserebene ein und aus. Da solche Wanderpartikel nur auf einem Bild vorkommen, sind sie nicht zu korrelieren und können die Auswertung bzw. die Genauigkeit der Messung beeinflussen. Bei zu großen Zeitabständen haben die Partikel auch mehr Zeit, sich voneinander wegzubewegen. Dadurch kann sich die Position der Partikel zueinander so stark verändern, dass die Korrelation deutlich erschwert wird.

Alle PIV-Messungen werden mit maximaler Auflösung der Kamera (1024 x 1024 Pixel) bei einer Wiederholrate von 3 kHz durchgeführt. Der Laser wird ebenso auf 3 kHz Repetitionsrate pro Kavität eingestellt, wobei die Zeit zwischen zwei Pulsen variiert wird, um den optimalen Zeitabstand für jedes untersuchte Strömungsfeld zu erzielen. Als Tracer werden Magnesium-Oxide-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,7 μm verwendet, die sich schon in der Arbeit von Weiß als geeignet für solche Messungen erwiesen haben [Wei08].

Die Auswertung der aufgenommenen Bildpaare lässt sich sowohl in einem Schritt als auch in mehreren Schritten bzw. Iterationen ausführen. Im „Ein-Schritt-Verfahren“ werden übereinander liegende Bereiche von zwei unterschiedlichen Bildern miteinander korreliert. Das so erhaltene Vektorfeld wird als Lösung genommen. Beim zweiten Verfahren wird die Auswertung bzw. die Korrelierung zwischen den Bildern mehrmals wiederholt. Nun werden nach der ersten Iteration nicht gleichliegende Bereiche - wie im ersten Schritt - korreliert, sondern die Bereiche, die relativ zueinander verschoben sind. Die Verschiebung zwischen den Bereichen wird mithilfe der aus der vorhergehenden Iteration berechneten Geschwindigkeit bestimmt. Dadurch wird eine bessere Korrelation zwischen den Bildern erreicht bzw. eine höhere Auswertungsgenauigkeit gewährleistet. Die zweite Auswertung erfordert jedoch deutlich mehr Rechenaufwand. In der aktuellen Auswertung wird ein Mehrschrittverfahren mit sechs Iterationen angewendet. Dabei wird die „Interrogation Area“ nach dem zweiten Durchgang von 64 x 64 Pixeln mit einer Überlappung von 50 % auf 32 x 32 Pixel mit einer Überlappung von 75 % reduziert. Die Überlappung bedeutet, dass die untersuchten Bereiche teilweise übereinander liegen. Dadurch wird eine bessere Vektorauflösung in der Messebene erreicht. Schließlich wird eine Glättung des Vektorfeldes mit einem Pattern von 3 x 3 Vektoren durchgeführt, um

eventuelle Auswertungsfehler zu minimieren. Die mittleren Geschwindigkeiten ebenso wie die Schwankungsgeschwindigkeiten werden dann gemäß den folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\bar{u}_i(\vec{x}) = \frac{1}{N} \sum_1^N u_i(\vec{x}) \quad (4.8)$$

und

$$u_i'(\vec{x}) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N \tilde{u}_i^2(\vec{x})}. \quad (4.9)$$

Die Gleichungen (4.8) und (4.9) basieren auf den Gleichungen (3.3) und (3.4), wobei hier ein Ensemble-Mittelwert anstelle des Zeitmittelwertes bestimmt wird. N stellt die Anzahl der gemessenen Geschwindigkeiten dar und sollte so groß sein, dass eine statistische Unabhängigkeit gewährleistet ist. Das angewandte PIV-System ist ein 2D-System, was die Bestimmung der zwei Geschwindigkeitskomponenten ermöglicht, die sich in der Messebene befinden.

Für die volle Charakterisierung der Turbulenz ist es notwendig, neben den Geschwindigkeiten auch das turbulente Längenmaß zu bestimmen. Dies wird mit Hilfe der numerischen Form der Gl. (3.7) bestimmt:

$$L_t(x, y, z) = \sum R_i(\vec{x}, \Delta\vec{x}) \cdot \Delta x. \quad (4.10)$$

Die Korrelationsfunktion wird dementsprechend mit der Gleichung (4.11) berechnet:

$$R_i(\vec{x}, \Delta\vec{x}) = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{\tilde{u}_i(\vec{x}) \cdot \tilde{u}_i(\vec{x} + \Delta\vec{x})}{u_i'(\vec{x}) \cdot u_i'(\vec{x})}. \quad (4.11)$$

Die Gleichung (4.11) ist die numerische Form der Gl. (3.8). Sie ist nur anwendbar, wenn die mittlere Geschwindigkeit nach der Gl. (4.8) bestimmt werden kann. Somit kann zu jedem Zeitpunkt eine momentane Schwankungsgröße $\tilde{u}_i(\vec{x})$ berechnet werden. Dafür müssen zwei Voraussetzungen erfüllt werden: die Strömung ist stationär und die Messdauer für die Bestimmung des Mittelwertes ist lang genug, um die statische Unabhängigkeit zu gewährleisten. Da diese Voraussetzungen nicht immer erfüllt sind, wie z.B. bei Messungen in einem Kolbenmotor, wird in [Den89] eine andere Vorgehensweise zur Berechnung der Korrelationsfunktion

vorgeschlagen. Es wird auf die Bestimmung der Mittelwerte der Geschwindigkeit verzichtet. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$R_i(\vec{x}, \Delta\vec{x}) = 1 - \frac{D_i(\Delta\vec{x})}{D_i(\infty)}. \quad (4.12)$$

Dabei wird die Funktion $D(\Delta\vec{x})$ folgendermaßen definiert:

$$D_i(\Delta\vec{x}) = \overline{(u_i(\vec{x}, t) - u_i(\vec{x} + \Delta\vec{x}, t))^2}. \quad (4.13)$$

Die Korrelationsfunktion $R_i(\vec{x}, \Delta\vec{x})$ zeigt, wie stark die Geschwindigkeiten von zwei unterschiedlichen Punkten korrelieren. Liegen die betrachteten Punkte nah beieinander, ist die Korrelation groß. Befinden sich die Punkte weit voneinander entfernt, ist die Korrelation gleich null. Bei letzterer Methode ist der Abstand, bei dem keine Korrelation mehr vorhanden ist, schon im Voraus mit dem Funktionswert $D_i(\infty)$ definiert.

Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Vorgehensweisen für die Bestimmung des integralen Längenmaßes eingesetzt und miteinander verglichen.

4.4.2 Mie-Streuung-Laser-Messmethode zur Aufnahme der Flammenfrontausbreitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine zweidimensionale Mie-Streuung-Laser-Messmethode zur Vermessung der laminaren und der turbulenten Eigenschaften der Flamme verwendet. Der Methode liegt die Idee zugrunde, dass man die Flammenfront in der Ebene des Laserlichtes abbilden kann [Boy80]. Die instationäre Flammenausbreitung kann durch den Einsatz einer Hochgeschwindigkeitskamera beobachtet werden. Diese Messmethode wurde bereits erfolgreich in [Brad03a, Wei08] verwendet. Die Anordnung der Messtechnik ist in **Abb. 4.9** dargestellt. Um die Flammenfront sichtbar zu machen, werden während des Füllvorgangs brennbare Partikel beigefügt. Dies erfolgt durch Einsaugen von Zigarettenrauch durch eine Abgasleitung während des Füllvorgangs. Für das Einsaugen wird ein Unterdruck von 40 mbar im Behälter verwendet. Das zugefügte Rauchgas kann eine geringfügige Verschiebung der Luftzahl verursachen. Um dies zu vermeiden, wird das Rauchgas als inertes Gas betrachtet. Obwohl die Rauchpartikel eine durchschnittliche Größe von 0,25 μm haben, wird von ihnen genug Licht gestreut, um die Laserlichtebene zu beleuchten. Gelangen die Partikel in die Flammenfront, verbrennen sie. Da sie als

Streulichtquelle in der Laserlichtebene dienen, wird der Bereich zwischen dem Frischgas und dem Abgas durch die im Abgas fehlenden Rauchpartikel als Kontrastunterschied aufgezeichnet. In [Wir93] wurden die Vorzüge der Anwendung von Zigarettenrauchpartikeln bei der Arbeit mit Verbrennungsmotoren dargelegt. Ein Einfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit konnte dabei nicht festgestellt werden.

Um eine scharfe Grenze zwischen Frisch- und Abgas zu erreichen, probiert man generell die Beleuchtungszeit möglichst kurz zu halten. Wie kurz die Zeit genau sein sollte, ist von der Laserpulsdauer wie auch der gemessenen Geschwindigkeit abhängig. Der angewandte Puls laser hat sich für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen als geeignet bewiesen. Dabei können Rußpartikel durch ihre thermische Strahlung oder die Chemilumineszenz radikalischer Spezies als Störquelle erfasst werden. Um dies zu vermeiden, wird vor der Kamera ein Bandpassfilter ($527\pm 5\text{nm}$) eingesetzt. Durch den Filter wird nur das gestreute Laserlicht mit der Kamera aufgenommen. Da sich Rußpartikel vorwiegend während der Verbrennung von fetten Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen bilden, wird die Untersuchung solcher Gemische ohne Einsatz eines Bandpassfilters schwer möglich. Der gesamte Messbereich mit einem Durchmesser von ca. 8 cm wird mit der Auflösung von 768×656 Pixel aufgenommen. Bei dieser Auflösung wird eine maximale Aufnahme Frequenz der Kamera von 6 kHz eingesetzt. Die Bilder werden mithilfe der kommerziellen Software Davis 8.0 der Firma LaVision aufgenommen. Die Auswertung wird mit einem im Haus entwickelten Programm durchgeführt. Das Auswertungsprogramm wurde in der Softwareumgebung LabVIEW entwickelt.

Ein Vorteil dieser im Vergleich zur Druckmethode, die in Kapitel 4.3 erläutert wird, ist die Möglichkeit, die Brenngeschwindigkeit auch bei kleineren Radien zu bestimmen.

Bestimmung laminarer und turbulenter Brenngeschwindigkeit

Die Auswertung wird, wie erwähnt, durch die Anwendung eines in LabVIEW entwickelten Programms durchgeführt. Für die Auswertung müssen verschiedene Filter angewendet werden. Dazu werden die Ventilatoren beim aufgenommenen Bild ausgeblendet und die Elektroden herausgerechnet. Anschließend werden die aufgenommenen Bilder in binäre Bilder umgewandelt, in denen Frischgas und Abgas klar zu erkennen sind, wie in **Abb. 4.10** dargestellt.

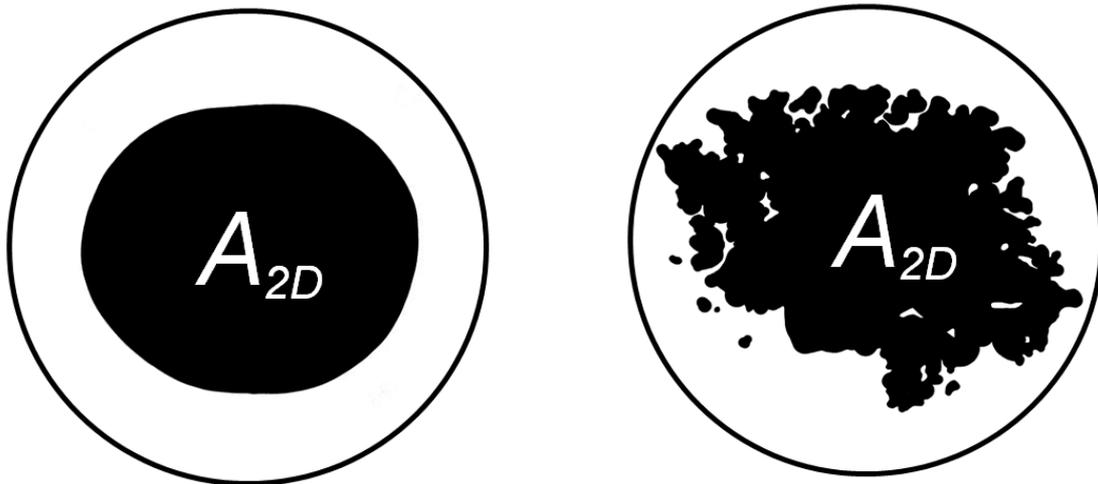


Abb. 4.10: Mit der Mie-Streuung-Lasermessmethode aufgenommene Flammenfrontausbreitung nach der Bildauswertung: laminar (links), turbulent (rechts)

Die Trennung zwischen Abgas und Frischgas wird über einen prozentualen Anteil des Unterschiedes zwischen Minimal- und Maximalintensität identifiziert, was vergleichbar einer Fortschrittsvariablen ist. Normalerweise liefert ein Grenzwert von 40-50 % der Maximalintensität gute Ergebnisse. Des Weiteren verursacht die Variation der „Fortschrittsvariablen“ eine geringfügige Änderung der Endergebnisse, weil die Dicke der Flammenfront besonders bei hohen Drücken nur durch wenige Pixel aufgelöst wird. Die Einstellung der „Fortschrittsvariablen“ wird durch eine visuelle Kontrolle des ersten und letzten Bildes in jeder untersuchten Bildreihe überprüft.

Unter der Annahme, dass die Flamme eine ideale sphärische Form aufweist, lässt sich aus der festgestellten Abgasdurchschnittsfläche in **Abb. 4.10** ein mittlerer Radius berechnen:

$$R = \sqrt{\frac{A_{2D}}{\pi}}. \quad (4.14)$$

A_{2D} ist die Flächengröße des Abgasbereiches in der Laserlichtebene. Der so bestimmte Flammenfrontradius stellt, wie bei der Druckmethode, eine für die gesamte Flamme gemittelte Größe dar. Die mit dem Radius definiert Flammenposition kann besonders im Fall turbulenter Flammenausbreitung lokal von der tatsächlichen Flammenposition abweichen. Unter Berücksichtigung der Gl. (4.14) und der Aufnahmefrequenz der Kamera kann man nun die Geschwindigkeit der Flammenfront folgendermaßen berechnen

$$S_{FF} = \frac{\Delta R}{\Delta t} \quad (4.15)$$

Dabei ist ΔR der Unterschied zwischen den mittleren Flammenfrontradien zweier nacheinander aufgenommenen Bilder und Δt der Zeitschritt zwischen den Bildern. Die berechnete Geschwindigkeit beschreibt einen Fortschritt der Flammenfront in Bezug auf den mittleren Radius und stellt dadurch eine mittlere Flammenfrontgeschwindigkeit dar. Je nachdem, ob es sich um eine Verbrennung unter laminaren oder turbulenten Strömungsbedingungen handelt, wird mit der Gleichung (4.15) eine laminare bzw. turbulente Flammenfrontgeschwindigkeit bestimmt. Weiterhin lässt sich mit Gl. (2.19) bzw. Gl. (2.27) die Brenngeschwindigkeit aus der Flammenfrontgeschwindigkeit bestimmen. Das für die Bestimmung verwendete Dichteverhältnis wird, wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, mit einem thermodynamischen Gleichgewichtsprogramm ermittelt. Dabei wird angenommen, dass die Verbrennung adiabatisch und isobar ist.

Abb. 4.11 zeigt den Verlauf der Brenngeschwindigkeit über dem Radius für eine Propan/Luft-Flamme. Im laminaren Fall nimmt die Brenngeschwindigkeit verursacht durch die Streckung der Flamme ständig ab. Hier diffundiert die im Defizit liegende Komponente schneller, weswegen sich die Brenngeschwindigkeit mit steigender Streckung erhöht, siehe Kap. 2.1.6. Im turbulenten Fall nimmt die Geschwindigkeit über den Radius zu. Dies hängt damit zusammen, dass die Flamme nach der Zündung klein ist und dementsprechend nur mit kleineren Strukturen aus dem turbulenten Spektrum interagieren kann. Die größeren Strukturen können die Flamme nicht falten sondern nur den ganzen Flammenkörper hin- und herschieben.

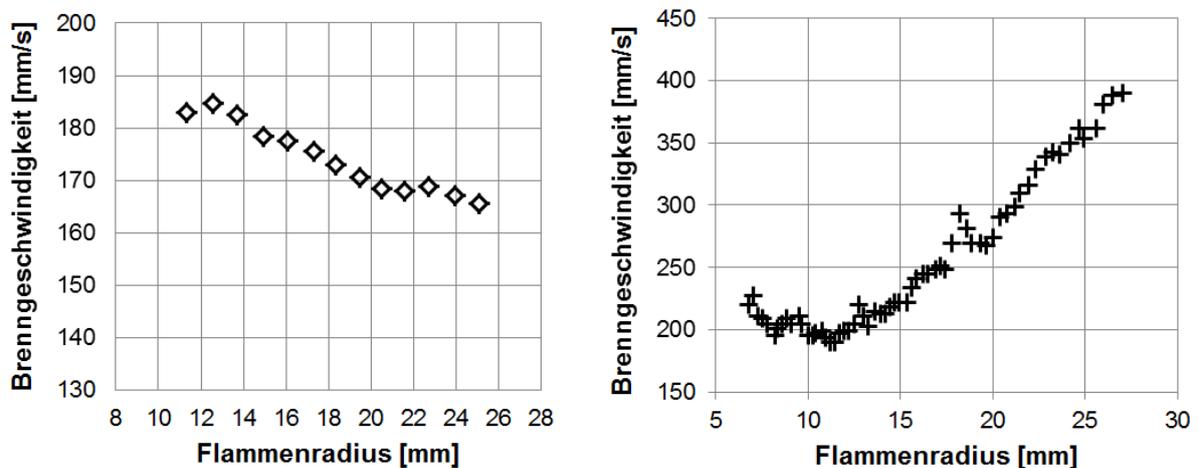


Abb. 4.11: Entwicklung der Brenngeschwindigkeit über dem Radius für ein Propan/Luft-Gemisch $\lambda=0,7$ bei 1bar und 298K: laminar (links) und turbulent (rechts) mit $u'=0,7\text{m/s}$

Mit der Zeit vergrößert sich die Flamme und damit auch die turbulenten Strukturen, die mit der Flamme in Wechselwirkung stehen.

Da die Brenngeschwindigkeit aus einer Änderung des zweidimensionalen Schnittes der Flamme gebildet wird, können lokale Verringerungen der Brenngeschwindigkeit auftreten. Aus diesem Grund lässt sich das integrale Verhalten nur statistisch beschreiben. **Abb. 4.12** zeigt die Auffaltung einer Flammenfront derselben Messung für die verschiedenen Radien. Die Flamme mit einem Radius bis 15 mm kann als gewellt bezeichnet werden. Bei größeren Radien tritt die Faltung der Flammenfront auf, da Flammeninseln zu erkennen sind.

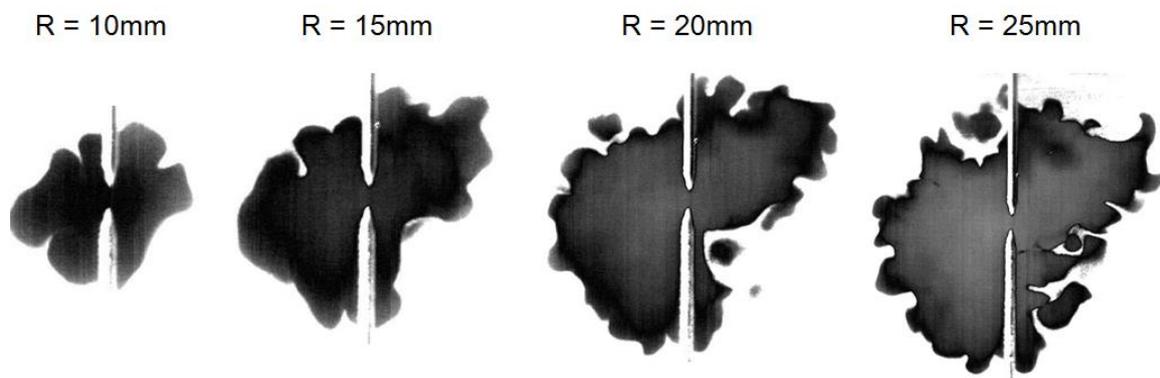


Abb. 4.12: Auffaltung einer Propan/Luft-Flamme bei 1bar, 298K und $u'=0,7\text{m/s}$

Da in dieser Arbeit keine stationäre Ausprägung der turbulenten Flammenfront erreicht werden kann, bleibt die Auswertung der Geschwindigkeit vom Radius abhängig. Die Erfassung der zweidimensionalen Projektion kann die wahre Gestalt der Flamme nur für ideal sphärische Flammen exakt wiedergeben. Bei Verbrennung unter turbulenten Strömungsbedingungen kann es zu anisotroper Ausbreitung kommen. Da die Flamme nur in einer Ebene beobachtet wird, müssen für jeden Betriebspunkt mehrere Messungen durchgeführt werden, um ein statistisches Mittel zu erhalten. Der Bereich der Auswertung der Brenngeschwindigkeit erfolgt bei einem flächenäquivalenten Radius von 20 mm. Um mögliche Schwankungen auszugleichen, wird die Brenngeschwindigkeit im direkten Bereich der Auswertung gemittelt, wodurch das Verfahren auch für anisotrope Flammen stabil bleibt. Für jeden Betriebspunkt werden mindestens zwei Messungen bei der Untersuchung der laminaren Flammen und fünf Messungen bei der Untersuchung der turbulenten Flammen durchgeführt und ein Mittelwert gebildet.

Ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl

Die laminare sphärische Flammenausbreitung ist dem Streckungseffekt ausgesetzt (siehe Kap. 2.1.4). Da die Streckung bei einer sphärisch expandierenden Flamme gut definiert ist, lässt sich jedem Radius eine zugehörige Streckungsrate mithilfe der Gl. (2.30) zuordnen. Um die ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit bzw. die Brenngeschwindigkeit einer ideal ebenen Flamme zu bestimmen, muss die Brenngeschwindigkeit gegen die Streckungsrate in ein Diagramm eingetragen werden, siehe **Abb. 4.13**. Die ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit wird durch die Extrapolation der Ausgleichsgeraden bis zur Null-Streckungsrate erreicht. Dabei zeigt die Steigung der Geraden den negativen Wert der Markstein-Länge, siehe Gl. (2.35). Weiterhin bekommt man die Markstein-Zahl nach der Entdimensionierung der Markstein-Länge mit der Flammenfrontdicke.

Die Flammenausbreitung wird in einem Radiusbereich von 8 – 25 mm ausgewertet. Bei kleineren Radien hat die Zündenergie Einfluss auf die Flammenausbreitung [Bra96], während der Streckungseffekt auf die Brenngeschwindigkeit für größere Radien praktisch vernachlässigbar ist. Innerhalb dieses Bereichs wird ein Druckanstieg von nur wenigen Millibar beobachtet, dementsprechend ist die Annahme einer isobaren Verbrennung gerechtfertigt. Im Fall einer instabilen Flamme kann es vorkommen, dass durch die Bildung von

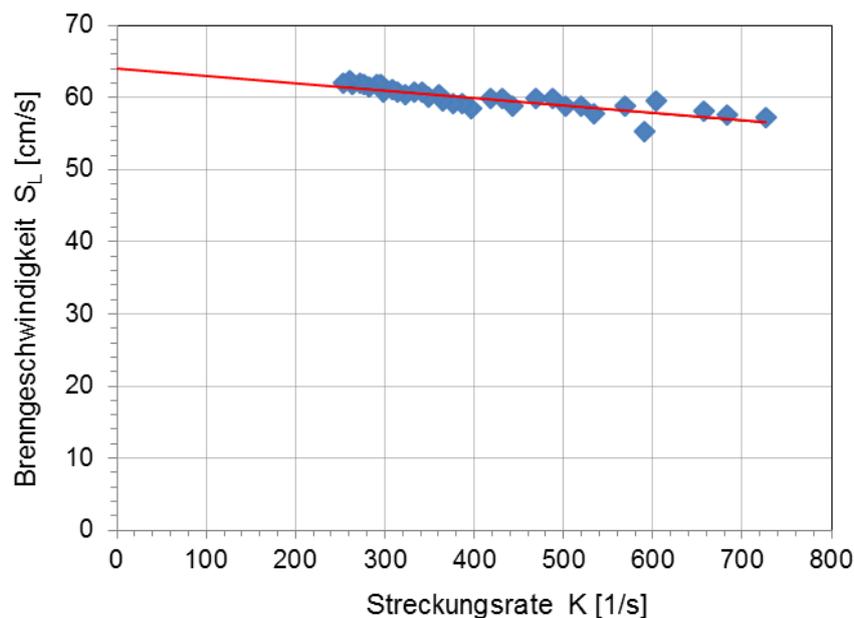


Abb. 4.13: Bestimmung der ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeit und Markstein-Länge für GTL+Aromaten+Cycloalkane bei 150 °C, 1 bar und $\lambda = 0,9$

zellularen Strukturen die Auswertung nicht im ganzen Bereich durchgeführt werden kann. In solchen Fällen wird der Bereich bis zum Beginn der Zellenbildung betrachtet, da sich eine zelluläre Flamme wegen erhöhter Flammenoberfläche schneller als eine laminare Flamme ausbreitet und dadurch nicht als laminar betrachtet werden kann.

4.4.3 Bestimmung der Flammenfrontfaltung der turbulenten Flamme

Die turbulente Brenngeschwindigkeit ist von zwei Faktoren abhängig: der Flammenfrontfaltung und der Flammenfrontstreckung. Um den Einfluss der Streckung auf die Brenngeschwindigkeit zu untersuchen, muss der Effekt der Faltung bzw. die Faltung bekannt sein. Die oben beschriebene Messtechnik ermöglicht nur die Bestimmung einer 2D-Faltung der Flammenfront. Das Ziel ist jedoch eine Rekonstruktion der 3D-Flammenoberfläche, in dem man die 2D- auf 3D-Faltung skaliert. Dies wird in der Literatur auf unterschiedliche Weise erreicht.

Im Fall einer laminaren sphärischen Ausbreitung liegt der Skalierung eine quadratische Abhängigkeit zu Grunde. Dies folgt aus der quadratischen Abhängigkeit zwischen einer Kugeloberfläche und dem Umfang des Kreises bei gleichem Durchmesser. Wird diese Annäherung auch für eine turbulente sphärische Flamme verwendet, lässt sich die 2D-Faltung auf folgende Weise skalieren:

$$\frac{A_T}{A_L} = \left(\frac{l_T}{l_L} \right)^m. \quad (4.16)$$

Dabei ist A_T/A_L das Verhältnis zwischen turbulenter und laminarer Flammenfrontoberfläche. Das Verhältnis l_T/l_L zeigt die Vergrößerung des Umfangs der turbulenten Flammenfront in Bezug auf die entsprechende laminare Flamme in der Laserschnittebene bzw. die 2D-Flammenfrontfaltung. Der Exponent hat einen Wert von zwei. Obwohl die Skalierung in der Literatur [She90, Wei08a] verwendet wurde, stellt sich die Frage, in wie fern sich auf diese Weise die Faltung einer turbulenten Flamme von 2D auf 3D übertragen lässt.

Eine weitere Möglichkeit für die Skalierung der Faltung lässt sich mit Hilfe der Fraktal-Theorie erarbeiten. Da die Turbulenz als Ensemble der Wirbel verschiedener Größe eine Fraktal-Natur aufweist, wurde die Theorie der Fraktale in [Gou87] für die Beschreibung der turbulenten Oberfläche eingesetzt. In der Arbeit wurde die fraktale Dimension, die für die Übertragung von 2D-Messdaten auf die Oberflächenfaltung

notwendig ist, theoretisch für eine turbulente Flamme bestimmt. In [Mur88] wurde die fraktale Dimension unter Verwendung einer turbulenten Bunsenbrennerflamme experimentell bestimmt. Obwohl die Fraktal-Natur der turbulenten Flamme bestätigt wurde, weicht der experimentell festgestellte Wert vom theoretischen Wert [Gou87] ab. Die Autoren stellen ebenso fest, dass die fraktale Dimension eine Abhängigkeit vom Abstand zwischen der Messebene und dem Brenner zeigt. Die Fraktal-Theorie wurde später in [Kwo92, Coh07] für die Beschreibung der turbulenten Oberfläche verwendet. Im Gegensatz dazu zeigen die Messwerte in [Zie98], dass die nach der Fraktal-Theorie bestimmte Flammenauffaltung viel zu klein vorhergesagt wird. Des Weiteren wurde in [She92, Nic04] gezeigt, dass die Fraktal-Theorie nicht für die Bestimmung der 3D-Faltung aus den 2D-Messungen geeignet ist. Die Gründe für die unterschiedliche Bewertung der Fraktal-Theorie sind unklar.

In der Literatur ist demnach kein eindeutiger Weg für die Übertragung von ebener auf räumliche Flammenfaltung zu finden. Aus diesem Grund wird hier eine eigene Methode für die Übertragung der Flammenfaltung entwickelt. Für die Skalierung wird der Ausdruck (4.16) verwendet. Der Exponent wird so gewählt, dass die theoretische Beziehung (3.25) für die Vergrößerung der Brenngeschwindigkeit mit der Oberflächenvergrößerung bei experimentell gemessenen Flammengrößen übereinstimmt. Da diese Beziehung nur im Fall der Markstein-Zahl gleich null richtig ist, werden für die Feststellung des Exponenten zwei Gemische mit positiver bzw. negativer Markstein-Zahl eingesetzt. Es werden bewusst die Gemische mit kleinen Werten der Markstein-Zahl genommen, um den Einfluss der Markstein-Zahl möglichst gering zu halten. Dadurch wird auch der Fehler des angewandten Verfahrens begrenzt.

Bei der praktischen Bestimmung der 2D-Faltung einer turbulenten Flamme wird das Bild zunächst, wie in vorigem Kapitel erläutert, bearbeitet. Danach wird die Trennlinie zwischen Abgas und Frischgas aus dem Bild herausgezogen. Schließlich wird ein Tiefpassfilter eingesetzt, um das durch die Pixelgröße verursachte hochfrequente digitale Rauschen zu eliminieren. Da sich die Flamme unsymmetrisch ausbreiten kann, wird hier nicht nur ein Teil des Flammenumfangs sondern der Umfang der ganzen Flamme bei der Bestimmung der Faltung berücksichtigt, um mögliche Fehler zu vermeiden.

5

5 Untersuchte Brennstoffe

In Rahmen dieser Arbeit werden die verbrennungstechnischen Eigenschaften sowohl gasförmiger als auch flüssiger Brennstoffe untersucht. Die grundlegenden Eigenschaften der verwendeten gasförmigen Brennstoffe Wasserstoff, Methan und Propan sind schon allgemein bekannt und werden hier nicht weiter erläutert. Im Gegensatz dazu werden Kerosin Jet A-1, GTL und auf GTL basierende alternative Brennstoffe detailliert betrachtet.

Zunächst wird die Unterteilung der Kohlenwasserstoffe mit den wichtigsten Eigenschaften jeder Gruppe dargestellt. Danach folgen die Zusammensetzung und die Stoffdaten von Kerosin Jet A-1, GTL und auf GTL basierenden Brennstoffen, die für die durchgeführte Untersuchung wichtig sind. Für die Analyse des Einflusses der Markstein-Zahl müssen die Diffusionskoeffizienten des Brennstoffs in Betracht gezogen werden. Aus diesem Grund wird schließlich über die Diffusionskoeffizienten aller verwendeten Brennstoffe berichtet.

5.1 Charakterisierung der in Kerosin beinhalteten Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffe sind eine Stoffgruppe, die nur aus Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atomen zusammengesetzt ist. Die Stoffgruppe ist vielfältig, da die Kohlenstoffatome Ketten, Ringe oder Kombinationen von beiden bilden können. Wichtig ist es dabei auch, ob zwischen den Kohlenstoffatomen einfache oder mehrfache Bindungen existieren. Demnach kann man sie in mehrere Gruppen gliedern. Hier wird nur auf die für diese Arbeit wichtigsten Kohlenwasserstoffgruppen eingegangen.

Paraffine (Alkane)

Paraffine sind die kettenförmigen Kohlenstoffe. Alle Bindungen zwischen Molekülen sind Einfachbindungen, weshalb man die Paraffine auch als gesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Für Alkane gibt eine allgemeingültige Summenformel C_nH_{2n+2} . Typische Vertreter dieser Gruppe sind: Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Propan (C_3H_8), Butan (C_4H_{10}) usw. Abhängig davon, ob sich die Atome in einer einfachen oder verzweigten Kette befinden, kann man die Paraffine in zwei Gruppen unterteilen:

- Normale Paraffine (das Molekül ist eine einfache Kette)
- Iso-Paraffine (die Kette der Atome ist verzweigt)

Der Unterschied zwischen den zwei Gruppen ist am Beispiel von Heptan in **Abb. 5.1** verdeutlicht. Normale Paraffine sind reaktiver als Iso-Paraffine, da Iso-Paraffine eine stabilere Struktur aufweisen.

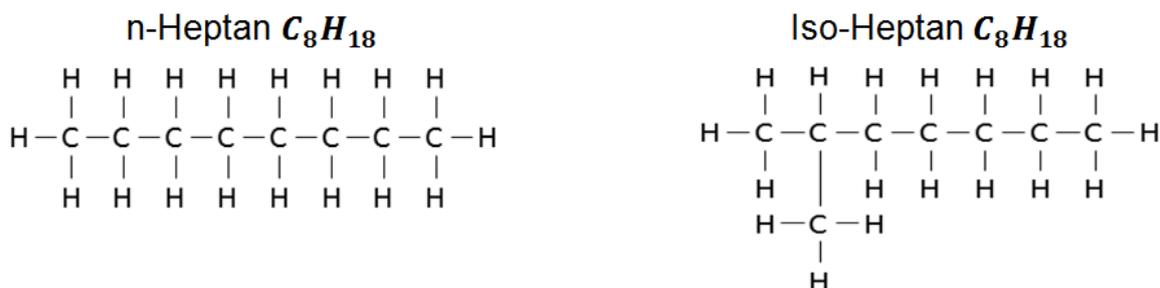


Abb. 5.1 Molekulare Struktur von Paraffin: n-Paraffine (links) und Iso-Paraffine (rechts)

Olefine (Alkene)

Die Olefine sind, wie Paraffine, auch kettenförmige Kohlenwasserstoffe. Der Unterschied zwischen diesen zwei Gruppen resultiert aus dem Umstand, dass bei den Olefinen nicht nur die Einfachbindungen sondern auch eine oder mehrere Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden sind. Für die Olefine gilt eine allgemeingültige Summenformel C_nH_{2n} . Da neben Einfach- auch Doppelbindungen existieren, gehören die Olefine zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Wie bei Paraffinen kann hier von zwei Typen geredet werden, je nach dem, ob das Molekül einfach oder verzweigt ist:

- Normale Alkene (die Atomkette ist eine einfache Kette)
- Iso-Alkene (die Atomkette ist verzweigt)

Der Unterschied zwischen den zwei Gruppen ist am Beispiel von Heptene in **Abb. 5.2** veranschaulicht.

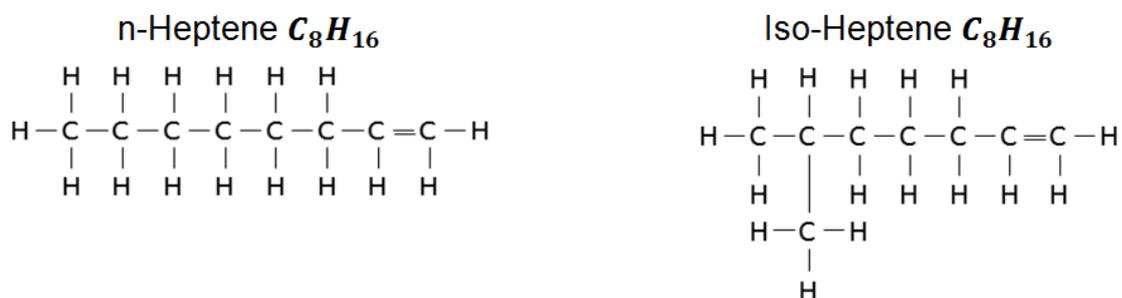


Abb. 5.2 Molekulare Struktur von Olefinen: n-Olefine(links) und iso-Olefine(rechts)

Naphthene (Cycloalkane)

Cycloalkane sind ringförmige Kohlenwasserstoffe, die aus einem oder mehreren Kohlenstoffringen bestehen. Alle Bindungen zwischen den Atomen sind Einzelbindungen, weswegen sie auch, wie die Alkane, zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen gehören. Da die Kohlenstoffatome ringförmig gebunden sind, weisen die Cycloalkane eine stabilere Struktur als die Paraffine auf. Die Cycloalkane kann man mit der Summenformel C_nH_{2n} beschreiben. Die Struktur der Cycloalkane ist in **Abb. 5.3** an dem Beispiel von Cyclohexan dargestellt.

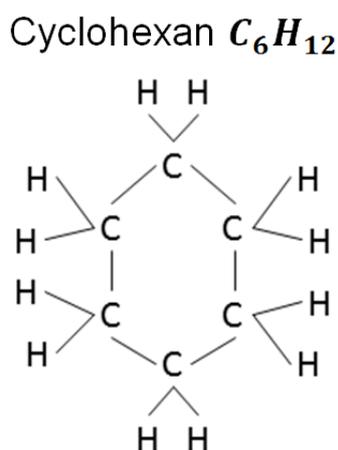


Abb. 5.3 Molekulare Struktur von Cyclohexan

Aromaten

Aromaten gehören zu den ringförmigen Kohlenwasserstoffen. Sie haben, im Vergleich zu Cycloalkanen, neben Einzel- auch Doppelbindungen zwischen den

Kohlenstoffmolekülen. Typischer Vertreter der Aromaten ist das Benzol (C_6H_6), siehe **Abb. 5.4**, welches das Grundelement für die Bildung der Aromaten repräsentiert. Das Benzol hat mehrere Resonanzstrukturen, wodurch die Struktur des Moleküls sehr stabil ist. Die Aromaten gehören zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

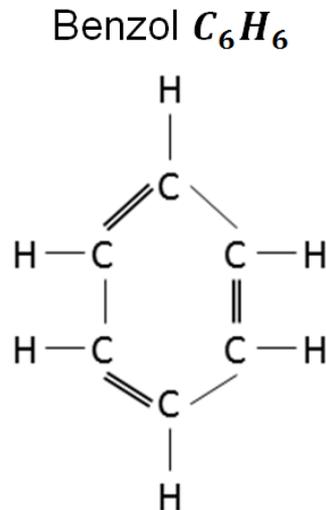


Abb. 5.4 Molekulare Struktur von Aromaten

5.2 Kerosin Jet A-1

Heutzutage wird Kerosin aus Rohöl meistens durch die fraktionierende Destillation hergestellt [Rach98]. Da das Rohöl aus unterschiedlichen Orten der Erde stammt, können die chemischen Zusammensetzungen von Kerosin voneinander abweichen. Die in den jeweiligen Regelwerken festgelegten charakteristischen Eigenschaften für jeden Kerosintyp müssen jedoch erfüllt werden. Um dies zu erreichen, wird Kerosin durch das Mischen von sogenannten „straight-run“ Fraktionen, die im Hydrocrack-Verfahren oder im katalytischen Crackverfahren hergestellt werden, erstellt. Im Allgemeinen besteht Kerosin aus den Fraktionen, die einen Siedepunkt von 150°C bis 270°C besitzen. Heute wird es vor allem als Kraftstoff für Flugzeuge eingesetzt. Es gibt viele definierte Kerosinsorten: Jet A-1, Jet A, Avtur, JP-8, JP-5 usw. Weil das Kerosin Jet A-1 der am häufigsten verwendete kommerzielle Brennstoff ist, wird dieser Kerosintyp in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Zusammensetzung

Die Zusammensetzung des Kerosins, wie oben erwähnt, weicht nicht nur zwischen den unterschiedlichen Typen des Kerosins sondern auch in Abhängigkeit von der

Quelle des Rohöls ab. Dies wurde durch eine Analyse der Zusammensetzung von Jet A von Dickson et al. [Dic92] festgestellt. Da sich die Spezifikationen von Jet A und Jet A-1 nur im Gefrierpunkt unterscheiden (Jet A: -40 °C ; Jet A-1: -47 °C), können die Analysedaten der Zusammensetzung von Jet A als gültig für Jet A-1 angenommen werden [Rach98]. In der Arbeit von Faith et al. [Fai71] ist festgelegt, dass das Jet A meistens aus Kohlenwasserstoffen mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen (99,2% massenbezogen) mit einem Mittelwert zwischen 11 und 12 Kohlenatomen besteht. Die typische Zusammensetzung von Kerosin Jet A-1 ist in **Abb. 5.5** dargestellt.

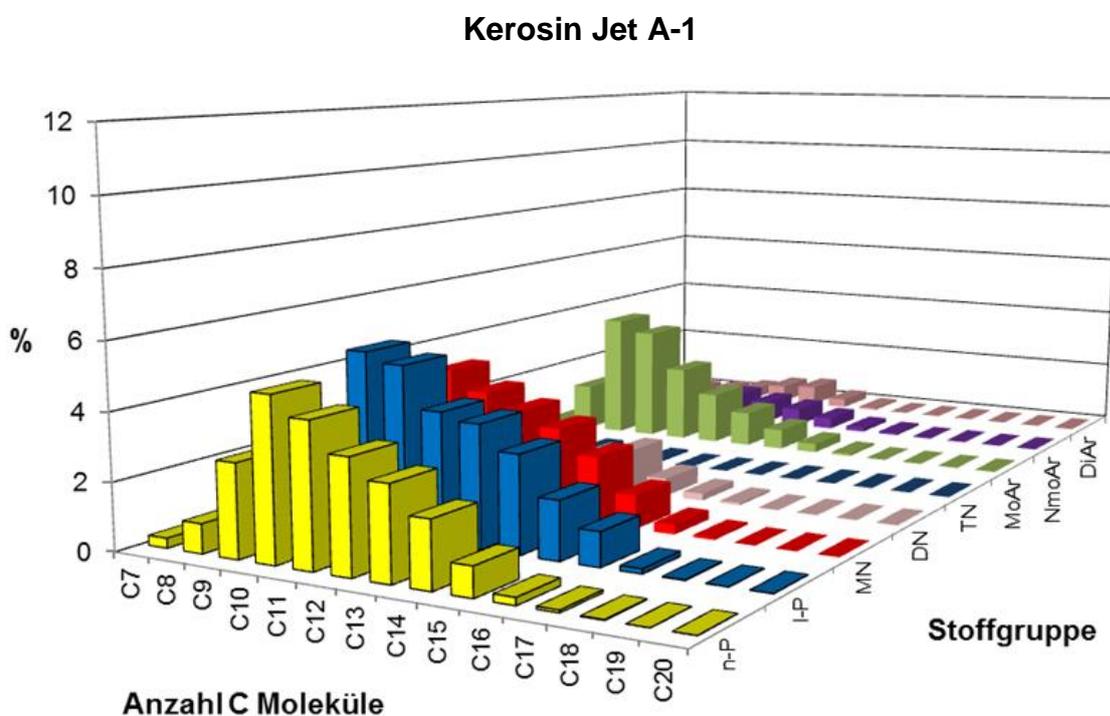


Abb. 5.5 Typische Zusammensetzung von Kerosin Jet A-1 [Bla11]

In **Abb. 5.5** steht n-P für n-Paraffine, i-P für Iso-Paraffine, MN für Mono-Cycloalkane, DN für Bi-Cycloalkane, TN für Tri-Cycloalkane, MoAr für Mono-Aromate, NmoAr für N-mono-Aromate und DiAr für Bi-Aromate. Gleiche Bezeichnung wird für die Darstellung der Zusammensetzung der alternativen Brennstoffe benutzt.

Wie im Diagramm zu sehen ist, beinhaltet das Kerosin die Gruppen von Paraffinen, Cycloalkanen und Aromaten. Dies zeigt ebenso die Analyse der Zusammensetzung des Kerosins, siehe **Tab. 5.1**.

Da das Kerosin eine Mischung aus mehreren Spezies ist, kann die chemische Formel nur als mittlere Formel angegeben werden. Das Kerosin, das im Rahmen

Tab. 5.1: Zusammensetzung des Kerosins [Fai71]

	Zusammensetzung [% Massenanteil / % Volumenanteil]			
	Alkane	Cycloalkane	Aromaten	Olefine
Jet A	42 / 37	44 / 47	14 / 15	- / 1

dieser Arbeit untersucht wird, wird durch die folgende molekulare Formel beschrieben:

$$C_xH_y \text{ mit } x = 11,2; y = 20,8. \quad (5.1)$$

Stoffdaten

Dampfdruck: Der Druck, der sich einstellt, wenn Dampf mit der zugehörigen flüssigen Phase in thermodynamischem Gleichgewicht innerhalb eines geschlossenen Systems steht, wird Dampfdruck genannt. Er ist eine Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur. Für eine reine Flüssigkeit ist der Dampfdruck nur eine Funktion der Temperatur und wird in englischer Literatur als "true vapour pressure" bezeichnet. Bei Mehrkomponentenbrennstoffen wie z.B. Kerosin, ist er definiert als Dampfdruck über der Flüssigkeit, für den Grenzfall einer sich verflüchtigen Menge aus der Flüssigkeit hervorgegangenen Dampfes, der mit dieser im Gleichgewicht steht. Zu diesem Zeitpunkt hat sich die Zusammensetzung der Flüssigphase praktisch nicht geändert. Im Gegensatz dazu wird beim "Reid vapour pressure" der Dampfdruck unter der Bedingung ermittelt, dass das Verhältnis des Volumens der bereits ausgedampften Dampfmenge zu dem Volumen der damit im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit den Wert 4 hat. Der "Reid vapour pressure" ist per Definition immer niedriger als der "true vapour pressure", da der Dampfdruck bei gegebener Temperatur durch Anreicherung der schwerer siedenden Komponente in der Flüssigkeit absinkt [Rach98].

In der Arbeit von Rachner [Rach98] wird angenommen, dass die Verdampfung von Kerosin als Verdampfung eines reinen Brennstoffes betrachtet werden kann. Der Dampfdruck kann dann durch die Antoine-Gleichung beschrieben werden

$$p_s = \exp\left(A - \frac{B}{T_s - C}\right). \quad (5.2)$$

Dabei sind A, B, C die Konstanten, die von der Temperatur abhängig sind. In **Tab. 5.2** sind die Werte der Konstanten angegeben.

Tab. 5.2: Werte der Konstanten A , B und C der Antoine-Gleichung

für $T_S < 477,95 \text{ K}$:	$A = 20,4274903$;	$B = 3877,38996$;	$C = 43$
für $T_S \geq 477,95 \text{ K}$:	$A = 21,3176792$;	$B = 4264,57762$;	$C = 43$

In **Abb. 5.6** ist der Verlauf der Dampfdruckkurve nach der Antoine-Gleichung dargestellt.

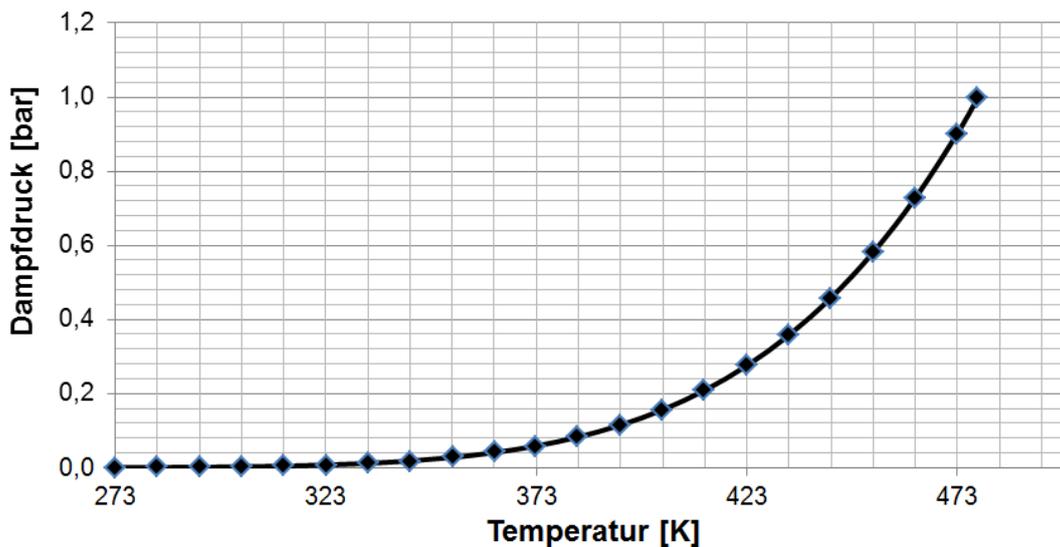


Abb. 5.6 Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdruck und der Temperatur von Kerosin Jet A-1 gemäß der Gleichung (5.2)

Kompressibilitätsfaktor: Für Gase, die sich in der Nähe des Kondensationspunktes, des kritischen Punktes oder unter sehr hohen Drücken befinden, muss die Abweichung vom idealen Gasgesetz berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wird der Kompressibilitätsfaktor eingeführt. Der Faktor beschreibt die Abweichung des realen- vom idealen Gasverhalten und ist definiert als:

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad (5.3)$$

In der Arbeit von Rachner [Rach98] wurde darauf hingewiesen, dass man für die Berechnung des Kompressibilitätsfaktors die Lee-Kessler-Gleichung anwenden kann (siehe Anhang A.2). Um die Gleichung für das Kerosin zu lösen, braucht man den azentrischen Faktor ω , der den Einfluss der richtungsabhängigen Kräfte zwischen den Molekülen wiedergibt. Zusätzlich sind der kritische Druck p_{crit} ($= 23.44 \text{ bar}$) und die kritische Temperatur T_{crit} ($= 684.26 \text{ K}$) von Kerosin Jet A-1 für die Berechnung notwendig. Weiterhin haben die Berechnungen von Rachner gezeigt, dass der Kompressibilitätsfaktor für bestimmte Bedingungen als eine Funktion approximiert werden kann, die nur von der Temperatur abhängig ist. In Rahmen dieser Arbeit

werden die Untersuchungen bei drei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Demnach wurden nur drei Kompressibilitätsfaktoren bestimmt

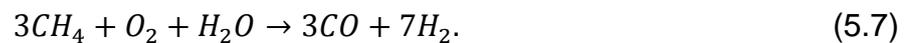
$$Z_{100}(T = 100^{\circ}\text{C}) = 0,88 \quad (5.4)$$

$$Z_{150}(T = 150^{\circ}\text{C}) = 0,91 \quad (5.5)$$

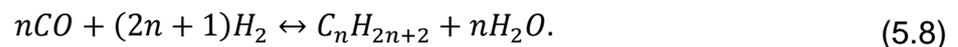
$$Z_{200}(T = 200^{\circ}\text{C}) = 0,93. \quad (5.6)$$

5.3 GTL (Gas-To-Liquid) und diverse auf GTL basierende Brennstoffgemische

GTL ist ein alternativer Brennstoff der normalerweise aus Erdgas hergestellt wird, wobei die Abkürzung für Gas-To-Liquid steht. Im ersten Schritt wird das Erdgas durch Zufuhr von Sauerstoff und Wasser zu Synthesegas umgewandelt, wie in folgender Gleichung dargestellt ist



Im zweiten Schritt wird das Synthesegas in einer Fischer-Tropsch-Anlage zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt



Die gewonnenen Kohlenwasserstoffgemische bestehen jedoch zu einem großen Anteil aus langkettigen wachsartigen Paraffinen, die in einem dritten Schritt gecrackt werden müssen. Dafür verwendet man einen Hydrocracker, in dem lange Kohlenwasserstoff-Ketten gecrackt und isomerisiert werden. Dabei lässt sich die Kohlenstoffzahl einstellen. So wird verfahren, um das gewünschte Produkt zu erzeugen. Anschließend wird das Gemisch in verschiedenen Siedefractionen destillativ getrennt, um die wertvollen Produkte nutzen zu können. Zu diesen zählt unter anderem GTL Kerosin. Das Herstellungsverfahren ist in **Abb. 5.7** graphisch dargestellt.

In **Abb. 5.8** ist die Zusammensetzung von GTL-Brennstoff, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, dargestellt. Aus dem Diagramm sieht man, dass es sich praktisch um reinen Alkanen-Brennstoff handelt, mit einem größeren Anteil an C10

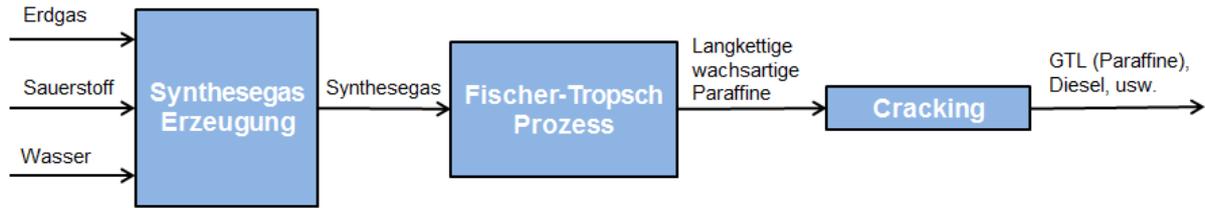


Abb. 5.7 Herstellungsprozess von GTL – Schematische Darstellung

Molekülen. Die mittlere Formel des GTL Brennstoffes ist $C_{10,13}H_{22,25}$. Die Zündtemperatur liegt im Bereich von $T_z \approx 250$ °C. Bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck liegt GTL in flüssiger Phase vor.

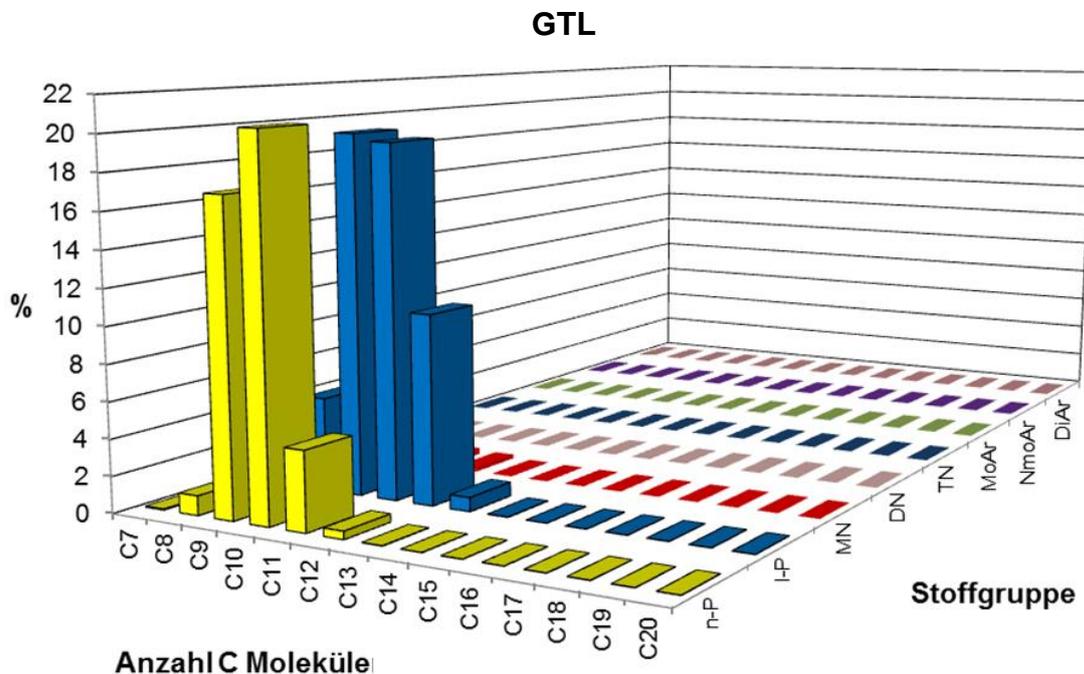


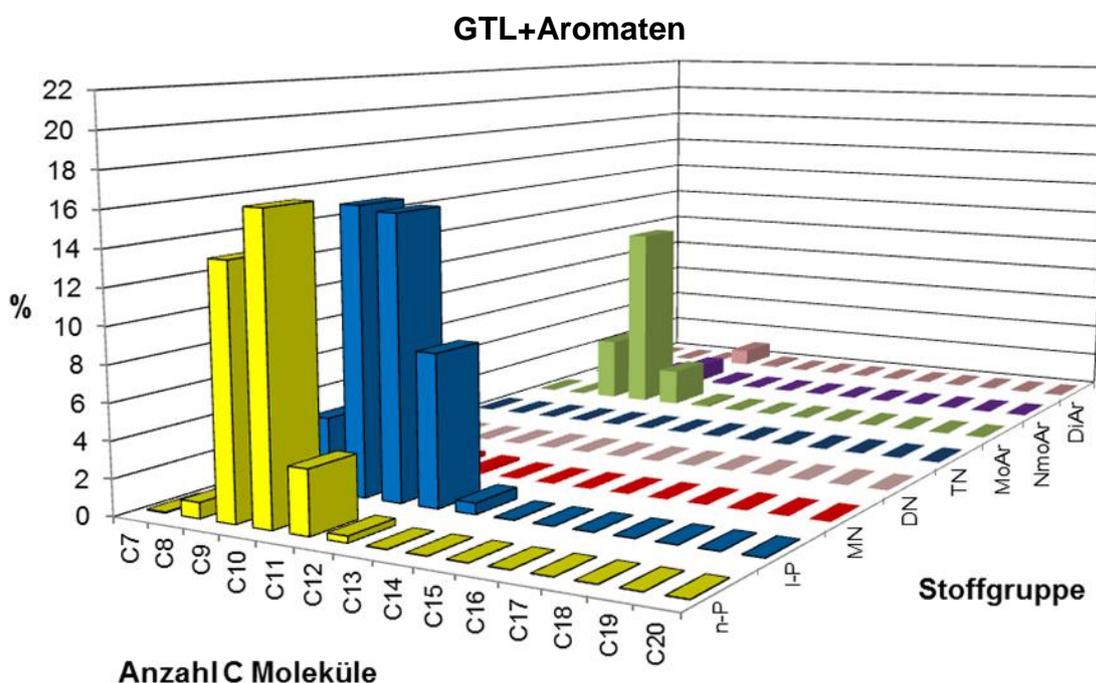
Abb. 5.8 Zusammensetzung von GTL

Reines GTL kann nicht als Kraftstoff angewendet werden, da neben Alkanen vor allem Aromaten in dem Brennstoff enthalten sein müssen. Wenn z. B. im Brennstoff weniger als 8% Aromaten enthalten sind, kann es im Betrieb einer Gasturbine zur Leckage kommen [Bla11]. Ebenso senken die Aromaten und die Cycloalkane den Gefrierpunkt des Brennstoffes, was im Flugverkehr in großen Höhen von essentieller Bedeutung ist. Diesbezüglich werden auch diverse GTL-basierte Gemische untersucht. In **Tab. 5.3** sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten alternativen Brennstoffe, deren Zusammensetzung und auch die mittlere molekulare Formel aufgelistet.

Tab. 5.3: Zusammensetzung und mittlere molekulare Formel der untersuchten alternativen Brennstoffe

Brennstoff-Mischung	Zusammensetzung	Mittlere molekulare Formel
GTL	Alkane (99%)	$C_{10,13}H_{22,25}$
GTL+Aromaten	Alkane (80%) + Aromaten (20%)	$C_{10,08}H_{20,35}$
GTL+Cycloalkane	Alkane (60%) + Cycloalkane (40%)	$C_{12,18}H_{25,28}$
GTL+Aromaten+Cycloalkane	Alkane (50%) + Aromaten (20%) + Cycloalkane (30%)	$C_{11,48}H_{22,18}$

Die detaillierte Zusammensetzung der alternativen Brennstoffe ist in den **Abb. 5.9**, **Abb. 5.10** und **Abb. 5.11** graphisch dargestellt. Es ist erkennbar, dass man durch die Mischung von GTL mit den Aromaten und Cycloalkanen eine ähnliche Zusammensetzung wie bei Kerosin anstrebt. Dies lässt sich am einfachsten durch einen Vergleich von **Abb. 5.5** und **Abb. 5.11** erkennen. Wie schon oben erwähnt, besitzen Aromaten und Cycloalkane stärkere Bindungskräfte als Paraffine. Dementsprechend

**Abb. 5.9** Zusammensetzung von alternativem Brennstoff: GTL+Aromaten

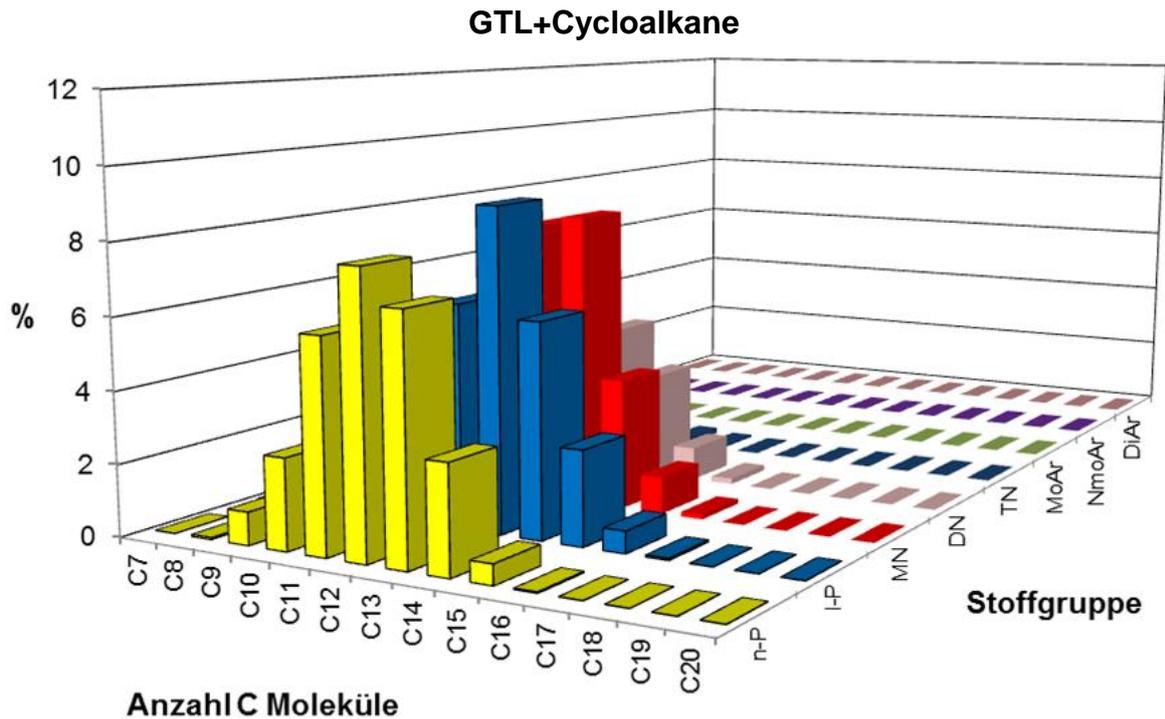


Abb. 5.10 Zusammensetzung von alternativem Brennstoff: GTL+Cycloalkane

ist die Energiebarriere, die überwunden werden muss, um Reaktion zu starten, größer. Dies kann Einfluss auf den Verbrennungsprozess nehmen. Aus diesem Grund müssen die verbrennungstechnischen Eigenschaften dieser Brennstoffe vor deren Anwendung in der Praxis bestimmt werden.

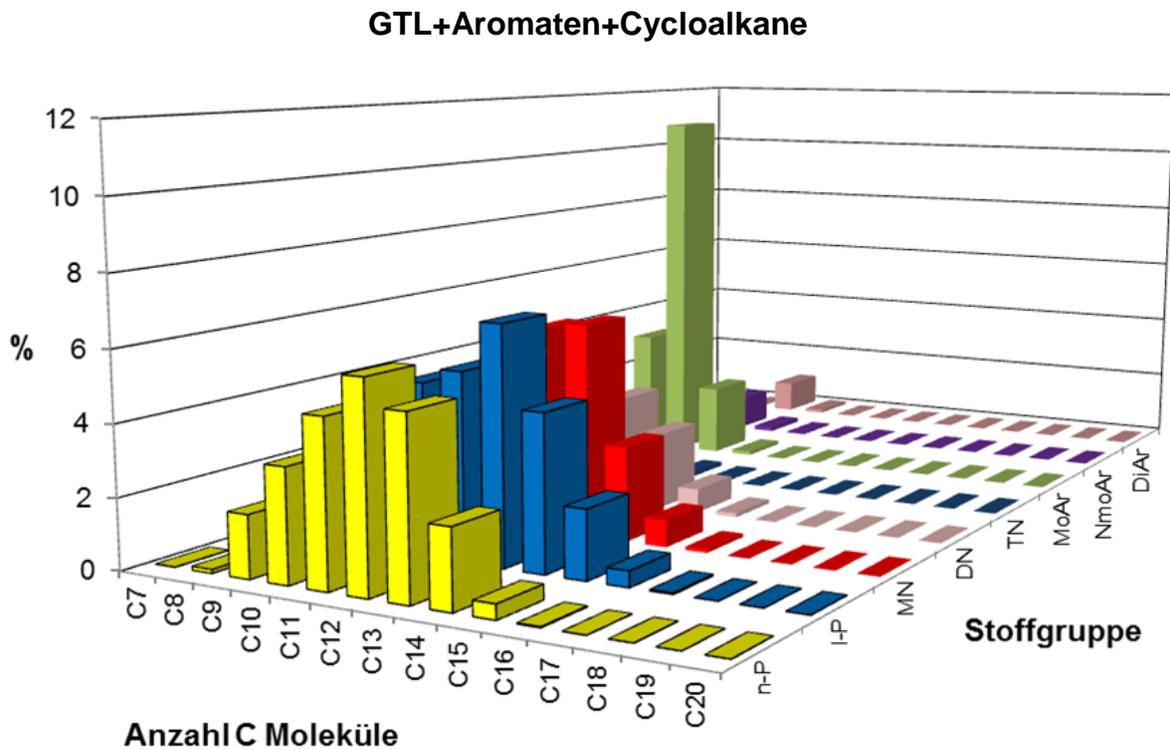


Abb. 5.11 Zusammensetzung von alternativem Brennstoff: GTL+Cycloalkane+Aromaten

Die Eigenschaften von GTL-Brennstoffen sind nicht in der Literatur zu finden. Da die Zusammensetzung jedoch dem Kerosin ähnelt, wird für die Vorbereitung der Experimente davon ausgegangen, dass der Realgasfaktor für alle untersuchten Brennstoffe gleich groß ist.

5.4 Diffusionskoeffizienten angewandter Brennstoffe

Die Diffusionsgeschwindigkeiten bzw. die Diffusionskoeffizienten der Reaktanden zeigen sich als wichtige Parameter für die Abschätzung des Einflusses der Flammenstreckung auf die Brenngeschwindigkeit (siehe Kap. 2.1.6). Aus diesem Grund werden für die angewandten Brennstoffe diese Koeffizienten bestimmt.

Für eine genaue Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit, z.B. eines Brennstoffes in der Flammenfront, muss man berücksichtigen, dass die Diffusion in einer Mischung von den Mischungskomponenten abhängt. Für die Berechnung eines n-Komponentensystems braucht man $(n-1)n/2$ Diffusionskoeffizienten, die von dem Druck, der Temperatur und der Zusammensetzung abhängig sind. Dies erfordert einen hohen Berechnungsaufwand. Die Diffusionskoeffizienten werden im Rahmen dieser Arbeit für eine Beurteilung des Streckungseffektes benutzt. Dafür ist die Berechnung eines sehr genauen Wertes nicht notwendig. Deshalb kann man deren Bestimmung vereinfachen. Da der Stickstoff den größten Anteil in der Mischung hat, wird die Diffusion als Zweistoffdiffusion betrachtet, indem ein Reaktand in den Stickstoff diffundiert. Die Diffusionskoeffizienten von Kerosin werden durch die Fuller-Gleichung ermittelt [Rach98]

$$D_{AB} = 2.54567 \cdot 10^{-5} \left[\frac{Pa \cdot m^2}{K^{1.75} \cdot s} \right] \frac{T^{1.75}}{p}. \quad (5.9)$$

Die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten sind in **Tab. 5.4** dargestellt. In der Tabelle fehlen die Werte sowohl für GTL als auch für auf GTL-basierenden Brennstoff-Gemischen. Man kann jedoch vermuten, dass die Verhältnisse dieser Brennstoffe denen von Kerosin ähneln, da die mittlere Molekülgröße der Brennstoffe bzw. deren chemische Formel ähnlich ist.

Tab. 5.4: Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten

Brennstoff	Wasserstoff	Propan	Kerosin
$D_{O_2-N_2}/D_{Brennstoff-N_2}$	0,27	1,82	3,23

6

6 Darstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

6.1 Laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl

Die Untersuchung der laminaren Brenngeschwindigkeit wird in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Teil wird Kerosin Jet A-1 untersucht. Dabei wird der Einfluss von Druck, Temperatur und Luftzahl auf die Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl bestimmt. Da die laminare Brenngeschwindigkeit die grundlegende Information von Diffusivität und Reaktivität beinhaltet, wird sie oft für die Validierung kinetischer Modelle verwendet. Diesbezüglich werden hier experimentelle und berechnete Brenngeschwindigkeiten miteinander verglichen. Für die Simulation von Kerosin werden Dekan-Mechanismen benutzt, da dies oft in Praxis der Fall ist. Frühere Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffen lieferten zu hohe Werte. Dementsprechend sind die Mechanismen, die an alte Messwerte angepasst sind, mit Vorsicht zu verwenden [Bos04]. Hier werden aus diesem Grund zwei Mechanismen getestet, ein älterer (IWR [Neh01]) und ein neuerer (RWTH [Hon09]), um deren Eignung bei der Berechnung der Brenngeschwindigkeit von Kerosin zu beurteilen.

Im zweiten Teil werden GTL und auf GTL basierende Brennstoffe untersucht und deren verbrennungstechnische Eigenschaften mit konventionellem Kraftstoff – Kerosin Jet A-1 – für verschiedene Randbedingungen verglichen. Da die Zusammensetzung von GTL, der von Dekan sehr ähnlich ist, lässt sich durch Untersuchung von GTL-Gemischen der Einfluss von verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen auf die Brenngeschwindigkeit und die Markstein-Zahl bestimmen.

Vor der Untersuchung der flüssigen Brennstoffe wird eine Validierung der Messmethode durchgeführt.

6.1.1 Validierung der Messmethode

Die Messmethode, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wird, wurde schon zuvor in Arbeit von Weiß [Wei08a] verwendet. Da in dessen Arbeit jedoch nur gasförmige Brennstoffe untersucht wurden, ist die Validierung des Verfahrens zur Untersuchung flüssiger Brennstoffe notwendig. Diese Validierung wurde in zwei Schritten durchgeführt. Um die Temperaturverteilung in der Brennkammer zu überprüfen, ist zuerst die Flammenausbreitung des stöchiometrischen Methan/Luft- Gemisches bei einem Druck von 1 bar und für verschiedene Anfangstemperaturen untersucht worden. Da der Brennstoff gasförmig ist, konnten keine Probleme mit Verdampfung auftreten. Die gemessenen Werte wurden mit Werten aus der Literatur [Gu00] verglichen, siehe **Abb. 6.1**. Obwohl die Versuche nicht bei gleichen Temperaturen durchgeführt wurden, zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung.

Als zweites werden die hier gemessenen Werte von Kerosin Jet A-1 bei 473 K und 1 bar mit den Werten aus der Literatur [Kum11] verglichen (siehe **Abb. 6.2**) und zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Unterschiede zu den Literaturwerten können

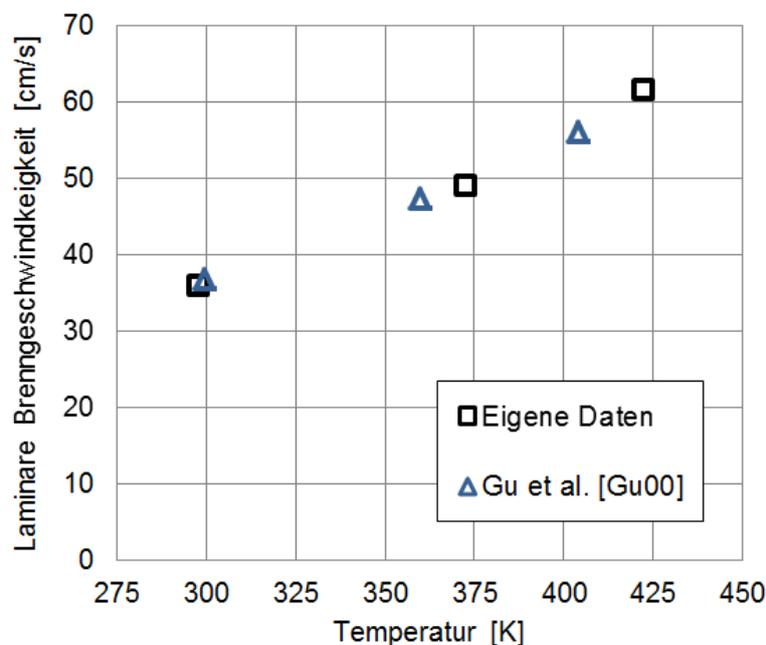


Abb. 6.1 Laminare Brenngeschwindigkeit eines Methan/Luft-Gemisches (Luftzahl 1) bei einem Druck von 1 bar und verschiedenen Anfangstemperaturen

auf die Unterschiede in der Brennstoffzusammensetzung zurückgeführt werden, die auch bei gleichem Kerosintyp verschiedener Hersteller vorkommen können. Außerdem wurde vom Autor angemerkt, dass seine Messmethode generell etwas größer Brenngeschwindigkeiten als die bekannten Werte liefert [Kum07]. Diese Annahme passt zu den hier geringfügig kleiner gemessenen Werten. Daraus folgt, dass die hier eingesetzte Methode geeignet ist, die Brenngeschwindigkeiten von flüssigen Brennstoffen zu bestimmen.

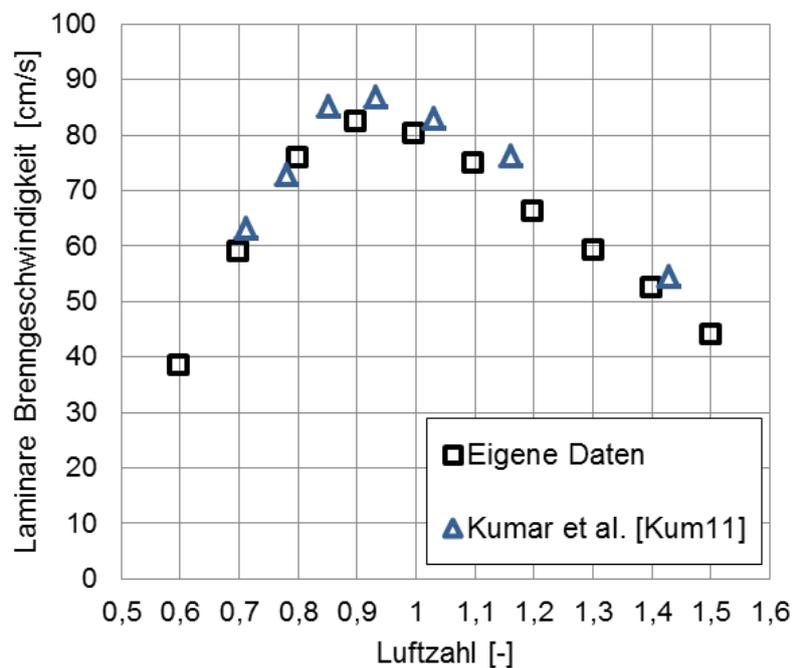


Abb. 6.2 Laminare Brenngeschwindigkeit von Kerosin bei einer Temperatur von 473 K und einem Druck von 1 bar

6.1.2 Laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl von Kerosin Jet A-1

Laminare Brenngeschwindigkeit

Variiert man die Anfangsbedingungen, wie z.B. Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Gemisches, kann man deren Einfluss auf die verbrennungstechnischen Kenngrößen ermitteln. Diesbezüglich werden drei verschiedenen Anfangstemperaturen 373, 423 und 473 K, fünf verschiedene Anfangsdrücke 1, 2, 4, 6 und 8 bar und ein breiter Bereich der Luftzahl zwischen 0,7 und 1,5 für die Untersuchung ausgewählt. Nach der Berechnung des Sättigungsdrucks, welche in Kap. 4.2 erläutert wurde, ermöglicht eine Temperatur von 331 K die vollständige Verdampfung

der Menge an Kerosin, die für die Erstellung eines stöchiometrischen Kerosin/Luft-Gemisches unter atmosphärischen Bedingungen notwendig ist. Um vor der Zündung den vollständigen Übergang des Kerosins in die Gasphase zu gewährleisten, ist die niedrigste Temperatur für die Untersuchung so ausgewählt, dass sie höher als 331 K ist, in diesem Fall 373 K. Auf der anderen Seite werden Anfangstemperaturen höher als 473 K nicht untersucht, um die Selbstzündung des Gemisches zu vermeiden. Jede Messung wird mindestens zweimal wiederholt und der Mittelwert davon gebildet. Die Unsicherheit in der Steigungsbestimmung der gestreckten Geschwindigkeit zur Streckungsrate führt zu einem Fehler von ca. 5 %.

Die laminare Brenngeschwindigkeit von Kerosin/Luft-Gemischen für alle untersuchten Temperaturen und Luftzahlbereiche ist in **Abb. 6.3** dargestellt. Die Geschwindigkeiten zeigen die aus der Literatur bekannten Abhängigkeiten [War06, Tur00]. Bei größeren Anfangstemperaturen werden größere Brenngeschwindigkeiten gemessen. Der Einfluss der Gemischzusammensetzung auf die Brenngeschwindigkeit folgt auch den theoretischen Erwartungen für Kohlenwasserstoffe, siehe Kap. 2.1.2. Ein Maximum der Geschwindigkeit ist im leicht fetteren Bereich gemessen worden. Die Änderung der Luftzahl in Richtung der Zündgrenzen führt zu einer Reduzierung der Geschwindigkeit.

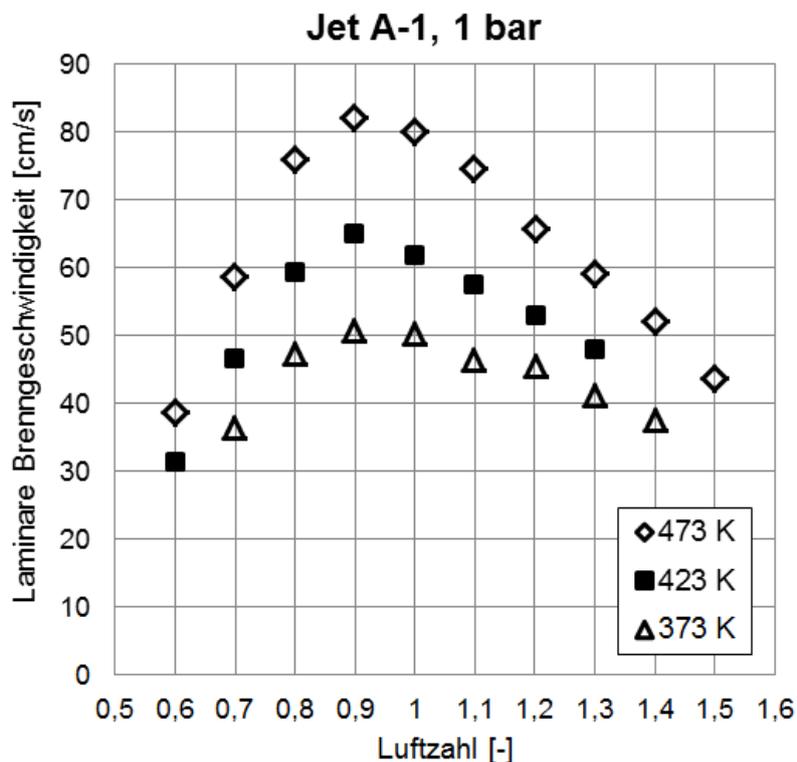


Abb. 6.3 Temperatureinfluss auf die Brenngeschwindigkeit bei einem Druck von 1 bar

In **Abb. 6.4** ist die Temperaturabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit für mehrere Gemischzusammensetzungen dargestellt. Die Abhängigkeit wird durch einen Potenzansatz modelliert, siehe Gl. (2.16). Der Potenzansatz wurde, wie in Kap. 2.1.2 erläutert, in der Literatur für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe benutzt. Der Exponent für alle ausgewerteten Gemische liegt bei einem Wert von zwei. In [Kum11] wurde ebenso ein Wert des Exponenten von zwei für Kerosin/Luft-Gemische experimentell bestimmt.

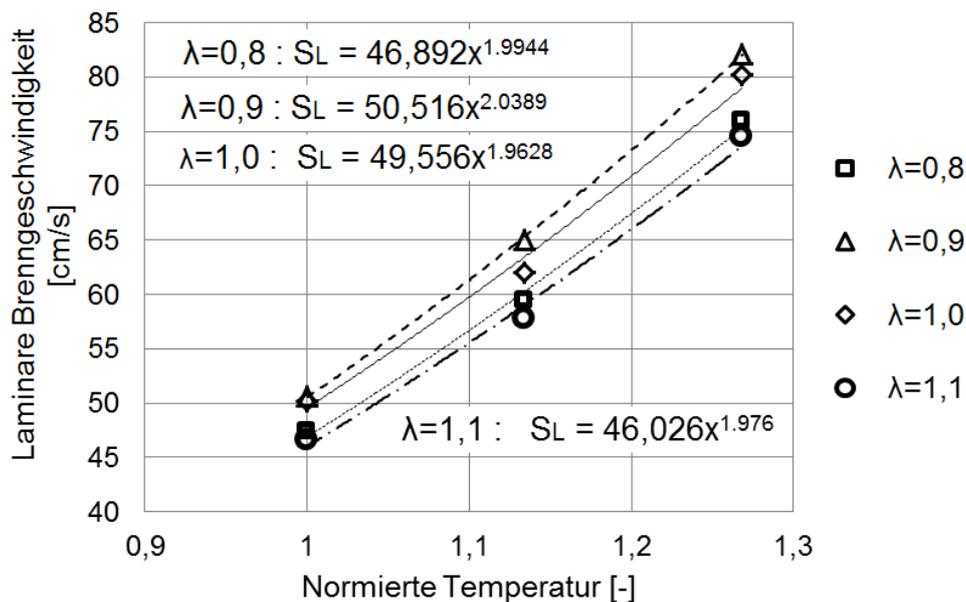


Abb. 6.4 Laminare Brenngeschwindigkeit als Funktion der normierten Temperatur (Normierungstemperatur 373 K, Druck 1 bar, experimentelle Werte)

Die laminaren Brenngeschwindigkeiten sind für Kerosin/Luft-Gemische bei einer Temperatur von 473 K, Drücken von 1, 2, 4, 6 und 8 bar, gegen die Luftzahl in **Abb. 6.5** aufgetragen. Wie aus der Literatur [War06, Tur00] bekannt, führt eine Erhöhung des Druckes zu einer Reduzierung der Brenngeschwindigkeit. Diese Abhängigkeit wurde ebenfalls für andere Kohlenwasserstoffe beobachtet [Brad89, Brad09, Hu09]. Für fette Gemische bei erhöhtem Druck war es nicht möglich, die Brenngeschwindigkeiten aus den aufgenommenen Bildern der Flammenausbreitung zu ermitteln, da sich die zellularen Strukturen schon bei sehr kleinen Radien gebildet haben. Aus diesem Grund fehlen die jeweiligen Punkte im Diagramm.

Die laminare Brenngeschwindigkeit wird oft verwendet, um kinetische Modelle zu bewerten, da sie die grundlegenden Informationen über die Diffusivität und Reaktivität eines bestimmten Gemisches enthält. Demzufolge werden hier experi-

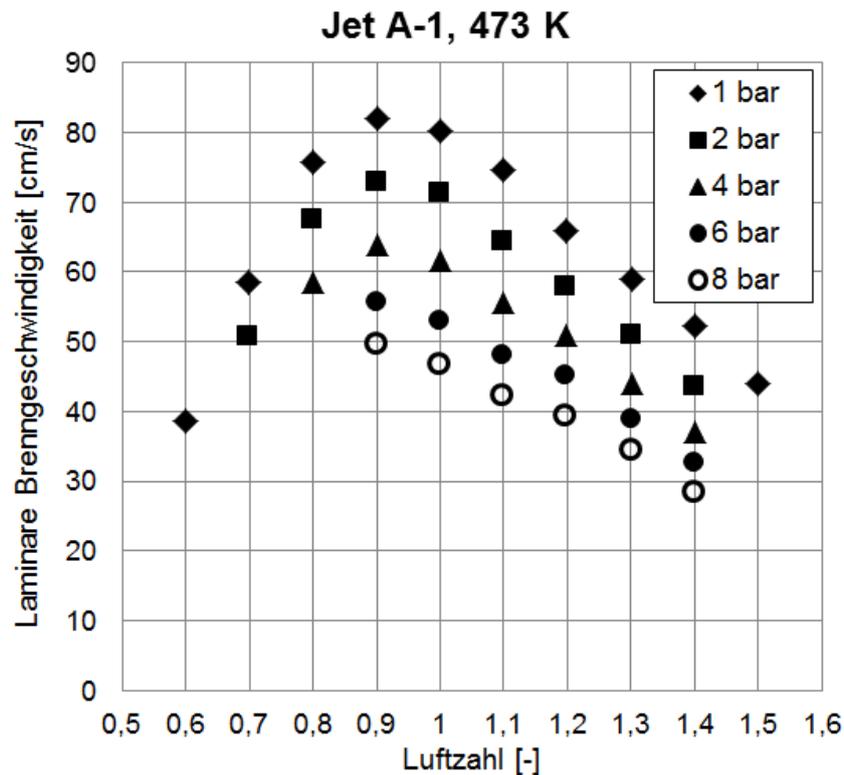


Abb. 6.5 Druckeinfluss auf die Brenngeschwindigkeit bei einer Temperatur von 473 K

mentell und numerisch bestimmte Werte der Brenngeschwindigkeit miteinander verglichen. Für die Berechnung der Geschwindigkeit werden zwei unterschiedliche detaillierte Reaktionsmechanismen von Dekan in Kombination mit dem Programm „PREMIX“ eingesetzt, wie in Kap 2.3.1 beschrieben. **Abb. 6.6** stellt einen Vergleich zwischen den numerisch und experimentell bestimmten Brenngeschwindigkeiten bei einer Temperatur von 473 K und einem Druck von 1 bar dar. Der IWR-Mechanismus überschätzt die Brenngeschwindigkeit deutlich. Dies unterstützt die Aussage von Bosschaart et al. [Bos04], dass die älteren Mechanismen bzw. die Mechanismen, die auf ältere Werte der Brenngeschwindigkeit eingestellt sind, für die Bestimmung der Brenngeschwindigkeit nicht zuverlässig sind. Es ist jedoch wichtig zu erwähnen, dass Kerosin eine Mischung von Molekülen unterschiedlicher Größen ist, deren mittlere Größe der von Dekan nahe liegt. Daher ist ein ähnliches Verbrennungsverhalten zu erwarten; die Brenngeschwindigkeiten müssen jedoch nicht unbedingt gleich sein. Im Gegensatz zu dem IWR-Mechanismus liefert der RWTH-Mechanismus die Werte, die gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Nur für die betrachteten fetten Gemische ist die Abweichung etwas größer. Daraus folgt, dass der Mechanismus, ausgenommen die fetten Gemische, für die Vorausberechnung der Brenngeschwindigkeit von Kerosin Jet A-1 geeignet ist. Für die fetten Gemische

sollte der Mechanismus verbessert werden, um eine bessere Anpassung an die experimentellen Ergebnisse zu erreichen. Da der IWR-Mechanismus die Geschwindigkeit vom Kerosin stark überschätzt, wird für weitere Vergleiche zwischen numerischen und experimentellen Werten nur der RWTH-Mechanismus genutzt.

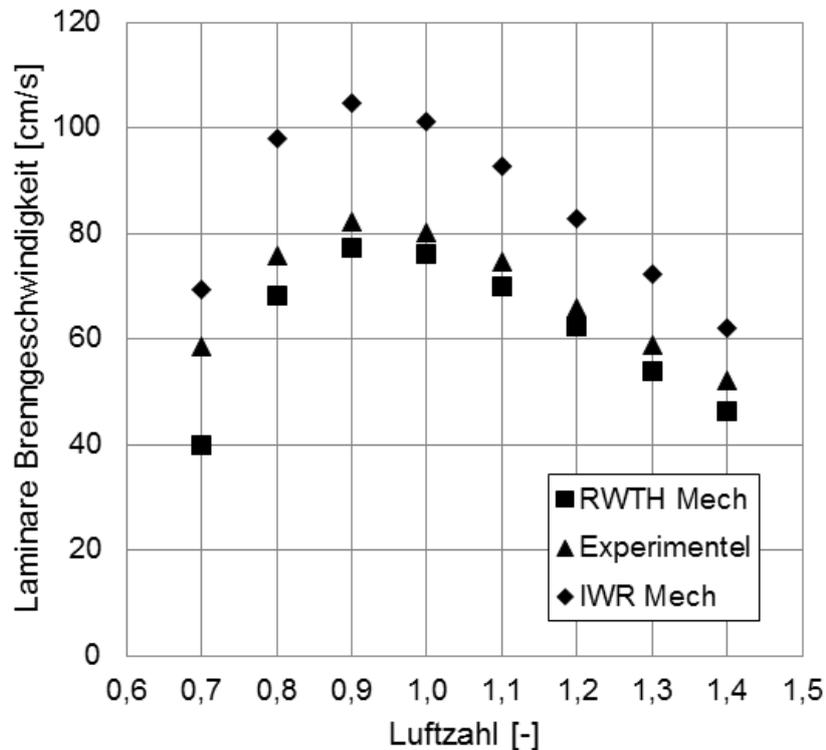


Abb. 6.6 Vergleich der experimentell und numerisch ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten bei einer Temperatur von 473 K und einem Druck von 1 bar

Die Temperaturabhängigkeit der numerisch bestimmten Brenngeschwindigkeiten ist in Form der gleichen Potenzfunktion, die bei gemessenen Werten eingesetzt wird, in **Abb. 6.7** dargestellt. Vergleicht man **Abb. 6.4** und **Abb. 6.7**, weisen die numerisch und experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeiten der Brenngeschwindigkeit denselben Trend auf. Jedoch sind die numerischen Exponenten in der Regel etwas kleiner als die experimentellen. Weiterhin zeigt **Abb. 6.8** den Einfluss des Druckes auf die laminare Brenngeschwindigkeit. Es ist ersichtlich, dass die experimentell bestimmten Brenngeschwindigkeiten etwas höher als die numerischen Werte liegen. Die beiden Datenreihen zeigen denselben Trend der Geschwindigkeitsänderung mit steigendem Druck.

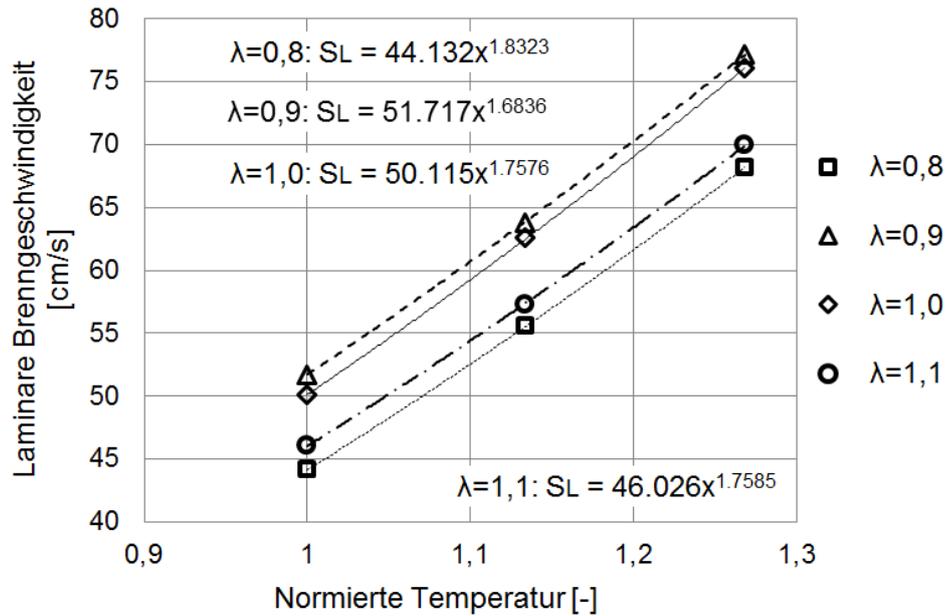


Abb. 6.7 Laminare Brenngeschwindigkeit als Funktion der normierten Temperatur (Normierungstemperatur 373 K, Druck 1 bar, numerische Werte – RWTH-Mechanismus)

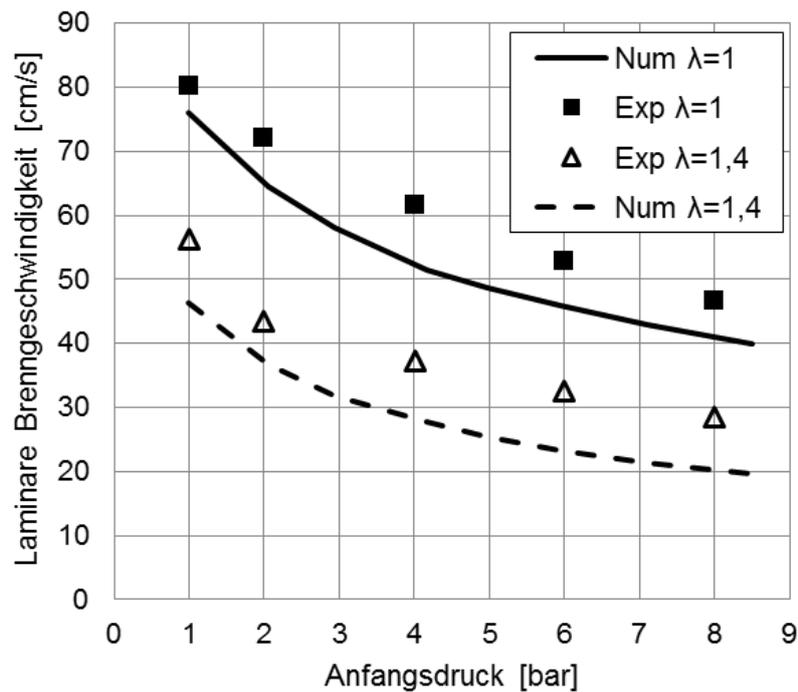


Abb. 6.8 Druckeinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit bei einer Temperatur von 473 K – Vergleich zwischen experimentellen (Jet A-1) und numerischen Werten (RWTH)

Globale Aktivierungsenergie

In Rahmen dieser Arbeit wird für Kerosin Jet A-1 die globale Aktivierungsenergie experimentell bestimmt. Dafür wird eine Methode angewendet, die von [Pet87]

definiert wurde. In dem Artikel wird zuerst eine sogenannte Aktivierungstemperatur (E_a/R) vor der Aktivierungsenergie gemäß dem folgenden Ausdruck berechnet:

$$\frac{E_a}{R} = 2T_v^2 \frac{d(\rho_u S_L)}{dT_v}. \quad (6.1)$$

In der Praxis ist es jedoch einfacher, die Aktivierungstemperatur aus der linearen Beziehung zwischen $\ln(\rho_u S_L)$ und $1/T_v$ zu bestimmen, wie in [Bra98] vorgeschlagen:

$$\frac{E_a}{R} = - \frac{d(2 \ln(\rho_u S_L))}{d\left(\frac{1}{T_v}\right)}. \quad (6.2)$$

Der Ausdruck (6.2) stellt eine alternative Form der Gleichung (6.1) dar. Gemäß der Gleichung (6.2) braucht man den Massendurchfluss $\rho_u S_L$ bei verschiedenen adiabatischen Verbrennungstemperaturen, um die Aktivierungsenergie zu bestimmen. Dies wird durch Anwendung von Ergebnissen zwischen den Luftzahlen von 0,9 und 1,2 erreicht. Des Weiteren wird die Aktivierungsenergie für den gemessenen Temperatur- und Druckbereich bestimmt.

In **Abb. 6.9** und **Abb. 6.10** sind die $\ln(\rho_u S_L)$ über $1/T_v$ für verschiedene Anfangstemperaturen bzw. Anfangsdrücke aufgetragen. Die Aktivierungstemperatur ist für jede Temperatur bzw. jeden Druck als Steigung der Ausgleichsgeraden gegeben. Aus den Diagrammen ist deutlich zu erkennen, dass weder die Temperatur

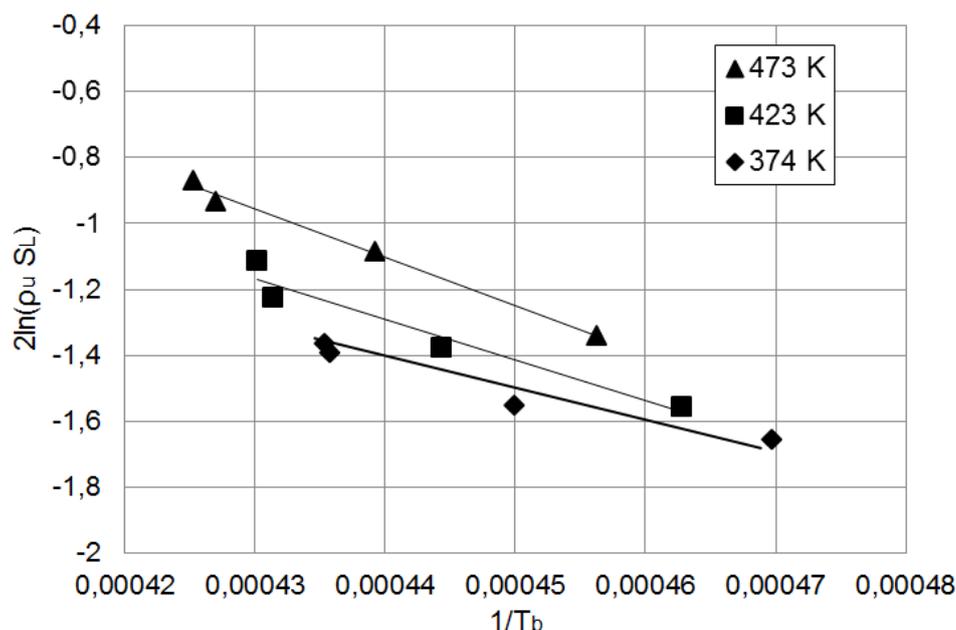


Abb. 6.9 Temperatureinfluss auf die Aktivierungstemperatur bei einem Druck von 1 bar

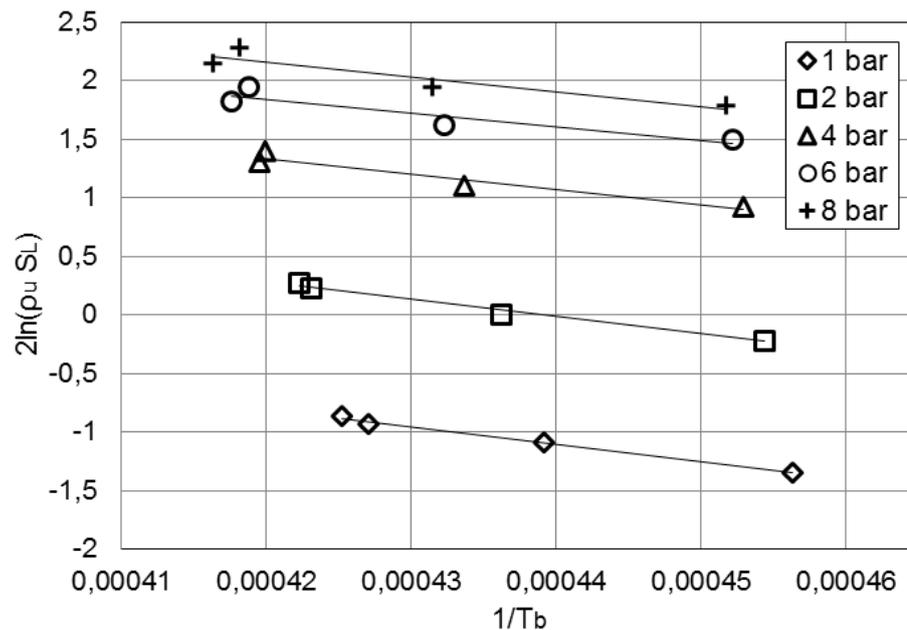


Abb. 6.10 Druckeinfluss auf die Aktivierungstemperatur bei einer Temperatur von 473 K

noch der Druck einen wesentlichen Einfluss auf die Aktivierungstemperatur bzw. Aktivierungsenergie nehmen. Die Aktivierungsenergie wird hier als ein Mittelwert aus allen festgestellten Energien für verschiedene Randbedingungen bestimmt und beträgt 110 kJ. In [Wes81] ist die globale Aktivierungsenergie von Dekan mit 125 kJ zu finden. Die hier bestimmte Aktivierungsenergie ist etwas kleiner als die von Dekan. Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass sich in Kerosin unter anderem Moleküle befinden, die größer und reaktiver als Dekan sind. Dies kann eine Reduzierung der Aktivierungsenergie zur Folge haben.

Markstein-Zahl

Neben der Bestimmung der ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeiten ermöglicht die verwendete Bombenmethode eine Feststellung des Einflusses der Streckung auf die Flammenfrontausbreitung. Dieser Effekt wird mit der Markstein-Zahl quantifiziert. Die Zahl zeigt praktisch, in welcher Weise und in welchem Ausmaß eine Flammenfrontausbreitung durch die Streckung beeinflusst wird und kann auch als Indikator für die Flammenfrontstabilität dienen, siehe Kap 2.1.

In **Abb. 6.11** ist die Markstein-Zahl von Kerosin Jet A-1 bei einer Temperatur von 473 K und verschiedenen Drücken von 1, 2, 4, 6 und 8 bar über der Luftzahl

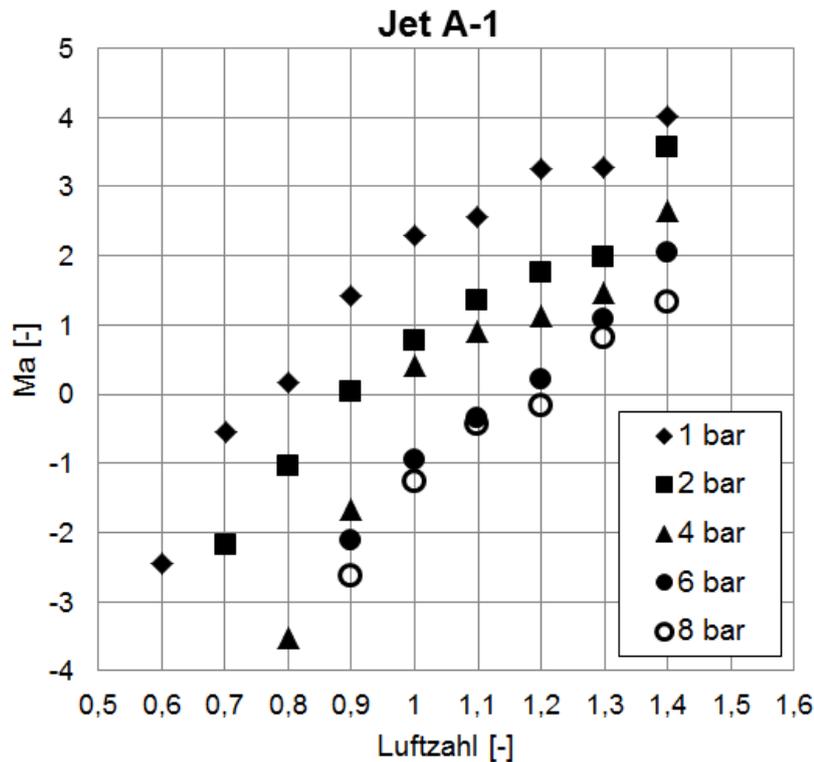


Abb. 6.11 Druckeinfluss auf Ma-Zahl bei einer Temperatur von 473 K

aufgetragen. Die Markstein-Zahl weist positive Werte für größere untersuchte Luftzahlen auf. Es ist erkennbar, dass sich die Markstein-Zahl mit einer Abnahme der Luftzahl unabhängig vom betrachteten Druck reduziert. Dies steht im Einklang mit der früheren Erläuterung, wenn man die kleinere Diffusionsgeschwindigkeit der größeren Kohlenwasserstoff-Moleküle im Vergleich zum Sauerstoff im Brennstoff/Luft-Gemisch berücksichtigt, siehe Kap 2.1.6 (**Abb. 2.6**). Die erhaltenen Ergebnisse beweisen, dass die Edukte bzw. deren Diffusionskoeffizienten für die Vorhersehbarkeit des durch die Streckung verursachten Flammenverhaltens eine entscheidende Rolle spielen. Dabei ist der Einfluss der während der Verbrennung produzierten Spezies vernachlässigbar. Die Druckerhöhung hat einen negativen Einfluss auf die Flammenfrontstabilität. Dies ist durch eine Reduzierung der Markstein-Zahl mit dem steigenden Druck zu erkennen. Das Verhalten wird unabhängig von der Luftzahl beobachtet.

Wie schon im Kap. 2.1.6 erläutert, werden die Temperaturleitzahl und die Diffusionskoeffizienten der Reaktanten bzw. deren Verhältnisse zum Verstehen des Einflusses der Streckung auf die Brenngeschwindigkeit betrachtet. Dies beinhaltet das Verhältnis von Temperaturleitzahl und Diffusionskoeffizient der im Defizit liegenden Komponenten sowie das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der im

Überschuss und der im Unterschuss liegenden Komponenten. Mit Hilfe dieser zwei Verhältnisse lässt sich der Einfluss der Streckung auf die Brenngeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Luftzahl erklären. Da jedoch die Temperaturleitzahl und die Diffusionskoeffizienten die gleiche Abhängigkeit vom Druck aufweisen, bleiben die erwähnten Verhältnisse bei einer Druckänderung unverändert.

Demzufolge muss ein anderer Parameter berücksichtigt werden, um die Abnahme der Flammenfrontstabilität mit dem Druckanstieg zu erklären. Die Veränderung der hydrodynamischen Instabilität kann vernachlässigt werden, da das Verhältnis zwischen den Dichten mit der Druckvariation praktisch gleich bleibt. Der einzige Parameter, der sich erheblich ändert, ist die Einflusszone der Diffusion bzw. die Flammenfrontdicke. In dieser Zone wird die Instabilität, die durch die Expansion verursacht wird, durch den stabilisierenden Diffusionseffekt gedämpft. Steigt der Druck, reduziert sich die Diffusionszone und damit auch der stabilisierende Effekt. Demzufolge wird die Flammenfront mit der Druckerhöhung instabiler. Somit scheint die Flammenfrontdicke der entscheidende Parameter zu sein, um die durch den Druckanstieg verursachte Abnahme der Flammenfrontstabilität zu erklären. Auch in den experimentellen Arbeiten [Gu00, Gu10, Law05] wurde die Dicke der Flammenfront als der entscheidende Parameter für die Bestimmung der Flammenfrontstabilität bei Druckvariation erkannt. Zunehmender Druck führt also zu einer Abnahme der Flammenfrontdicke, wodurch die Flammenfront anfälliger für Störungen wird. Auffällig ist auch der wesentlich größere Unterschied der Markstein-Zahl von 1 bar und 2 bar gegenüber der bei höheren Drücken von 6 bar und 8 bar, was auf eine Verringerung der Druckabhängigkeit der Markstein-Zahl mit steigendem Druck deutet. Dies kann unter Berücksichtigung der Veränderung der Flammenfrontdicke durch Druckerhöhung erläutert werden. Da die Veränderung der Flammendicke bei niedrigen Drücken größer ist, ist der Einfluss auf die Markstein-Zahl in diesem Bereich deutlicher. Bei höheren Drücken führt eine Druckerhöhung zu kleineren Variationen der Flammenfrontdicke. Demgemäß ist die Stabilität der Flammenfront weniger betroffen. Dies stimmt auch mit der Literatur [Aly89] überein, in der der Einfluss des Druckes auf die Flammenfrontdicke für größere Kohlenwasserstoffe numerisch untersucht wurde. In der Arbeit ist gezeigt, dass ein Druckanstieg bei niedrigen Drücken zu einem wesentlichen Unterschied in der Dicke führt. Erhöht sich der Druck, nimmt der Einfluss immer weiter ab. Schließlich ist der Einfluss auf die Dicke bei Drücken höher als 8 bar kaum mehr zu erkennen.

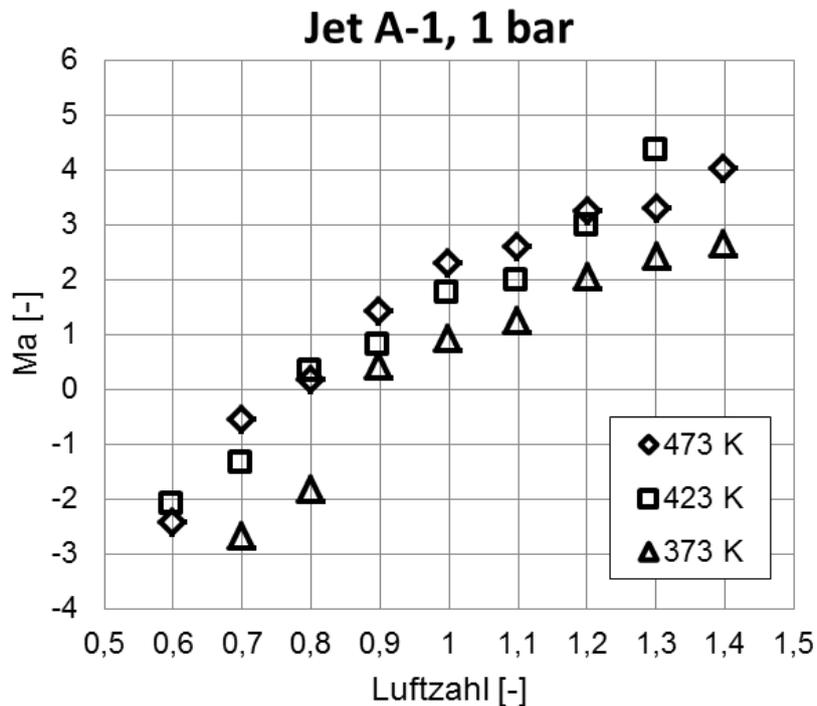


Abb. 6.12 Temperatureinfluss auf die Markstein-Zahl bei einem Druck von 1 bar

Im Gegensatz zum Einfluss des Druckes, erhöht eine Zunahme der Anfangstemperatur die Stabilität der Flammenfront. In **Abb. 6.12** ist generell eine Zunahme der Markstein-Zahl mit steigender Temperatur zu beobachten. Mit Änderung der Temperatur bleibt die Dicke nahezu konstant [Aly89]. Eine Erhöhung der Temperatur der Edukte verursacht einen Anstieg in der Temperatur des Abgases. Aufgrund von Dissoziation ist der Zunahme der Temperatur des Abgases jedoch nicht so groß wie von Edukten. Auf diese Weise nimmt das Dichteverhältnis und dementsprechend die hydrodynamische Instabilität mit einer Zunahme der Anfangstemperatur ab. Dementsprechend weisen bei höheren Anfangstemperaturen die Störungen, denen die Flammenfront ausgesetzt ist, eine niedrigere Intensität auf. Als Folge dessen steigt die Stabilität der Flammenfront.

6.1.3 Gemessene Druckexponenten von Kerosin/Luft -Gemischen und ihre Folgen auf die turbulente Brenngeschwindigkeit

Die Druckabhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit kann man mit einer Potenzfunktion beschreiben, siehe Kap. 2.1.2. Für die Bestimmung des Exponenten wird hier jeder Anfangsdruck separat betrachtet. Man erkennt, dass der Exponent eine Abhängigkeit vom Druck aufweist, siehe **Tab 6.1**. Es ist nun von Interesse zu untersuchen, ob dies Folgen für die turbulente Brenngeschwindigkeit haben kann.

Betrachtet man die Gl. (3.27), wird keine Folge auf die turbulente Brenngeschwindigkeit im Flamelet-Bereich erwartet. Im Bereich der dicken Flamme ist die turbulente Brenngeschwindigkeit proportional dem Produkt der laminaren Brenngeschwindigkeit und der Wurzel aus der turbulenten Reynoldszahl, siehe Gl. (3.30).

u' und L_T sind unabhängig vom Druck, was später in diesem Kapitel gezeigt wird. Die kinematische Viskosität ist umgekehrt proportional zum Druck. Nun kann man die Druckabhängigkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit auf folgende Weise schreiben:

$$S_T \sim S_L \sqrt{\frac{u' L_T}{\nu}} \sim S_L \sqrt{\frac{\text{const}}{1/p}} \sim S_L p^{0,5}. \quad (6.3)$$

Wendet man die Druckabhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit an, folgt aus Gl. (6.3):

$$S_T \sim p^y p^{0,5} \sim p^{y+0,5} \quad (6.4)$$

wobei y den Druckexponenten der laminaren Brenngeschwindigkeit darstellt. Aus der Gl. (6.4) folgt, dass der Druckexponent y auf zwei unterschiedliche Weisen die turbulente Brenngeschwindigkeit beeinflussen kann. Dabei stellt der Wert des Exponenten von $-0,5$ einen Grenzwert dar, bei dem sich die Druckabhängigkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit ändert. Ist der Exponent y größer als $-0,5$, vergrößert sich die turbulente Brenngeschwindigkeit mit dem Druck. Umgekehrt ist eine Reduzierung der turbulenten Brenngeschwindigkeit mit dem Druckanstieg für $y < -0,5$ zu erwarten.

Alle gemessenen Druckexponenten für Kerosin/Luft-Gemische sind größer als der Wert von $-0,5$, siehe **Tab.6.1**. Dementsprechend ist eine Beschleunigung der turbulenten Brenngeschwindigkeit mit einem Druckanstieg zu erwarten. Ein solches Verhalten wurde experimentell von Kasabov et al. [Kas09] beobachtet, siehe **Abb. 6.13**. In der Arbeit wurde der Druckeinfluss auf die „Lean blow-out“-Grenze untersucht und festgestellt, dass sich die Druckerhöhung zunächst positiv auf die turbulente Brenngeschwindigkeit auswirkt. Vergrößert sich der Druck jedoch weiter, lässt der Effekt nach. Schließlich kommt es zu einem Gegeneffekt. Der Druck, bei dem die Wirkung nicht mehr günstig ist, liegt außerhalb des Druckbereiches, der in dieser Arbeit untersucht wird. Demzufolge ist ein direkter Vergleich nicht möglich.

Dennoch zeigen die festgelegten Exponenten den Trend, dass bei weiterer Druckerhöhung das Erreichen des kritischen Wertes zu erwarten ist.

Tab. 6.1 Änderung der Druckexponenten unter Erhöhung des Anfangsdruckes von Kerosin/Luft Gemischen

λ	S_L [cm/s]	p [bar]	Exponent
0,9	82.13	1	-0.1727
	72.86	2	-0.1902
	63.87	4	-0.3356
	55.74	6	-0.4022
	49.65	8	
1	80.07	1	-0.1690
	71.22	2	-0.2095
	61.59	4	-0.3757
	52.89	6	-0.4349
	46.67	8	
1,1	74.53	1	-0.2110
	64.39	2	-0.2138
	55.52	4	-0.3492
	48.19	6	-0.4581
	42.24	8	
1,2	65.79	1	-0.1844
	57.90	2	-0.1806
	51.09	4	-0.3024
	45.19	6	-0.4854
	39.30	8	
1,3	58.99	1	-0.2074
	51.09	2	-0.2129
	44.08	4	-0.3121
	38.84	6	-0.4109
	34.51	8	
1,4	52.06	1	-0.2116
	44.96	2	-0.2744
	37.17	4	-0.3223
	32.62	6	-0.4657
	28.53	8	

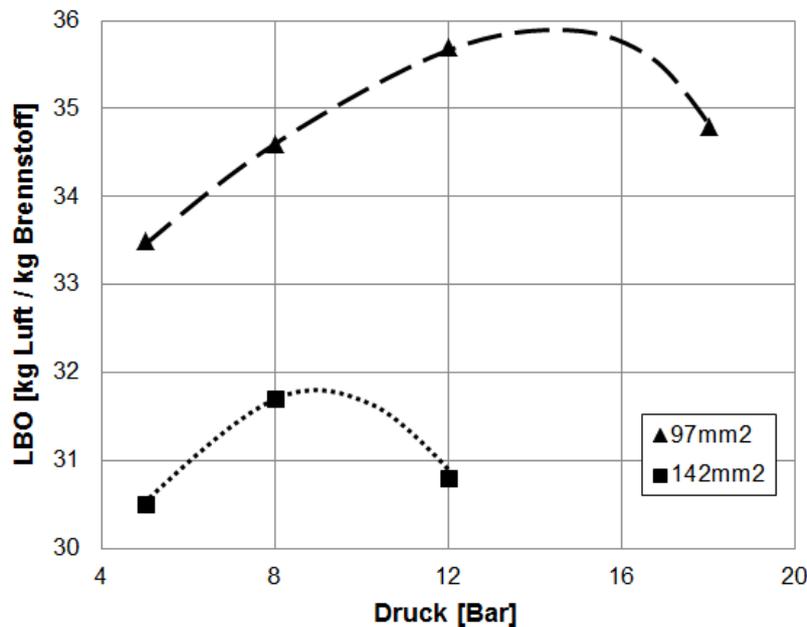


Abb. 6.13 Druckabhängigkeit der „lean blow-out“ Grenze für zwei verschiedene effektive Flächen der Düse 97 mm² und 142 mm² [Kas09]

6.1.4 Vergleich der verbrennungstechnischen Eigenschaften von Kerosin Jet A-1 und alternativen flüssigen GTL-basierten Kraftstoffen

Laminare Brenngeschwindigkeit

In Rahmen dieser Arbeit werden GTL und auf GTL basierende alternative Brennstoffe untersucht und deren verbrennungstechnische Eigenschaften mit konventionellem Jet A-1 verglichen. Die Grundeigenschaften der Brennstoffe sind in Kap 4.3 beschrieben. Die Messungen werden für drei Drücke 1, 2 und 4 bar, drei Temperaturen 373, 423 und 473 K und einem breiten Bereich der Luftzahl durchgeführt. Jede Messung wird mindestens zweimal wiederholt und der Mittelwert davon dargestellt. Die Unsicherheit, die durch die Bestimmung der Steigung der gestreckten Geschwindigkeit gegenüber der Streckungsrate entsteht, führt zu einem Fehler von 5 % in ermittelte ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit. Da eine große Menge an Daten angefallen ist, werden in diesem Kapitel nur anhand einiger Beispielmische die Gesetzmäßigkeiten und Trends behandelt. Die restlichen Daten sind im Anhang A.3 zu finden.

In **Abb. 6.14** sind die laminaren Brenngeschwindigkeiten aller untersuchten Brennstoffe bei einer Temperatur von 473 K und einem Druck von 1 bar dargestellt.

Die aus der Literatur [Bra98, Hu09, Bra09, Gu10, Wu11] bekannte Abhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von der Luftzahl ist hier bei allen Brennstoffen zu sehen. Des Weiteren ist auffällig, dass alle Brennstoffe nahezu gleiche Brenngeschwindigkeiten aufweisen. Die Unterschiede der Geschwindigkeit, die auf dem Diagramm zu sehen sind, liegen innerhalb des Messfehlerbereiches. Da GTL praktisch ein reiner Paraffin-Brennstoff ist, lässt sich durch den Vergleich seiner Geschwindigkeit mit der eines Brennstoffes wie z.B. GTL+Aromaten, der Einfluss der unterschiedlichen Arten von Kohlenwasserstoffen auf die Brenngeschwindigkeit einschätzen. Die Beurteilung ist jedoch dadurch erschwert, dass die hier untersuchten Brennstoffe nicht nur eine Art von Kohlenwasserstoffmolekülen beinhalten (siehe Kap. 5.2). Der Mengenanteil von Aromaten bzw. Cycloalkanen ist jedoch groß genug, um deren möglichen Einfluss auf die Geschwindigkeit sehen zu können. Aus den in **Abb. 6.14** dargestellten Ergebnissen folgt jedoch, dass unterschiedliche Arten von Kohlenwasserstoffen die Brenngeschwindigkeit nur unwesentlich beeinflussen. Die Untersuchung des Einflusses der Struktur der Brennstoffmoleküle auf die Brenngeschwindigkeit [Dav96, Dav98] zeigte ebenso, dass die Molekülstruktur nur geringen Einfluss auf die Brenngeschwindigkeit hat. In der Literatur wurden die Brennstoffmoleküle unterschiedlicher Struktur mit bis zu acht Kohlenstoffatomen untersucht. Alle

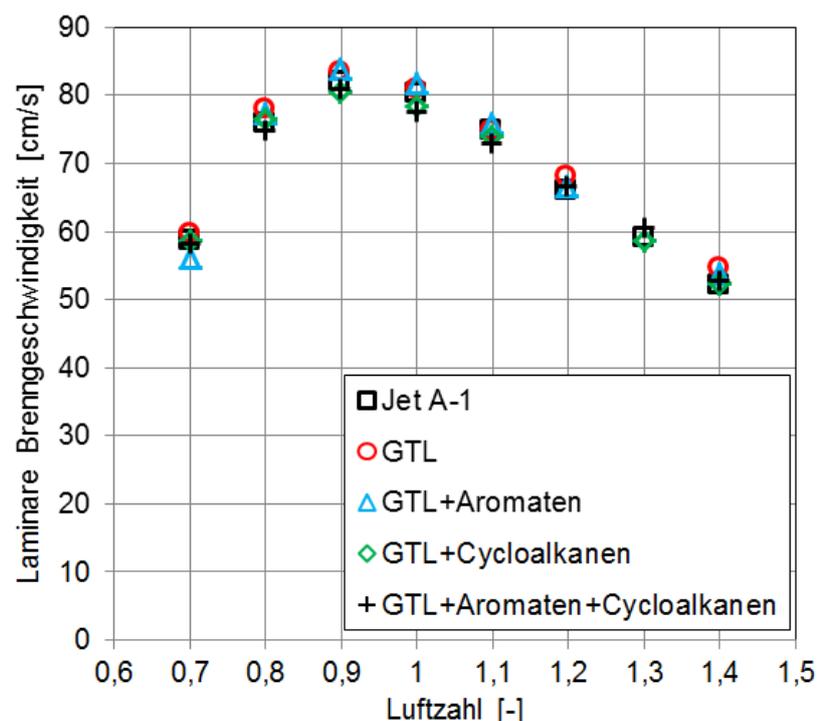


Abb. 6.14 Vergleich zwischen laminaren Brenngeschwindigkeiten von Kerosin Jet A-1 und GTL-basierten Brennstoffen bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 493 K

gemessenen Unterschiede in der Geschwindigkeit lagen im Messfehlerbereich. Die einzige Ausnahme war das Methan/Luft-Gemisch mit gemessenen, etwas kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zu anderen Brennstoffen.

Der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeit wird exemplarisch für den GTL-Brennstoff in **Abb. 6.15** gezeigt. Wie bei den Kerosin/Luft-Gemischen nimmt die Geschwindigkeit mit der Temperatur zu. Weiterhin wird die Temperaturabhängigkeit mit einem Potenzansatz, siehe Gleichung (2.16), angenähert. Dies ist für mehrere Zusammensetzungen des GTL/Luft-Gemisches in **Abb. 6.16** dargestellt. Die bestimmten Exponenten stimmen gut mit den Werten des Kerosins überein (siehe **Abb. 6.7**).

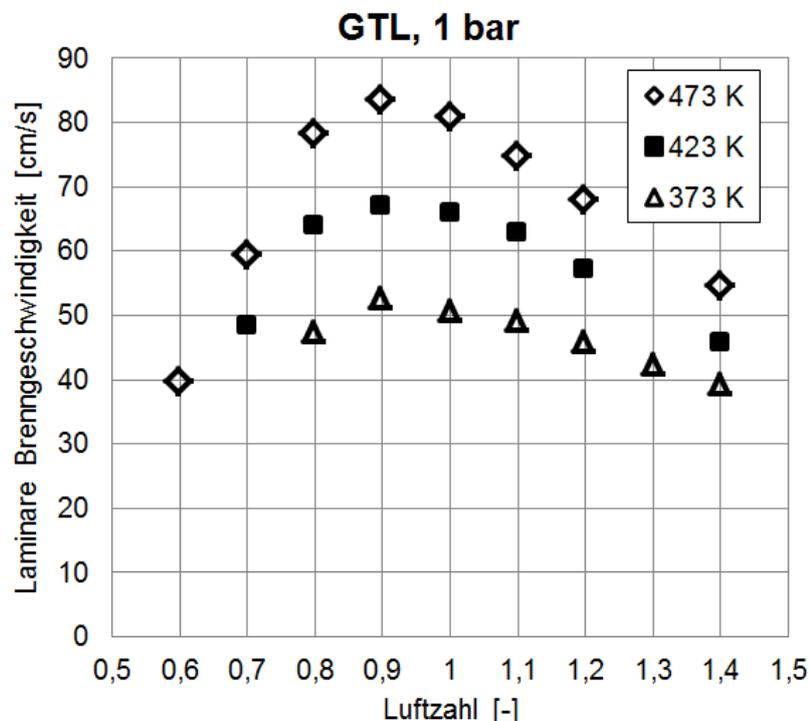


Abb. 6.15 Temperatureinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit bei einem Druck von 1 bar

Die Druckabhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit ist an Beispielen von GTL+Aromaten und GTL+Cycloalkanen bei Drücken von 1, 2 und 4 bar für unterschiedliche Luftzahlen in **Abb. 6.17** und **Abb. 6.18** dargestellt. Auch hier, wie bei Kerosin Jet A-1, stimmt das Realverhalten mit dem theoretisch erwarteten Verhalten überein: Je höher der Druck, desto geringer wird die laminare Brenngeschwindigkeit.

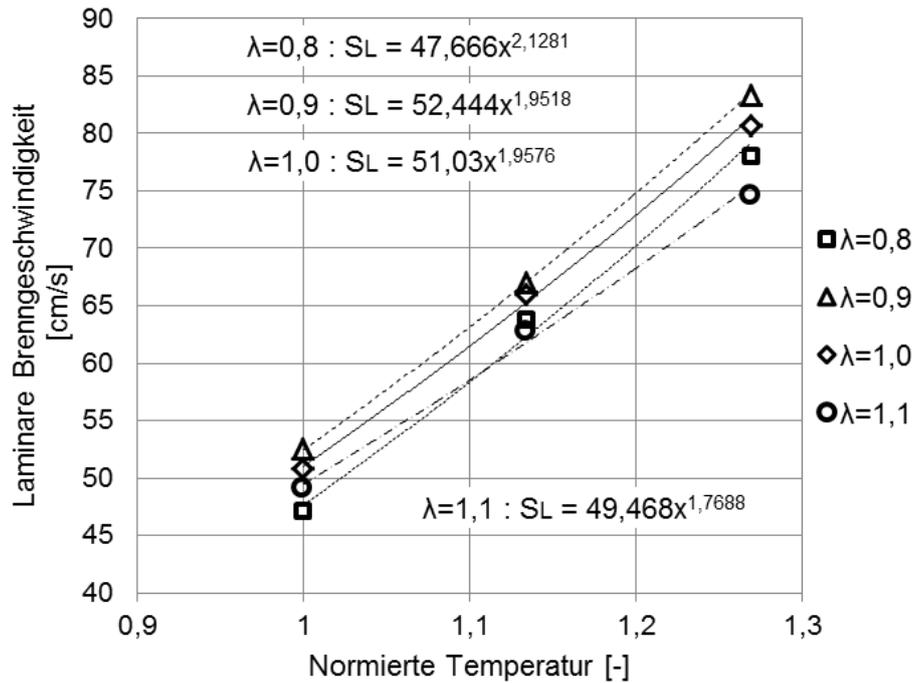


Abb. 6.16 Laminare Brenngeschwindigkeit von GTL als Funktion der normierten Temperatur (Normierungstemperatur 473 K, Druck 1 bar, experimentelle Werte)

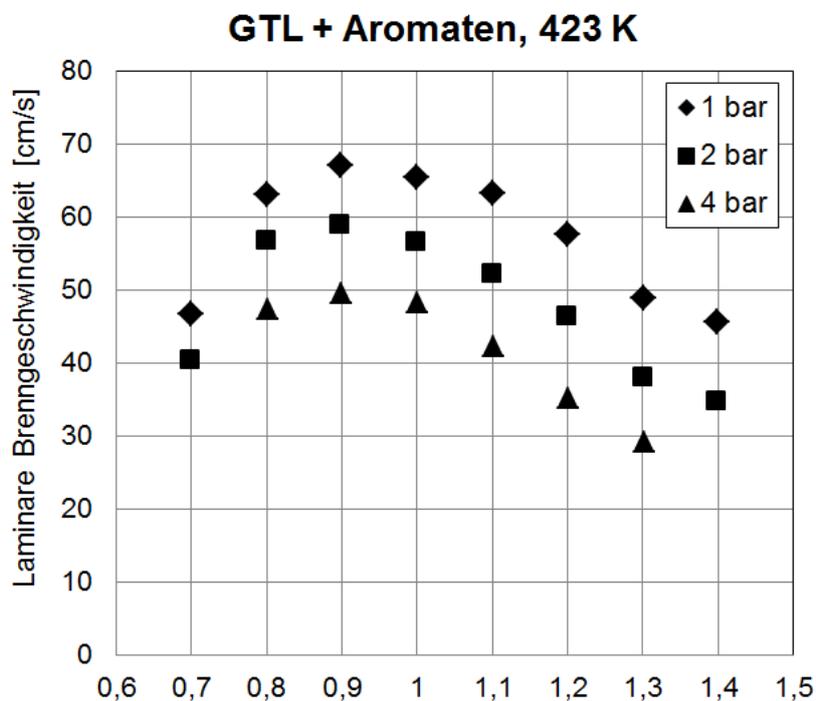


Abb. 6.17 Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von GTL+Aromaten bei einer Temperatur von 423 K

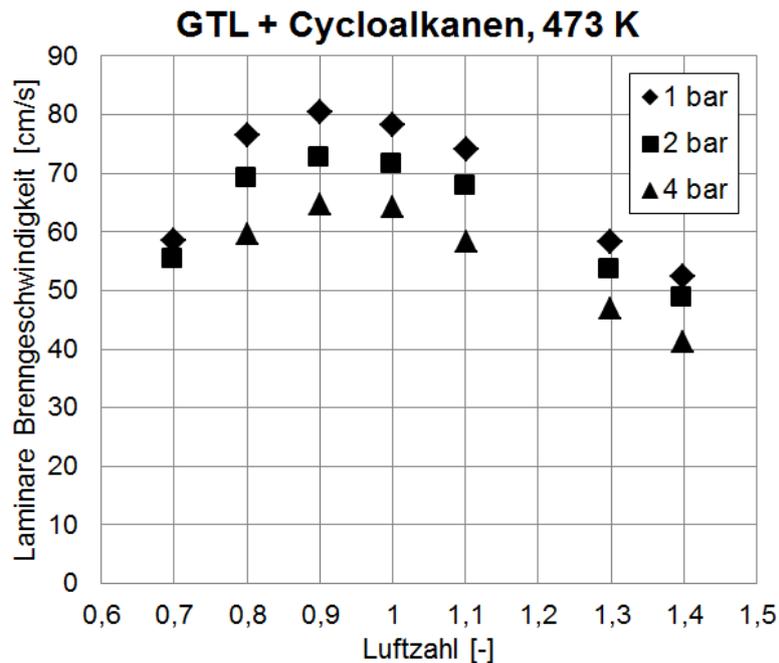


Abb. 6.18 Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von GTL+Cycloalkanen bei einer Temperatur von 473 K

Markstein-Zahl der alternativen Brennstoffe

Für alle alternativen Brennstoffe, wie schon für Kerosin in Kap. 6.1.2 dargestellt, wird der Einfluss der Streckung auf die Flammenfrontausbreitung durch die Bestimmung der Markstein-Zahl ermittelt. Alle untersuchten Brennstoffe weisen den gleichen Verlauf der Markstein-Zahl wie Kerosin Jet A-1 auf (siehe **Abb 6.12**). Der generelle Trend ist ein Anstieg der Markstein-Zahl bei einer Variation der Zusammensetzung von fetten zu mageren Gemischen, wie man am Beispiel von GTL und GTL+-Aromate+Cycloalkane in **Abb. 6.19**, **Abb. 6.20** und **Abb. 6.21** sehen kann. Dies ist auch ein theoretisch erwartetes Verhalten, siehe Kapitel 2.1.6. Ein Übergang von positiver zu negativer Markstein-Zahl tritt dann auf, wenn $Le < Le_{krit}$ wird. In diesem Fall überwiegt der Effekt der Stofffokussierung über den der Wärmedefokussierung, und es kommt zu einer beschleunigten Brenngeschwindigkeit auf Grund der positiven Streckung. Unterliegt zudem die Flammenfront einer Initialstörung, können auch zelluläre Strukturen auftreten. Wie in Kapitel 2.1.6 erläutert, werden zum Frischgas hin konvex gekrümmte Flammenspitzen durch die Stofffokussierung beschleunigt, wodurch die Flammenfront aufreißen kann.

Eine Erhöhung der Temperatur hat einen positiven Einfluss auf die Flammenfrontstabilität, siehe **Abb. 6.19**. Im Gegensatz dazu führt eine Druckerhöhung zu einer instabilen Flammenfront, wie in **Abb. 6.20** und **Abb. 6.21** zu sehen ist. Bei

Kerosin/Luft-Gemischen wurde der gleiche Einfluss der Temperatur bzw. des Druckes auf die Stabilität der Flammenfront beobachtet. Die Ursache für dieses Verhalten wurde bereits in Kap. 6.1.2 erläutert.

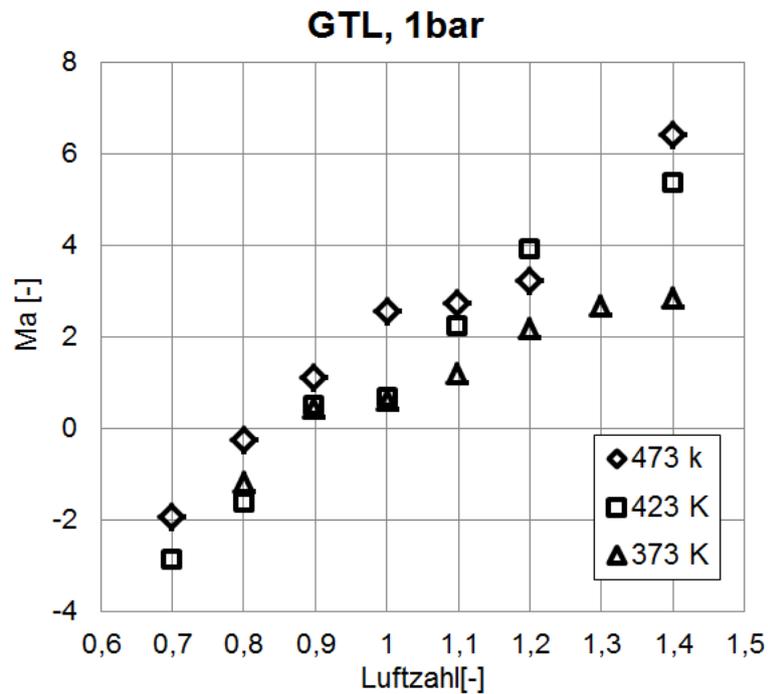


Abb. 6.19 Temperatureinfluss auf die Markstein-Zahl von GTL bei einem Druck von 1bar

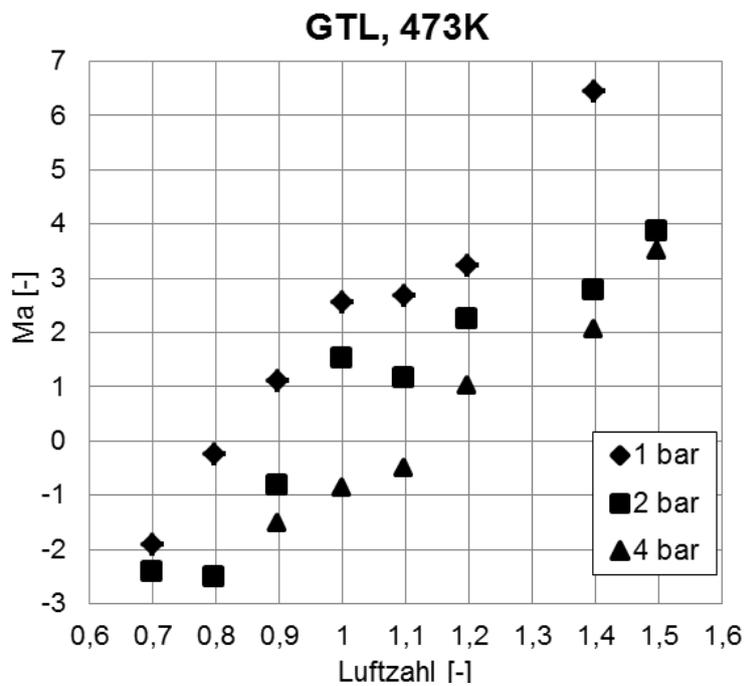


Abb. 6.20 Druckeinfluss auf die Markstein-Zahl von GTL bei einer Temperatur von 473 K

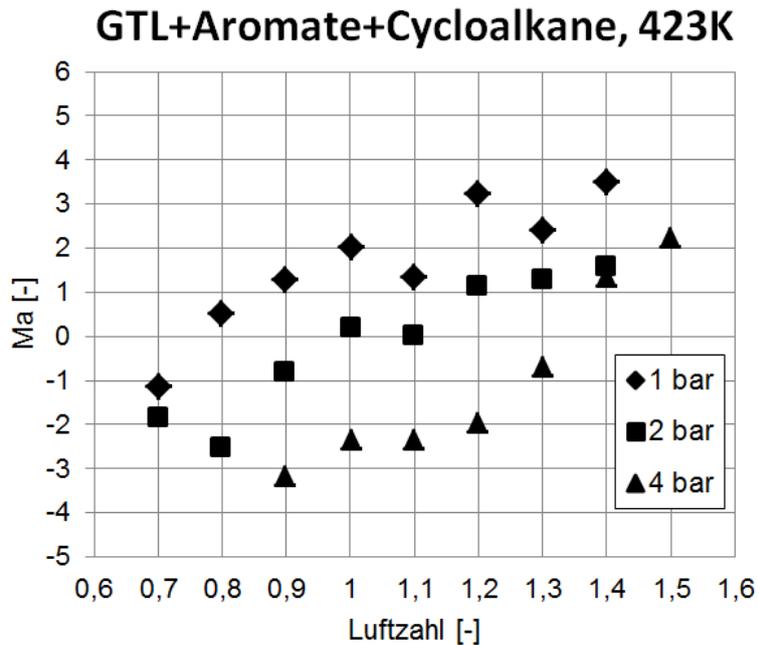


Abb. 6.21 Druckeinfluss auf die Markstein-Zahl von GTL+Aromate+Cycloalkane bei einer Temperatur von 423K

Aus allen präsentierten Daten lässt sich schließen, dass GTL bzw. auf GTL basierte alternative Brennstoffe aus verbrennungstechnischer Sicht das Potenzial haben, Kerosin Jet A-1 künftig zu ersetzen. Ob es dazu kommt, hängt ebenfalls davon ab, wie die anderen Parameter des Brennstoffs die Spezifikationen ASTM D1655 erfüllen.

6.2 Charakterisierung des Strömungsfeldes in der Brennkammer mithilfe der PIV-Messmethode

Um den Einfluss der Turbulenz auf die Brenngeschwindigkeit zu untersuchen bzw. besser verstehen zu können, muss die Turbulenz in der Brennkammer charakterisiert werden. Dafür muss die turbulente Reynolds-Zahl bzw. der RMS-Schwankungswert und das integrale Längenmaß des Strömungsfeldes genau definiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Charakterisierung des Strömungsfeldes in der Brennkammer eine 2D PIV-Messmethode eingesetzt, siehe Kap 4.4. Da dieses PIV-Messsystem zuvor an diesem Prüfstand nicht angewendet wurde, musste es vor der Durchführung der Messungen validiert werden. Nach der Validierung wird der Einfluss der Drehzahl der Ventilatoren und des Druckes in der Brennkammer auf die turbulenten Parameter untersucht. Dabei werden die Drehzahl von 0 bis 10000 RPM (Umdrehungen pro Minute) und der Druck von 1 bis 8 bar variiert.

6.2.1 Validierung der Messmethode

Um realistische Ergebnisse zu erzielen, ist die optimale Einstellung des Messsystems entscheidend. Die Kalibrierung des Messsystems wird hier deshalb in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst werden gleiche Strömungsbedingungen mit zwei unterschiedlichen Auflösungen bzw. Einstellungen des Systems aufgenommen. In **Abb. 6.22** und **Abb. 6.23** sind die gemessenen RMS-Schwankungsgeschwindigkeiten in X- und Z-Richtung für eine Drehzahl von 5000 RPM und einen Druck von 1 bar dargestellt. Das Koordinatensystem ist in **Abb. 4.9** zu sehen. Es ist offensichtlich, dass die örtliche Auflösung keine signifikanten Auswirkungen auf die Ergebnisse hat und daher eine weitere Reduzierung von Pixel-Größe nicht erforderlich ist. Dies ist zu erwarten, da der RMS Wert der Schwankungsgeschwindigkeiten in erster Linie durch die größten Turbulenzelemente dominiert wird. Ferner ist ersichtlich, dass das Strömungsfeld symmetrisch ist, was auch zu erwarten war, wenn man die symmetrische Position der Ventilatoren (Turbulenzerzeuger) in der Brennkammer berücksichtigt. Zudem erkennt man, dass die erzeugte Turbulenz im Messgebiet nahezu isotrop ist. Als zweiter Schritt der Validierung werden die Messwerte an bestimmten Positionen mit denen, die früher in der gleichen Brennkammer gemessen

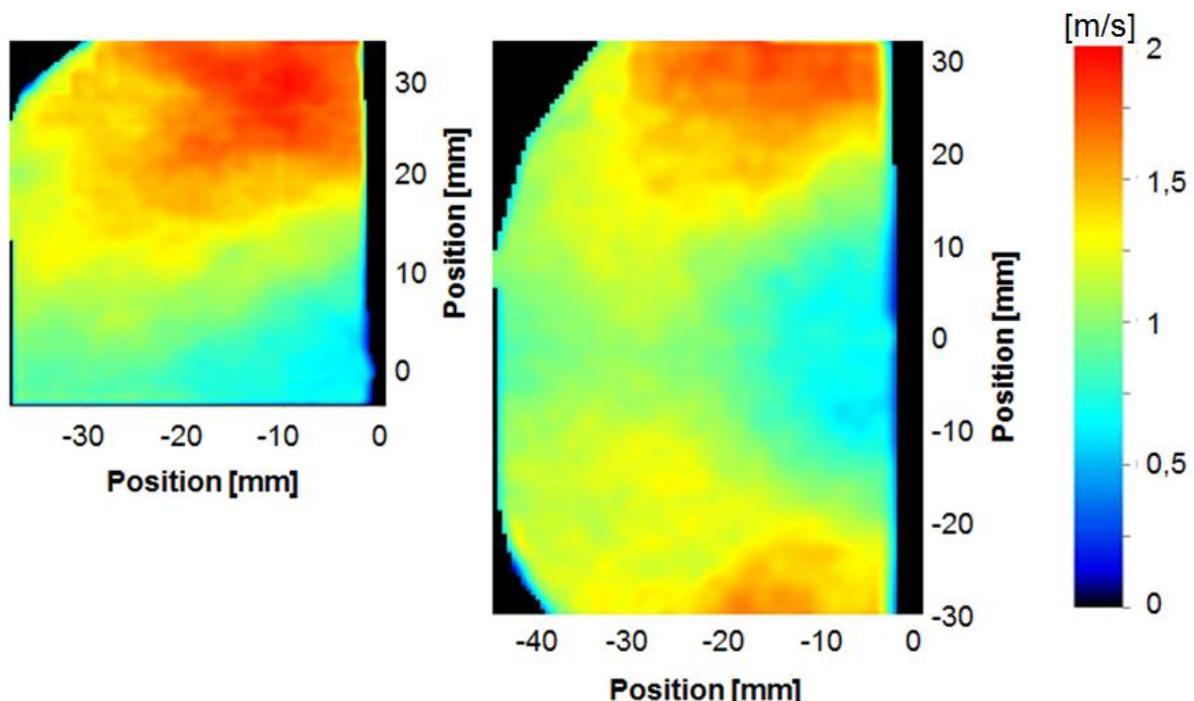


Abb. 6.22 Einfluss der Auflösung der Kamera auf die RMS-Geschwindigkeit in X-Richtung für die Drehzahl 5000 rpm; Pixelgröße: 0,039mm(links), 0,063mm (rechts)

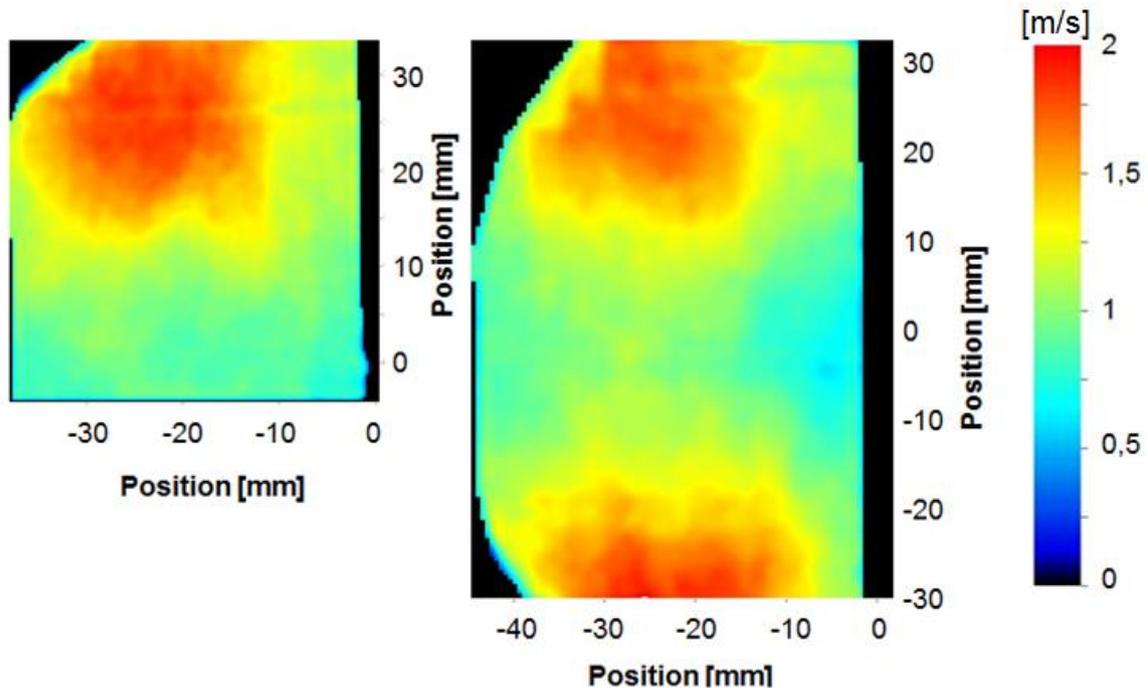


Abb. 6.23 Einfluss der Auflösung der Kamera auf die RMS-Geschwindigkeit in Z-Richtung für die Drehzahl 5000 rpm; Pixelgröße: 0,039mm (linke Teilabb.), 0,063mm (rechte Teilabb.)

worden sind [Wei08], verglichen. Die Werte stimmen gut überein, siehe **Tab. 6.2**. Damit wird die korrekte Kalibrierung des Messsystems bestätigt.

Tab. 6.2 Vergleich zwischen den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werten der Schwankungsgeschwindigkeit und den Werten von Weiß [Wei08]

Drehzahl 2500 [1/min]				Drehzahl 5000 [1/min]			
	$U_{x'}$	$U_{z'}$	Position		$U_{x'}$	$U_{z'}$	Position
Weiß	0,31	0,32	(-5;0;0)	Weiß	0,75	0,76	(-5;0;0)
diese Arbeit	0,36	0,37	(-5;0;0)	diese Arbeit	0,71	0,73	(-5;0;0)
Weiß	0,51	0,5	(-30;0;0)	Weiß	1,05	1,12	(-30;0;0)
diese Arbeit	0,49	0,57	(-30;0;0)	diese Arbeit	1,06	1,08	(-30;0;0)

Drehzahl 75000 [1/min]				Drehzahl 10000 [1/min]			
	$U_{x'}$	$U_{z'}$	Position		$U_{x'}$	$U_{z'}$	Position
Weiß	1,05	1,12	(-5;0;0)	Weiß	1,49	1,34	(-5;0;0)
diese Arbeit	1,03	1,18	(-5;0;0)	diese Arbeit	1,44	1,56	(-5;0;0)
Weiß	1,87	1,75	(-30;0;0)	Weiß	1,98	2,44	(-30;0;0)
diese Arbeit	1,8	1,72	(-30;0;0)	diese Arbeit	2,07	2,55	(-30;0;0)

6.2.2 Einfluss von Drehzahl und Druck auf wichtige turbulente Parameter, RMS-Schwankungsgeschwindigkeit und integrales Längenmaß

RMS-Schwankungsgeschwindigkeit – Drehzahl- und Druckabhängigkeit

Wie schon oben erwähnt, wird der Einfluss der Drehzahl auf die RMS-Schwankungsgeschwindigkeit in einem Drehzahlbereich von 0 bis 10000 RPM untersucht. Die gemessene RMS-Schwankungsgeschwindigkeit ist in **Abb. 6.24** dargestellt. Man sieht, dass die Geschwindigkeit eine lineare Abhängigkeit von der Drehzahl aufweist. Eine lineare Abhängigkeit zwischen der RMS-Schwankungsgeschwindigkeit und der Drehzahl wurde schon in mehreren Arbeiten beobachtet [Wei08, Bru02, Lei97, Bra11].

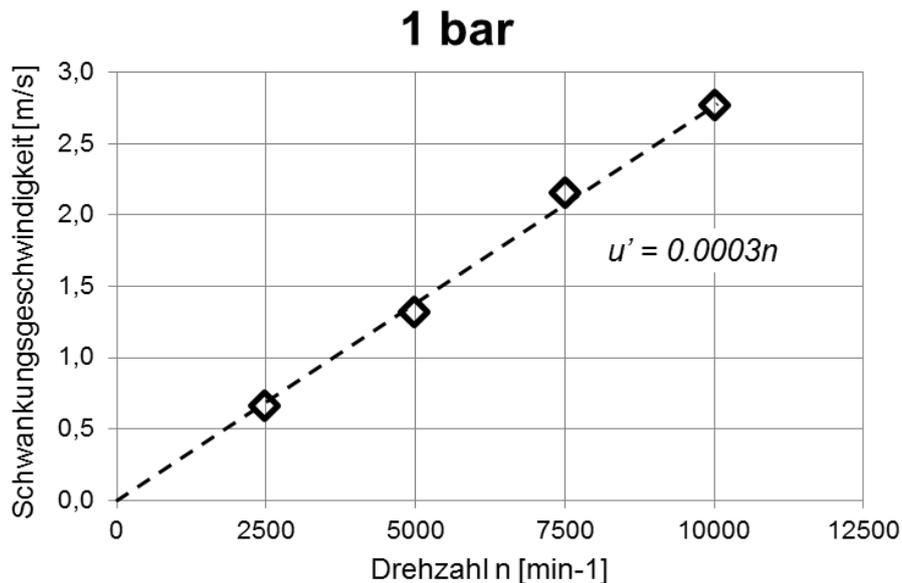


Abb. 6.24 Einfluss der Drehzahl auf die RMS-Schwankungsgeschwindigkeit bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 297 K

Da der Einfluss der Druckvariation auf die turbulente Flammenausbreitung ebenso untersucht wird, ist die Druckabhängigkeit der RMS-Schwankungsgeschwindigkeit von Interesse. Um diese Abhängigkeit festzustellen, wird die Änderung der Schwankungsgeschwindigkeit in einem Druckbereich von 1 bar bis 8 bar gemessen, siehe **Abb. 6.25**. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die RMS-Schwankungsgeschwindigkeit unabhängig vom Druck ist.

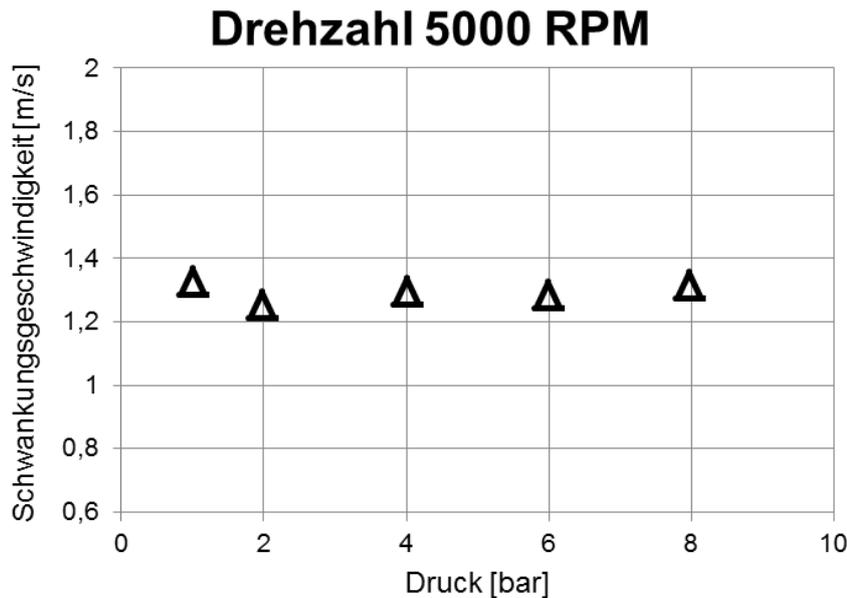


Abb. 6.25 Einfluss des Druckes auf die RMS-Schwankungsgeschwindigkeit bei einer Drehzahl von 5000 RPM und einer Temperatur von 293 K

Integrales Längenmaß – Bestimmungsverfahren-, Drehzahl- und Druckabhängigkeit

Für die Bestimmung des integralen Längenmaßes werden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Ein Verfahren basiert auf einer Ortskorrelation aus Geschwindigkeitsschwankungen und wird im Weiteren als klassisch bezeichnet. Die zweite Methode wurde für die speziellen Bedingungen, z.B. bei der Untersuchung von Kolbenmotoren, entwickelt, wo die Aufnahmezeit für die Bildung der Mittelwerte der Geschwindigkeit zu kurz ist. Das Längenmaß erfolgt aus einer Ortskorrelation der Geschwindigkeiten. Die zweite Methode wird im weiteren Kolbenmotor-Methode genannt. Die beiden Verfahren wurden in Kap. 4.4.1 beschrieben.

Abb. 6.26 zeigt die Abhängigkeit des integralen Längenmaßes von der Drehzahl der Ventilatoren. Auf dem Diagramm sind die Ergebnisse beider angewandten Methode zu sehen. Mit dem klassischen Verfahren erhält man etwas größere Werte. Beide Verfahren liefern jedoch nahezu konstante Werte über den gesamten untersuchten Drehzahlbereich. Die Unabhängigkeit des Längenmaßes von der Drehzahl bzw. turbulenten Intensität wurde schon in zahlreichen Arbeiten beobachtet [Wei08, Bru02, Lei07, Brad11]. Basierend auf seinen Messungen bei atmosphärischen Bedingungen schlussfolgert Leisenheimer [Lei97], dass das Längenmaß nur vom Behälter bzw. der Größe des Behälters abhängig ist.

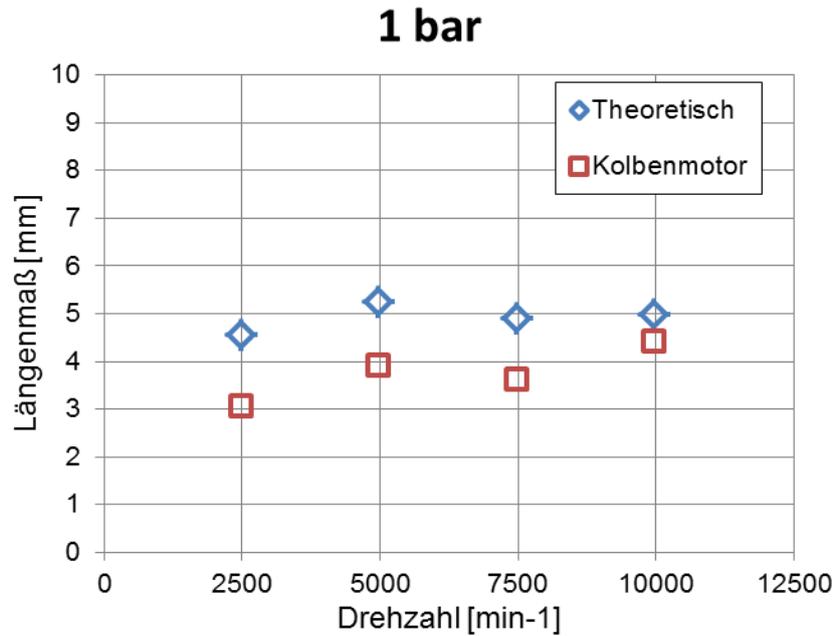


Abb. 6.26 Einfluss der Drehzahl auf das integrale Längenmaß bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 297 K

Der Druckeinfluss auf das integrale Längenmaß ist in **Abb. 6.27** dargestellt. Auch hier sind beim klassischen Verfahren größere Werte das Ergebnis. Unabhängig vom angewandten Verfahren hat das Längenmaß einen nahezu konstanten Wert über den ganzen untersuchten Druckbereich. Es folgt daraus, dass das integrale Längenmaß nicht nur von der Ventilator Drehzahl sondern auch vom Druck unabhängig ist. Als einziger Einflussparameter auf das Längenmaß bleibt nun die

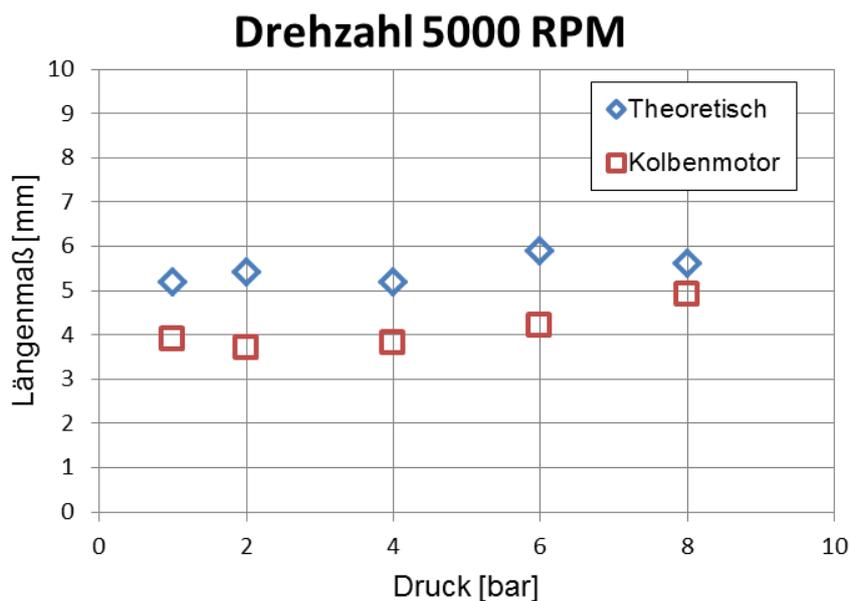


Abb. 6.27 Einfluss des Druckes auf das integrale Längenmaß bei einer Drehzahl von 5000 RPM und einer Temperatur von 297 K

Größe des Behälters. Dadurch erweitert sich die Gültigkeit der Aussage von Leisenheimer auf verschiedene Druckbedingungen.

Für die weitere Analyse wird ein Wert des Längenmaßes von 5 mm benutzt, der nach dem klassischen Verfahren bestimmt wird.

6.3 Turbulente Brenngeschwindigkeit

Für die Untersuchung der turbulenten Flammenfrontausbreitung werden zwei Brennstoff/Luft-Gemische, nämlich Propan/Luft mit einer Luftzahl von 1,4 sowie Wasserstoff/Luft mit einer Luftzahl von 3, verwendet. Die Gemische werden so ausgewählt, dass sie nahezu gleiche ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeiten unter atmosphärischen Bedingungen aufweisen, jedoch ist die Markstein-Zahl positiv bzw. negativ. Dadurch wird ermöglicht, den Einfluss der Markstein-Zahl auf die turbulente Flammenausbreitung, den sogenannten Markstein-Zahl-Effekt, zu untersuchen. Ändert sich der Anfangsdruck, ändert sich die Markstein-Zahl (siehe Kap. 6.1). Die Auswirkungen dieser Änderung auf die turbulente Brenngeschwindigkeit wurden nach Kenntnisstand des Verfassers der vorliegenden Arbeit noch nicht untersucht worden.

Aufgrund dessen werden Versuche für unterschiedliche Drücke, nämlich 1, 2 und 4 bar, durchgeführt. Jede Messung wird mindestens fünf Mal wiederholt und der Mittelwert davon präsentiert. Für die Untersuchung wird das neue Bildverfahren, das in Abschnitt 4.4.2 erläutert wurde, eingesetzt und in einem ersten Schritt zunächst validiert.

6.3.1 Validierung der Messmethode

Als Hauptverfahren für die Bestimmung der turbulenten Brenngeschwindigkeit wird das Bildverfahren, das in Kap 4.4.2 erläutert wurde, eingesetzt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass man gleichzeitig die Geschwindigkeit und die Faltung der Flamme bestimmen kann. Da diese Messmethode bisher noch nicht eingesetzt wurde, musste sie vor der Anwendung validiert werden. Für die Validierung wird ein Druckverfahren angewendet, das sich schon in der Arbeit von Weiß [Wei08] als geeignet für die Messung der Brenngeschwindigkeit erwiesen hat.

Für das Bildverfahren wird der mittlere Radius der Flamme gemäß der Querschnittsfläche bestimmt. Diesbezüglich ist das Verfahren für die Bestimmung des Radius bzw. der Geschwindigkeit nur geeignet, so lange die ganze Flamme erfasst werden kann. Je stärker die Faltung bzw. die Abweichung von der sphärischen Kontur ist, desto früher verlassen einzelne Abschnitte den visuell erfassbaren Bereich. Es zeigt sich, dass die Methode in vielen Fällen auf flächengemittelte Radien bis 20 mm beschränkt ist.

Beim Druckverfahren entspricht der Radius der äquivalenten Kugel aus verbranntem Abgas. Weil der Druckanstieg für kleine Radien nicht ausreichend zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit ist, ist der minimale Radius bei dem die Messmethode verwendet werden kann größer als beim Bildverfahren. Das Verfahren ist praktisch erst ab 30 mm universell einsetzbar. Da die Methoden für die Messung der Geschwindigkeit in unterschiedlichen Bereichen des Radius geeignet sind, ist eine direkte Vergleichbarkeit erschwert und praktisch nur in einem Übergangsbereich möglich.

In **Abb. 6.28** sind die zwei Messverfahren für das Propan/Luft-Gemisch mit der Luftzahl von 1,4 bzw. das Wasserstoff/Luft-Gemisch mit einer Luftzahl von 3 und

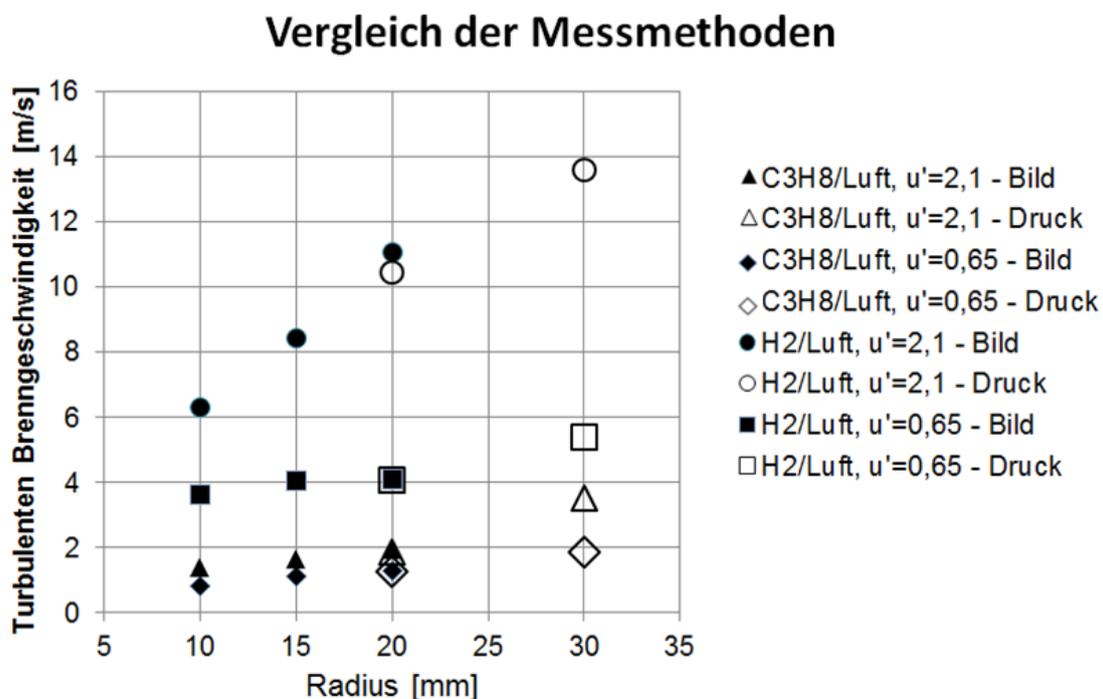


Abb. 6.28 Turbulente Brenngeschwindigkeit über dem Radius – Vergleich zwischen Bild- (leere Symbole) und Druckauswertung (ausgefüllte Symbole) für Propan/Luft-(Luftzahl 1,4) und Wasserstoff/Luft-(Luftzahl 3)Gemische bei einem Anfangsdruck von 1 bar und einer Temperatur von 297 K

unterschiedlichen Turbulenzgraden verglichen worden. Im Diagramm ist die Brenngeschwindigkeit für die Radien 10 mm, 15 mm und 20 mm über das Bildverfahren bestimmt (ausgefüllte Symbole), die Brenngeschwindigkeit bei 20 mm und 30 mm stammt aus dem Drucksignal (leere Symbole). Da das Drucksignal bei dem Radius von 20 mm nicht für alle Fälle auszuwerten ist, bestehen die gemittelten Werte hier teilweise nur aus drei Messungen. Trotzdem stimmen die Messpunkte bei 20 mm sowohl für Propan/Luft- als auch für Wasserstoff/Luft-Gemische gut überein. Gemäß den Überlegungen zur Auffaltung der Flammenfront durch Wechselwirkung mit unterschiedlich großen Turbulenzelementen, wie in Kap. 4.4.2 beschrieben, wird die Steigerung der Geschwindigkeit mit der Vergrößerung des Radius entsprechend fortgesetzt. Der durchgeführte Vergleich der Brenngeschwindigkeiten bestätigt, dass das Bildverfahren zur Messung der turbulenten Brenngeschwindigkeit geeignet ist.

6.3.2 Turbulente Brenngeschwindigkeit, Markstein-Zahl-Effekt bei turbulenter Flammenausbreitung

Die Bestimmung der turbulenten Brenngeschwindigkeit wird für Propan/Luft- und Wasserstoff/Luft-Gemische mit der Luftzahl von 1,4 für Propan bzw. 3 für Wasserstoff durchgeführt, da diese Gemische bei atmosphärischen Bedingungen nahezu gleiche laminare Brenngeschwindigkeiten aufweisen. Der Anfangsdruck und die turbulente Intensität werden unabhängig voneinander variiert, so dass ihr Einfluss auf die Brenngeschwindigkeit separat ausgewertet werden kann. Die Versuche werden bei drei unterschiedlichen Drücken von 1, 2 und 4 bar durchgeführt. Die RMS-Schwankungsgeschwindigkeit wird im Bereich von 0 bis 2,77 m/s variiert. Dies ermöglicht die Untersuchung des Markstein-Zahl-Effekts sowohl für unterschiedliche Gemische als auch für gleiche Gemische bei unterschiedlichen Drücken. Jede Messung wird fünf Mal wiederholt und ihr Mittelwert dargestellt. Der berechnete Standardfehler beträgt weniger als 10 %.

Um eine Analyse der turbulenten Brenngeschwindigkeit durchführen zu können, werden die laminare Brenngeschwindigkeit und die Markstein-Zahl für alle untersuchten Druckbedingungen experimentell bestimmt. Für die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit und der Markstein-Zahl wird das gleiche Verfahren wie bei flüssigen Brennstoffen angewendet. Die Ergebnisse der Messungen unter laminaren Bedingungen der beiden untersuchten Kraftstoff/Luft-Gemische sind in

Tab. 6.3 aufgelistet. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Steigung der gestreckten Geschwindigkeit gegenüber der Streckungsrate führt zu einem Fehler in der ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeit von 5 %. Die Markstein-Zahl weist dabei einen Fehler von $\pm 0,3$ auf.

Da das verwendete Wasserstoff/Luft-Gemisch eine sehr instabile Flammenfront aufweist, beschränkt sich die experimentelle Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit auf atmosphärische Bedingungen. Daher sind die angegebenen Werte in **Tab. 6.3** für 2 und 4 bar numerisch bestimmt [Kit08]. Da der Vergleich der gemessenen und berechneten Geschwindigkeiten bei einem Druck von 1 bar eine gute Übereinstimmung zeigt (gemessen 17 cm/s, berechnet 18 cm/s), wird angenommen, dass die numerisch bestimmten Geschwindigkeiten für 2 und 4 bar realistisch sind. Die Werte der Markstein-Zahl für diese Fälle (2 bar und 4 bar) fehlen ebenso. Es wird jedoch eine Destabilisierung der Flammenfront mit dem Druckanstieg beobachtet. Dementsprechend kann auch ohne Bestimmung der Markstein-Zahl davon ausgegangen werden, dass die Werte mit dem steigenden Druck abnehmen. Die Brenngeschwindigkeit folgt den theoretischen Erwartungen, dass ein Anstieg des Druckes eine Abnahme der Brenngeschwindigkeit verursacht. Um einen Überblick über die Flammenfrontstreckung in den untersuchten Punkten zu erhalten, wird für jede untersuchte Bedingung die Streckungsrate bzw. die Karlovitz-Zahl mittels Gl. (3.71) ermittelt. Die berechneten Werte sind in **Tab 6.4** aufgelistet. Ein genereller Trend ist hier erkennbar: Nimmt entweder Druck oder turbulente Intensität zu, erhöht sich die Karlovitz-Zahl bzw. die Streckung der Flammenfront.

Tab. 6.3 Experimentelle bestimmte laminare Brenngeschwindigkeit und Ma Zahl für beide untersuchten Gemische bei einer Temperatur von 297 K (*numerisch ermittelt)

Propan/Luft $\lambda = 1,4$			
Druck	1 bar	2 bar	4 bar
S_L	0.205	0.18	0.13
Ma	3,2	1,7	0,8
Wasserstoff/Luft $\lambda = 3$			
Druck	1 bar	2 bar	4 bar
S_L	0.17	0.13*	0.09*
Ma	-4,0	-	-

Des Weiteren sind alle Messpunkte im Borghi-Diagramm dargestellt, siehe **Abb. 6.29**. Der berechnete Standardfehler für den Wert von L_t/δ beträgt weniger als 10 %. Da

Tab. 6.4 Karlovitz-Zahl für alle untersuchten Bedingungen bei einer Temperatur von 293 K

Propan/Luft-Gemische ($\lambda = 1,4$)			
$u' \setminus$ Druck	1 bar	2 bar	4 bar
0.65 m/s	0.17	0.15	0.21
1.31 m/s	0.49	0.44	0.61
2.15 m/s	1.03	0.92	1.28
2.77 m/s	1.50	1.35	1.87
Wasserstoff/Luft-Gemische ($\lambda = 3$)			
$u' \setminus$ Druck	1 bar	2 bar	4 bar
0.65 m/s	0.27	0.33	0.54
1.31 m/s	0.77	0.93	1.54
2.15 m/s	1.62	1.96	3.24
2.77 m/s	2.37	2.86	4.73

die Achsen im Borghi-Diagramm jedoch logarithmisch sind, kann das nur vernachlässigbare Fluktuation der untersuchten Punkte verursachen. Die verschiedenen Drücke werden durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Mit steigendem Druck reduziert sich die Flammenfrontdicke und die Punkte verschieben sich im Diagramm nach rechts. Mit der Zunahme der turbulenten Intensität bewegt sich die Position der Symbole nach oben, wobei sich die Symbole nicht ändern. Das heißt, dass die Streckungsrate mit dem Anstieg der turbulenten Intensität auch wächst, was durch die Erhöhung der Karlovitz-Zahl ausgedrückt wird. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass sich für fast alle Fälle die zwei kleineren turbulenten Intensitäten (bezogen auf $u' = 0,65$ m/s und $u' = 1,31$ m/s) im Flamelet-Bereich befinden. Dabei gehören die zwei größeren Intensitäten ($u' = 2,15$ m/s und $u' = 2,77$ m/s) in den Bereich der dicken Flamme.

In **Abb. 6.30** werden die turbulenten Brenngeschwindigkeiten bei einem Druck von 1 bar für beide untersuchten Gemische über den gesamten Bereich der eingesetzten turbulenten Intensität dargestellt. Obwohl die ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit der beiden Gemische nahezu gleich ist, weichen die turbulenten Geschwindigkeiten mit der Zunahme der turbulenten Intensität wesentlich voneinander ab. Dieser Effekt hängt mit dem Unterschied in der Markstein-Zahl zusammen und ist als Markstein-Zahl-Effekt bekannt.

Für beide Gemische entspricht die Abhängigkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit von der RMS-Schwankungsgeschwindigkeit der Theorie. Im Flamelet-Bereich ist die Änderung der turbulenten Brenngeschwindigkeit proportional zur Schwankungsgeschwindigkeit, siehe **Abb. 3.4**. Erhöht sich die turbulente

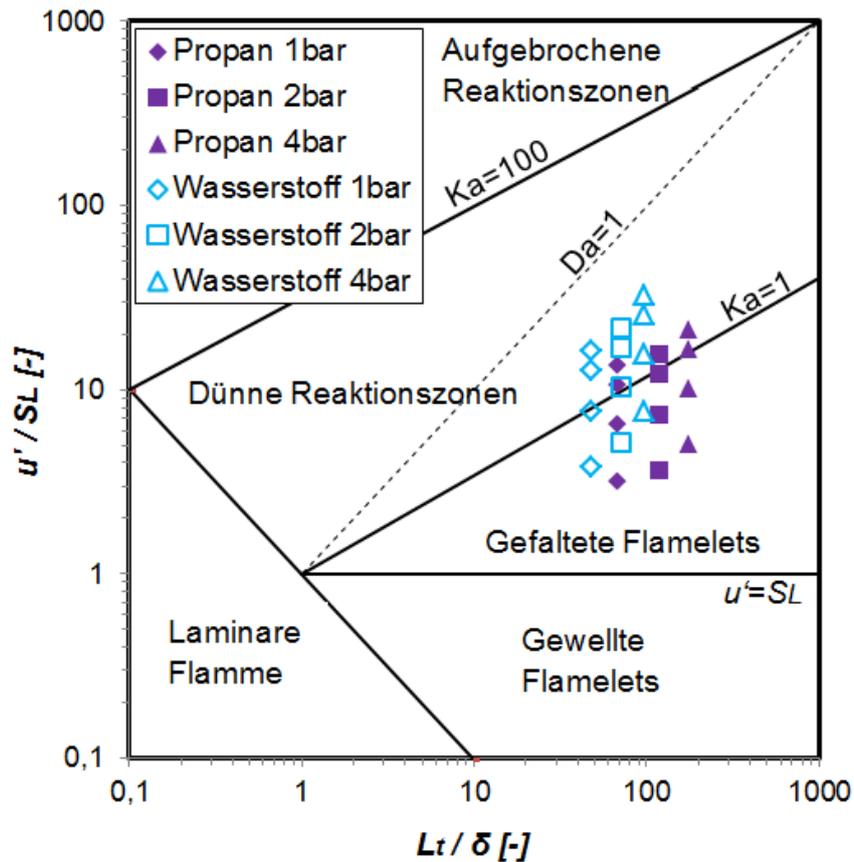


Abb. 6.29 Borghi-Diagramm mit von Peters definiertem Regime; alle untersuchten Bedingungen sind im Diagramm dargestellt; Drücke sind mit verschiedenen Symbolen bezeichnet; die Erhöhung der turbulenten Intensität verschiebt die Position der Symbole nach oben

Intensität weiter, kommt die Flamme in den Bereich der verdickten Flamme. In diesem Bereich hat die Abhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von der Schwankungsgeschwindigkeit die Form einer Wurzelfunktion, siehe Gl. (3.30). Ein Übergang zwischen den zwei Bereichen ist auf dem Diagramm zu erkennen.

Die turbulente Brenngeschwindigkeit vergrößert sich mit der Schwankungsgeschwindigkeit für beide untersuchten Gemische. Da die Markstein-Zahl für das Wasserstoff/Luft-Gemisch negativ ist, verursacht die positive Flammenstreckung eine Erhöhung der lokalen Brenngeschwindigkeit. Nimmt die turbulente Intensität zu, erhöht sich auch die Streckungsrate, siehe **Tab 6.4**. Dadurch vergrößert sich die lokale Geschwindigkeit der Flamme bzw. der Markstein-Zahl-Effekt. Dieser Effekt ist jedoch nicht unbegrenzt. In [Wei08] wurde beobachtet, dass sich der Markstein-Zahl-Effekt für höhere turbulente Intensitäten reduziert. Des Weiteren sieht man, dass das Maximum der Geschwindigkeit für das Wasserstoff/Luft-Gemisch in die Richtung der höheren turbulenten Intensitäten geschoben wird. Ähnliches Verhalten wurde schon

in der Literatur [Karp80, Abd84] für Gemische mit verschiedenen Markstein-Zahlen beobachtet.

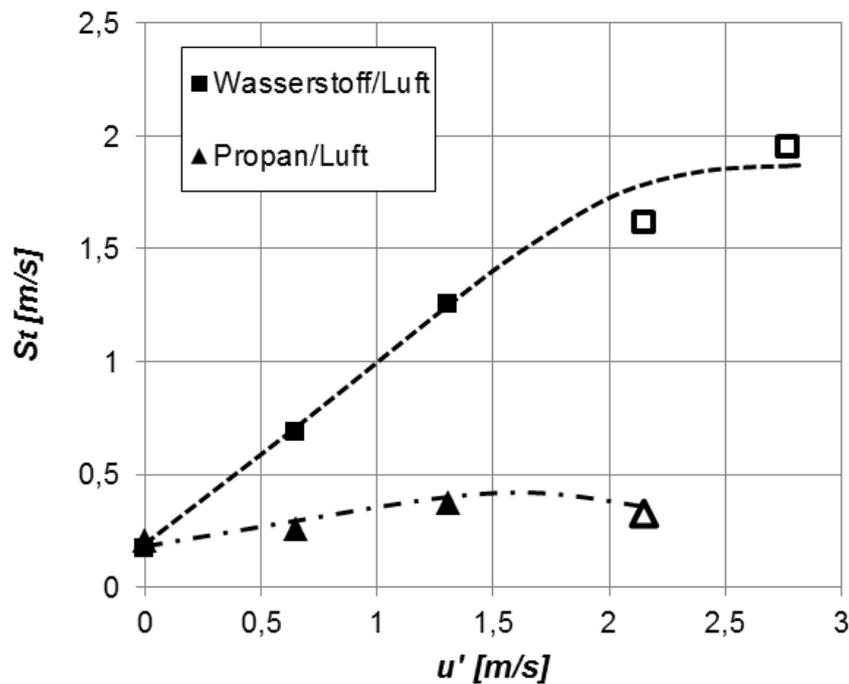


Abb. 6.30 Abhängigkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit von turbulenter Intensität für Propan/Luft-(Luftzahl 1,4) und Wasserstoff/Luft-(Luftzahl 3) Gemische bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 297 K (volle Symbole – Flamelets Bereich, offene Symbole – Bereich der verdickten Flamme)

Da für das Propan/Luft-Gemisch die Markstein-Zahl positiv ist, führt die positive Flammenstreckung zu einer Verringerung der lokalen Brenngeschwindigkeit. Diese Verringerung wird jedoch durch die turbulenzbedingte Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit (Vergrößerung der Flammenoberfläche) überkompensiert. Steigt die turbulente Intensität weiter, kommt es zum lokalen Verlöschen der Flamme wegen der hohen Flammenstreckung. Dies verursacht eine Reduzierung der gesamten Brenngeschwindigkeit. Es ist interessant zu erwähnen, dass die turbulente Brenngeschwindigkeit für das Propan/Luft-Gemisch bei einer Drehzahl von 10000 RPM ($u' = 2.77$) nicht messbar ist, da die Flamme sofort nach der Zündung erlischt. Der Flammenkern, der sich nach der Zündung bildet, interagiert nur mit kleinsten turbulenten Strukturen, wobei die größeren Strukturen die ganze Flamme hin und her schieben. Da die Streckung in kleinsten Strukturen am stärksten ist, muss die Flamme in dieser Entwicklungsphase eine starke Flammenstreckung überwinden, um die Entstehung einer freien Flammenausbreitung zu ermöglichen

[Bra09]. Da für das Propan/Luft-Gemisch die Markstein-Zahl positiv ist, führt die positive Flammenstreckung zu einer Abnahme der Brenngeschwindigkeit bzw. zum Verlöschen der Flamme, wenn die turbulente Intensität ausreichend stark ist.

6.3.3 Druckeinfluss auf den Markstein-Zahl-Effekt bei turbulenter Flammenausbreitung

Im vorherigen Kapitel wurde veranschaulicht, wie die Markstein-Zahl die turbulente Brenngeschwindigkeit beeinflusst. Dafür sind zwei verschiedene Brennstoffe bzw. deren Gemische, nämlich Propan/Luft und Wasserstoff/Luft angewendet worden, die verschiedene Markstein-Zahlen aufweisen. Aus **Tab 6.3** ist ersichtlich, dass die Markstein-Zahl nicht nur von einem zum anderen Gemisch variiert, sondern auch für dasselbe Gemisch, wenn sich die thermodynamischen Bedingungen, wie z. B. der Druck, ändern. Die Frage hier ist, wie sich diese durch den Druck verursachte Änderung der Markstein-Zahl für dasselbe Gemisch auf die turbulente Brenngeschwindigkeit auswirkt.

Die turbulenten Brenngeschwindigkeiten für die Propan/Luft- und Wasserstoff/Luft-Gemische sind bei einem Druck von 1, 2 und 4 bar experimentell bestimmt worden. Die Druckabhängigkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit ist in **Abb. 6.31** und **Abb. 6.32** dargestellt. In beiden Abbildungen sind sowohl die auf die laminare Brenngeschwindigkeit normierten (links) als auch die absoluten Werte der Brenngeschwindigkeit (rechts) dargestellt. Für die Normierung wurde, wie zuvor, die laminare Brenngeschwindigkeit verwendet. Wie schon früher erläutert, befinden sich die turbulenten Flammen für $u' = 0,67$ m/s und $u' = 1,31$ m/s bei fast allen untersuchten Drücken im Flamelet-Bereich. Steigt die Schwankungsgeschwindigkeit weiter ($u' = 2,15$ m/s und $u' = 2,77$ m/s), verschiebt sich die Verbrennung ins Regime der verdickten Flamme.

Alle experimentellen Ergebnisse zeigen den theoretisch erwarteten Zusammenhang zwischen der Brenngeschwindigkeit und der Schwankungsgeschwindigkeit, der schon für den atmosphärischen Druck beobachtet wurde. Neben diesem Verhalten ist auch für beide Gemische ein genereller Trend erkennbar: Die Druckerhöhung führt zu einer Steigerung der turbulenten Brenngeschwindigkeit. Dieser Trend wird sowohl für normierte als auch für absolute Werte der Brenngeschwindigkeit beobachtet. Da sich die untersuchten Messreihen in zwei verschiedenen turbulenten

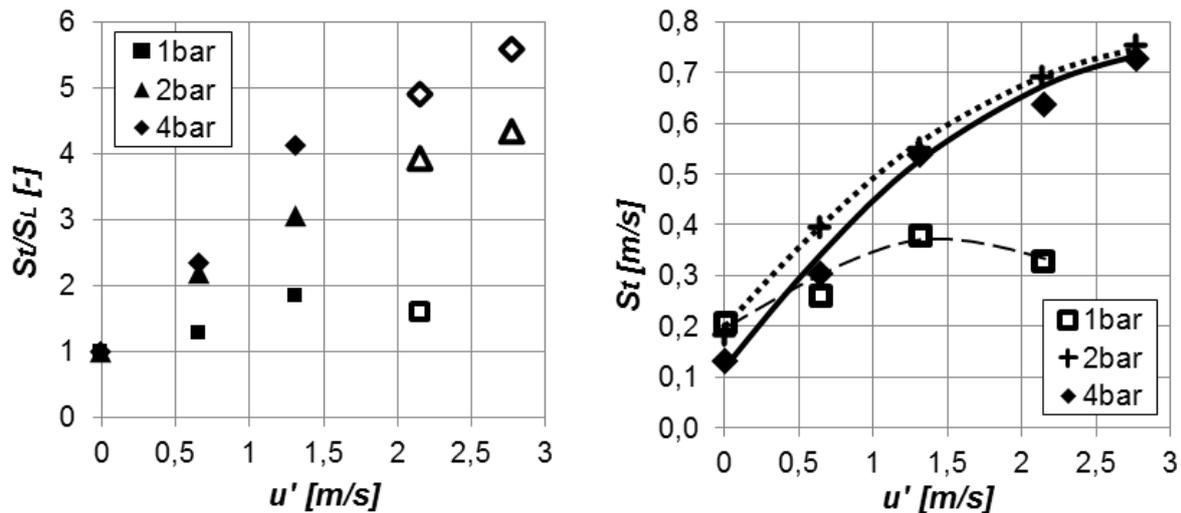


Abb. 6.31 Abhängigkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit von der turbulenten Intensität und dem Druck bei einer Temperatur von 293 K für das Propan/Luft-Gemisch (Luftzahl 1,4); normierte Werte links, absolute Werte rechts (in Abb. links: volle Symbole – Flamelets-Bereich, offene Symbole – Bereich der dicke Flamme)

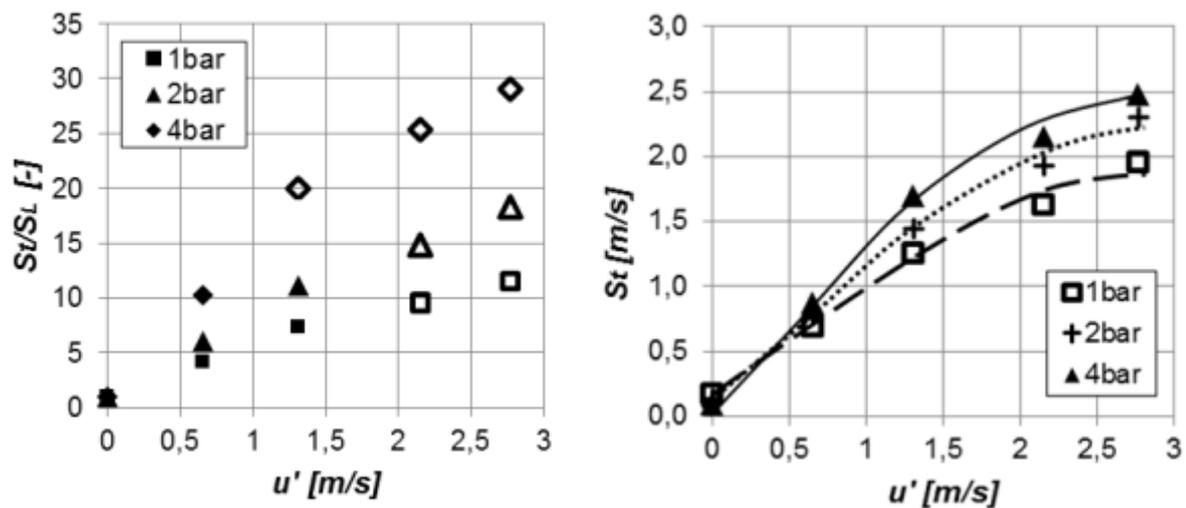


Abb. 6.32 Abhängigkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit von der turbulenten Intensität und dem Druck bei einer Temperatur von 297 K für das Wasserstoff/Luft-Gemisch (Luftzahl 3): normierte Werte links, absolute Werte rechts (in Abb. links: volle Symbole – Flamelets-Bereich, offene Symbole – Bereich der dicke Flamme)

Bereichen des Borghi-Diagramms befinden, wird das beobachtete Verhalten für jeden Bereich getrennt analysiert.

Im Flamelets-Bereich ist die turbulente Brenngeschwindigkeit nach der Gl. (3.27) proportional zur Summe der laminaren Brenngeschwindigkeit und der Schwankungsgeschwindigkeit. Die Schwankungsgeschwindigkeit ist, wie oben

erwähnt, unabhängig vom Druck. Die laminare Geschwindigkeit reduziert sich mit der Drucksteigerung, siehe **Tab 6.3**. Dementsprechend erwartet man die umgekehrte Abhängigkeit der Flamme von der Druckerhöhung anders als es beobachtet wird. Das Verhalten lässt sich jedoch mit Hilfe der Druckabhängigkeit der Markstein-Zahl erklären.

Betrachtet werden zwei Gemische mit unterschiedlichen ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeiten und Markstein-Zahlen, siehe **Abb. 6.33**. Für eine vereinfachte Erklärung nehmen wir hier an, dass das Gemisch mit der höheren ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeit, nachstehend das Gemisch „A“ genannt, eine positive Markstein-Zahl aufweist. Dabei weist das andere, nachstehend als Gemisch „B“ bezeichnet, eine kleinere ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit als Gemisch „A“ auf, dafür aber einen negativen Wert der Ma-Zahl. Erhöht sich die positive Streckung und dementsprechend die Ka-Zahl, verkleinert sich die laminare Brenngeschwindigkeit des Gemisches „A“ und vergrößert sich die des Gemisches „B“. Für einen bestimmten Wert der Streckung/Ka-Zahl sind die Geschwindigkeiten der Gemische „A“ und „B“ gleich groß. Vergrößert sich die Streckungsrate/Ka-Zahl weiter, wird die Brenngeschwindigkeit des Gemisches „B“ größer als die von Gemisch „A“. Dieser Effekt kann auch dann entstehen, wenn die Werte der Markstein-Zahl nicht unbedingt positiv und negativ sind. Es ist ausreichend, wenn der Wert der Markstein-Zahl vom Gemisch „A“ größer als der vom Gemisch „B“ ist. Im Fall einer turbulenten Verbrennung ist dieses Verhalten lokal in der Flamme analog zu beobachten, wobei sich die Streckung als Folge einer steigenden turbulenten Intensität bzw. der Erhöhung der Schwankungsgeschwindigkeit vergrößert. Ein solches Verhalten wurde bisher nur für unterschiedliche Gemische in der Literatur berichtet. Interessant ist jedoch hier zu sehen, dass der Effekt auch bei einem gleichen Gemisch vorkommen kann, wenn sich die Verbrennungsbedingungen wie bzw. der Druck ändern. In **Abb. 6.31** und **Abb. 6.32** ist dieser Effekt klar für alle beobachteten Fälle illustriert, wenn man die turbulente Brenngeschwindigkeit relativ zur laminaren Brenngeschwindigkeit betrachtet. Der Markstein-Zahl-Effekt führt für fast alle untersuchten Fälle ebenso zu einer absoluten Erhöhung der turbulenten Brenngeschwindigkeit. Der einzige Ausnahme ist das Propan/Luft-Gemisch für 4 bar, wo die turbulente Brenngeschwindigkeit zwar den Wert der Geschwindigkeit für 2 bar nicht überschreitet, jedoch erreicht. Der Reduzierung der Markstein-Zahl ist in diesem Fall

nicht groß genug, um die durch die Druckerhöhung verursachte Reduzierung der laminaren Brenngeschwindigkeit vollständig zu kompensieren.

Hieraus folgt, dass die Gl. (3.27) nur bei konstantem Druck einsetzbar ist, jedoch nicht, wenn der Druck variiert. Für eine allgemeine Anwendung muss ein weiterer Parameter, der proportional zum Druck ist, eingeführt werden.

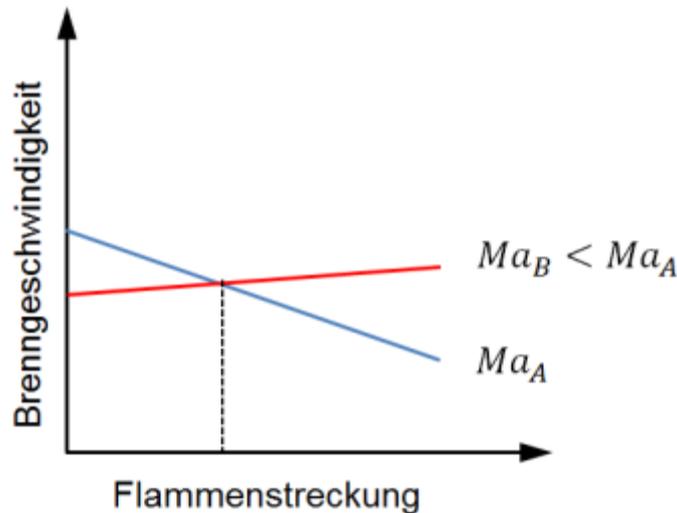


Abb. 6.33 Markstein-Zahl-Effekt bei laminarer Flammenausbreitung

Im Bereich der verdickten Flamme ist die turbulente Brenngeschwindigkeit gemäß Gl. (3.30) proportional zu $Re_t^{0.5}$. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die turbulenten Kenngrößen u' und L_t unabhängig vom Druck sind. In der vorliegenden Arbeit hängt daher die Änderung von Re_t mit dem Druck nur mit der Druckabhängigkeit der kinematischen Viskosität zusammen. Da die kinematische Viskosität umgekehrt proportional vom Druck ($\nu \sim 1/p$) ist, folgt, dass sich mit einer Verdoppelung des Druckes auch Re_t verdoppelt. Basierend auf der Wurzelabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von Re_t , soll die normierte turbulente Brenngeschwindigkeit mit der Druckverdoppelung um einen Faktor $\sqrt{2}$ erhöht werden. Zum Vergleich sind die Verhältnisse der normierten turbulenten Brenngeschwindigkeiten bei höheren turbulenten Intensitäten (im Bereich der dicken Flamme) in **Tab 6.5** dargestellt. Die Verhältnisse sind nach folgendem Ausdruck berechnet:

$$S_{tn2/1} = \frac{S_{T2}/S_{L2}}{S_{T1}/S_{L1}} \quad (6.5)$$

Dabei bezeichnen die Indizes 1 und 2 den Anfangsdruck in Bar dar. Für das Propan/Luft- Gemisch und $u' = 2,15$ m/s ist das ermittelte Verhältnis der normierten Brenngeschwindigkeiten zwischen 1 und 2 bar wesentlich größer als die für andere Bedingungen berechneten Werte. Analysiert man nun die Abhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von u' unter Umgebungsdruckbedingungen, sieht man, dass sich die turbulente Brenngeschwindigkeit mit u' bis zu einem Wert von ungefähr 1,3 m/s erhöht (siehe **Abb. 6.21**), womit die maximale Brenngeschwindigkeit erreicht ist. Eine weitere Erhöhung der Schwankungsgeschwindigkeit führt zu einer Abnahme der Brenngeschwindigkeit. Diese Senkung der Brenngeschwindigkeit ist die Folge der lokalen Löscheffekte. Daher stellt das berechnete Verhältnis $S_{tn2/1} = 2,47$ viel mehr eine Konsequenz der Flammenlöschung als ein echtes Verhalten der Flamme dar. Demzufolge wird dieser Wert nicht weiter für die Analyse berücksichtigt. Alle anderen Werte liegen nah an dem Wert $\sqrt{2}$, der aus den theoretischen Überlegungen hervorging. Man sieht aber auch, dass die berechneten Verhältnisse für das Propan/Luft-Gemisch unter dem theoretischen Wert liegen. Im Fall des Wasserstoff/Luft-Gemisches ist die Situation umgekehrt. Demnach scheint es, dass die Markstein-Zahl auch im Bereich der dicken Flamme, zumindest in einem Übergangsbereich, ebenso eine Wirkung auf die Brenngeschwindigkeit hat.

Theoretisch ist die höchste Streckung, der eine Flammenfront ausgesetzt werden kann, mit $Ka = 1$ definiert. Für größere Werte von Ka dringen kleinste turbulente Strukturen, die höchste Streckungen verursachen, in die Vorwärmzone der Flamme ein und die Streckung nimmt dementsprechend ab [Pet00]. Daher definiert $Ka = 1$ eine Grenze zwischen zwei Regimen. Von allen untersuchten Fällen erlischt nur das Propan/Luft-Gemisch bei einem Druck von 1 bar ungefähr bei $Ka = 1$. Das ist die Flamme mit der höchsten positiven Markstein-Zahl. Die Flamme des Gemisches kann nicht die höchste Streckung überwinden und in den Bereich der verdickten

Tab. 6.5 Die Verhältnisse der normierten turbulenten Brenngeschwindigkeiten bei höheren turbulenten Intensitäten bei einer Temperatur von 297 K

u'	Propan/Luft-Gemisch		Wasserstoff/Luft-Gemisch	
	$S_{tn2/1}$	$S_{tn4/2}$	$S_{tn2/1}$	$S_{tn4/2}$
2,15	2,47	1,25	1,55	1,71
2,77	-	1,29	1,59	1,59

Flamme eindringen. Für alle anderen untersuchten Gemische bzw. Bedingungen waren die Markstein-Zahlen kleiner und die Flamme erlosch nicht bei diesen maximalen Streckungsbedingungen. Daher scheint die Existenz einer turbulenten Flamme im Bereich der verdickten Flamme von der Markstein-Zahl abhängig zu sein.

6.3.4 Einfluss der Markstein-Zahl auf die lokale laminare Brenngeschwindigkeit der Flamelets

Eine weitere Möglichkeit, den Einfluss der Markstein-Zahl auf die turbulente Flammenfrontausbreitung zu untersuchen, bietet sich durch die Erfassung der Oberfläche der Flammenfront. Nach der Theorie ist die Brenngeschwindigkeit im Flamelets-Bereich direkt proportional zur turbulenten Flammenoberfläche, mit einem Proportionalitätsfaktor von eins, siehe Kap. 3.1.3. Der Markstein-Zahl-Effekt manifestiert sich durch eine Abweichung von dieser Beziehung bzw. eine Änderung des Proportionalitätsfaktors.

Für diese Analyse muss die 3D-Vergrößerung der turbulenten Flammenoberfläche bekannt sein. Die angewandte Lasermessmethode erlaubt jedoch nur die Bestimmung einer 2D-Flammenfaltung. Wie sich die 2D-Faltung auf die 3D-Faltung skalieren lässt, wurde in Kap. 4.4.3 beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Skalierung der Ausdruck (4.16) verwendet. Für die Bestimmung des für die Skalierung notwendigen Exponenten werden zwei zusätzliche Gemische verwendet. Die Gemische Propan/Luft $\lambda=0,7$ und Wasserstoff/Luft $\lambda=0,25$ eignen sich durch ihre betragsmäßig kleinen aber gegensätzlichen Markstein-Zahlen für die Untersuchung des Sachverhalts bzw. die Bestimmung des Exponenten. Zu diesem Zweck ist in **Abb. 6.34** die normierte turbulente Brenngeschwindigkeit über der turbulenten Oberflächenvergrößerung der beiden Gemische eingetragen. Gemäß der für den Flamelet-Bereich gültigen Beziehung, siehe Gl. (3.25), wird die Proportionalität zwischen $\frac{S_T}{S_L}$ und $\frac{A_T}{A_L}$ eins angenommen und in Form einer Diagonale im Diagramm dargestellt. Ohne den Einfluss der Markstein-Zahl sollten dementsprechend die Verläufe der turbulenten Brenngeschwindigkeit auf der Diagonale liegen. Liegt eine positive Markstein-Zahl der Mischung vor, so führt der Markstein-Zahl-Effekt zu einer Verkleinerung der Brenngeschwindigkeit auf Grund der Streckung. Die Brenngeschwindigkeit ist kleiner als es für die entsprechende turbulente Oberfläche zu erwarten wäre. Im Gegensatz dazu soll nach der Theorie die turbulente

Brenngeschwindigkeit bei negativer Markstein-Zahl größer sein als erwartet. Diese Gegebenheit wird nun angewandt, um die Skalierung von 2D auf 3D zu ermitteln. Der Exponent wird dabei so abgestimmt, dass die Diagonale sinnvoll zwischen den Messreihen liegt. Der Exponent müsste sich in den Grenzen zwischen 1,3 und 1,8 befinden, da sonst alle Messpunkte oberhalb bzw. unter der Diagonale lägen. Aus dem Grundgedanken, dass das Verhältnis der Abstände zwischen Messpunkten und Diagonale umgekehrt proportional dem Verhältnis der zugehörigen Markstein-Zahlen sein soll, lässt sich ein Wert des Exponenten von ca. 1,65 bestimmen. Da der Exponent nur aus zwei Daten-Sets ermittelt ist, wurde überprüft, wie empfindlich die Ergebnisse auf den eingesetzten Exponenten reagieren. Für etwas kleinere bzw. größere Werte der Exponenten zeigt sich kein bedeutender Einfluss auf die Ergebnisse. Demnach wird für die Analyse der Messergebnisse der folgende Ausdruck für die Skalierung verwendet:

$$\frac{A_T}{A_L} = \left(\frac{l_T}{l_L} \right)^{1,65} \quad (6.6)$$

Die Gl. (6.6) wird ebenso für die in **Abb. 6.34** präsentierten Daten verwendet.

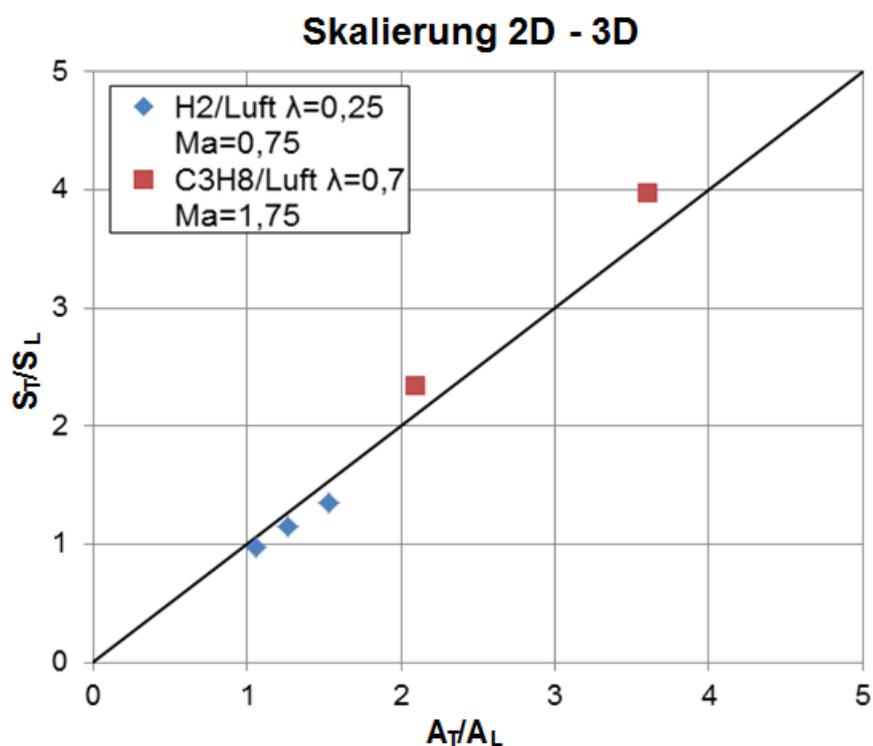


Abb. 6.34 Ermittlung der Skalierung der 2D- auf 3D-Faltung

Wendet man nun die Beziehung (6.6) auf die Messreihe von Wasserstoff/Luft $\lambda = 3$ und Propan/Luft $\lambda = 1,4$ an, erhält man die in **Abb. 6.35** dargestellten Verläufe. Alle gemessenen Verläufe folgen den theoretischen Erwartungen, indem die durch den Markstein-Zahl-Effekt bedingte Abweichung von Diagonale bzw. von Gl. (3.25) zu sehen ist. Aufgrund der negativen Werte der Markstein-Zahl für das Wasserstoff/Luft-Gemisch liegen die Messpunkte oberhalb der Diagonale. Die Annahme, dass für das Wasserstoff/Luft Gemisch die Markstein-Zahl mit steigendem Druck abnimmt, wird durch den in **Abb. 6.35** gezeigten Verlauf weiter unterstützt, indem sich die Messwerte für 2 bar und 4 bar von der Diagonale noch weiter entfernen.

Im Gegensatz dazu liegen die Punkte des Propan/Luft-Gemisches unter der Linie. Da in diesem Fall die Brenngeschwindigkeit der Flamelets aufgrund der positiven Streckung lokal kleiner wird (Ma positiv), ist die Oberfläche der Flamme überproportional zur Brenngeschwindigkeit erhöht. Die Verringerung der Markstein-Zahl mit dem Druck zeigt sich hier ebenso, indem sich die Verläufe mit steigendem Druck der Diagonale annähern.

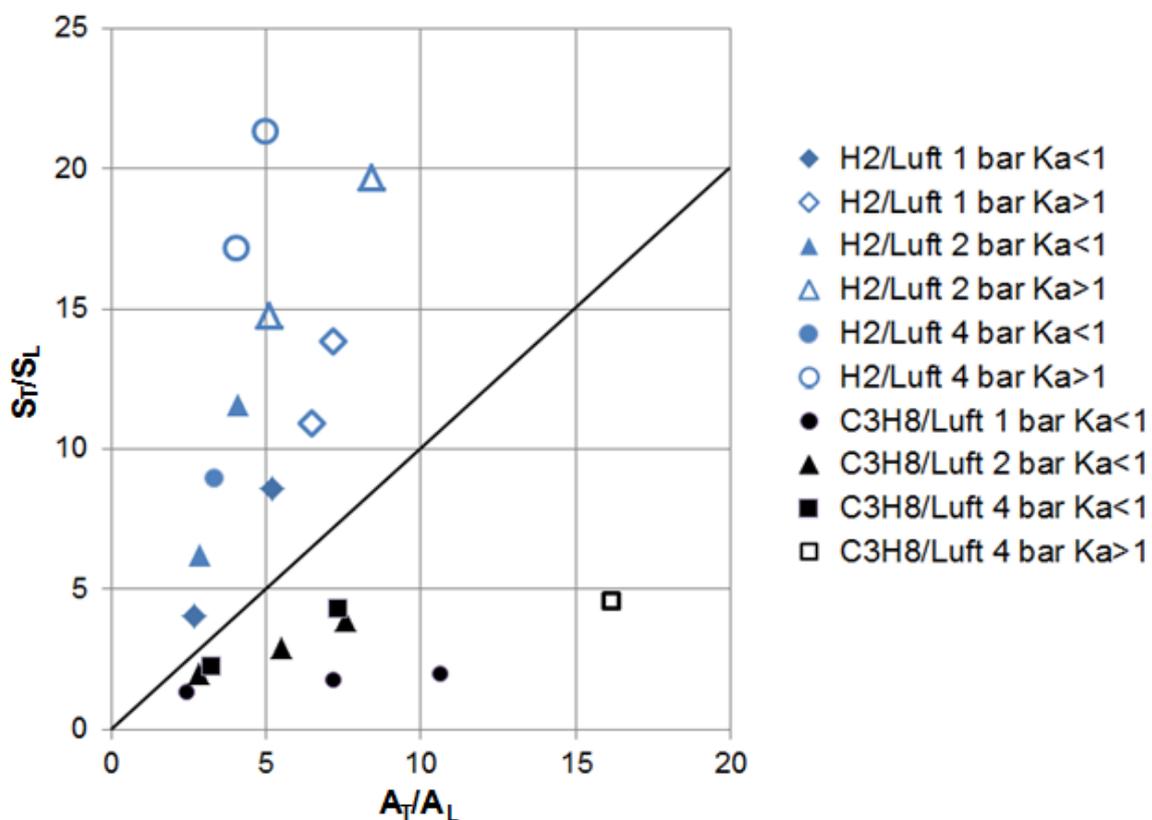


Abb. 6.35 Normierte turbulente Brenngeschwindigkeit über der normierten turbulenten Oberfläche bei einer Temperatur von 297 K

Im Diagramm sind auch Punkte dargestellt, die nach der Definition über die Karlovitz-Zahl nicht mehr in den Flamelet-Bereich gehören. Im Fall des Propan/Luft-Gemisches ändert sich der Proportionalitätsfaktor zwischen $\frac{S_T}{S_L}$ und $\frac{A_T}{A_L}$ signifikant. Es ist deshalb zu vermuten, dass sich die Flamme in der Tat nicht mehr im Flamelet-Bereich befindet. Im Gegensatz dazu folgen im Fall des Wasserstoff/Luft-Gemisches die Punkte bei $Ka > 1$ den aus dem Flamelet-Bereich gegebenen Trend. Demnach scheint es, dass die Übergangsgrenze vom Flamelet-Bereich in den Bereich der dicken Flamme, wie schon oben erwähnt, von der Markstein-Zahl beeinflusst wird.

Allgemein wird die Bestimmung der Oberfläche für zunehmende Schwankungsgeschwindigkeiten schwieriger, weil die Flamme ihren sphärischen Charakter verliert. Die Auflösung der kleinsten Strukturen ist weniger durch die Auflösung der Kamera bedingt als durch die Dicke der Laserebene. Die gezeigten Verläufe der Oberfläche sind für die jeweiligen Messreihen sinnvoll und geben damit den qualitativen Einfluss der Markstein-Zahl wieder. Daraus folgt, dass der Exponent für die Skalierung von 2D nach 3D einen realistischen Wert hat.

6.3.5 Effizienzparameter zur Quantifizierung des Markstein-Zahl-Effektes auf die lokale laminare Brenngeschwindigkeit der Flamelets

Der Einfluss der Turbulenz auf den Markstein-Zahl-Effekt wurde im Kap. 3.2 beschrieben. Durch die starke Instationarität der Flammenstreckung werden infolge hoher Turbulenz die Auswirkungen der selektiven Diffusion ähnlich dem zweiten Stokes'schen Problem, abgeschwächt. Da man die Informationen über die turbulente Brenngeschwindigkeit ebenso wie die Größe der Flammenoberfläche hat, lässt sich aus der Beziehung (3.73) die mittlere laminare Brenngeschwindigkeit der Flamelets bestimmen. Dies ermöglicht einen weiteren Vergleich zwischen der sogenannten effektiven Markstein-Zahl, die tatsächlich auf die Flamme wirkt und der Markstein-Zahl, die bei der laminaren Flammenausbreitung ermittelt wird. Daraus folgt ein Wirkungsgrad der Markstein-Zahl, der sogenannte Effizienzparameter, siehe Gl. (3.74). Der Effizienzparameter ist für moderate Streckungsänderungen sowie im laminaren Fall gleich eins. Für eine stark instationäre Flammenstreckung wird eine Abnahme des Markstein-Zahl-Effekts bzw. des Effizienzparameters erwartet.

In dieser Arbeit beschränkt sich die Berechnung des Effizienzparameters für das Wasserstoff/Luft-Gemisch auf atmosphärische Bedingungen, da für die überatmosphärischen Drücke die Werte der Markstein-Zahl nicht bekannt sind, siehe **Tab 6.3**. Als Folge dessen wird hier für die Analyse des Verhaltens der untersuchten Flammen kein Effizienzparameter, sondern die effektive Markstein-Zahl in Betracht gezogen. Der Vorteil davon ist die Möglichkeit, für jedes untersuchte Gemisch die Änderung der Markstein-Zahl zu berücksichtigen ohne die „laminare“ Markstein-Zahl zu wissen. Die effektive Markstein-Zahl lässt sich als das Produkt aus dem Effizienzparameter und der Markstein-Zahl interpretieren.

Trägt man die effektive Markstein-Zahl über der Karlovitz-Zahl auf, zeigt sich für Wasserstoff/Luft- und Propan/Luft-Gemische eine ähnliche Minderung des Betrags der Markstein-Zahl, siehe **Abb. 6.36**. Bei Propan/Luft Gemisch bei 4 bar kommt es, im Gegensatz zu anderen Flammen, zur einer initialen Erhöhung der effektiven Markstein-Zahl. Erhöht sich die turbulente Intensität weiter, reduziert sich die effektive Markstein-Zahl wie bei allen anderen Flammen. Ähnliches Verhalten wird in der Arbeit von Im [Im00] beobachtet, siehe **Abb. 2.12**. In der Arbeit wird die Überlappung der induzierten Frequenz und der Eigenfrequenz der Flamme als ein möglicher Grund dafür gegeben. Dieses Verhalten kann man auch in der Arbeit von Weiß [Wei08] bei manchen Gemischen erkennen, siehe **Abb. 3.10**.

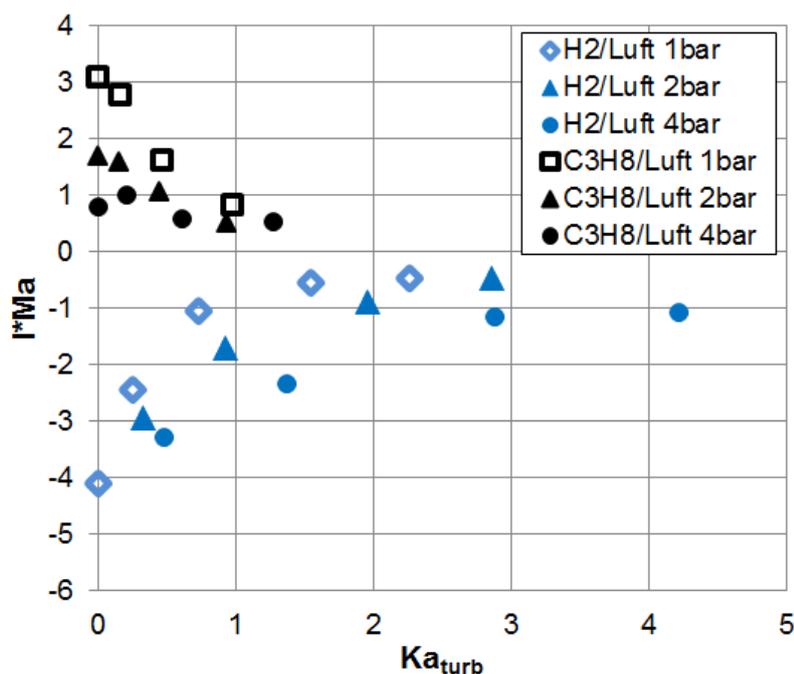


Abb. 6.36 Effektive Markstein-Zahl für Wasserstoff/Luft-(Luftzahl 3) und Propan/Luft-(Luftzahl 1,4) Gemische für alle untersuchten Drücke und einer Temperatur von 297 K

Der Turbulenzeinfluss auf den Markstein-Zahl-Effekt lässt sich durch den Frequenzeinfluss der instationären Streckung erklären. Die Karlovitz-Zahl dient in diesem Kontext als Zeitmaß für die Frequenz der Streckung. Der Stokes-Parameter stellt ein Verhältnis zwischen einer durch die Streckung charakterisierten Frequenz, bezogen auf eine Vergleichsgröße, dar. Als Vergleichsgröße dient die im laminaren Fall messbare Karlovitz-Zahl, bei der die Flamme erlischt Ka_{quench} . Auf diese Weise wird mit dem Stokes-Parameter, wie in Arbeit von Weiß [Wei08] erklärt, der Einfluss der instationären Strömung der Turbulenz auf das Verlöschen der Flamme beschrieben und nicht direkt auf den Markstein-Zahl-Effekt. Dies ist möglich, weil diese Effekte in Zusammenhang miteinander stehen. Da hier eine durch turbulente Streckung bedingte positive Karlovitz-Zahl vorliegt, ist Ka_{quench} nach Gl. (2.29) theoretisch nur für positive Markstein-Zahlen definiert. Vermutlich sind aus diesem Grund die negativen Werte der Markstein-Zahl bei der Bestimmung der Korrelationen zwischen Effizienzparameter und Stokes-Parameter von Weiß nicht berücksichtigt worden. Eine Flamme, die sich in turbulentem Feld ausbreitet, ist zwar in Summe positiv gestreckt, kann jedoch lokal einer positiven oder negativen Streckung ausgesetzt werden. Desweiteren reagiert eine Flamme bzw. deren Brenngeschwindigkeit auf Streckung auf gleiche Weise, unabhängig davon, ob die Streckung positiv oder negativ ist, siehe Kap. 2.1.5. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen kann man - analog den Gemischen mit positiver Ma-Zahl - nun für die Gemische mit negativer Markstein-Zahl ebenso aus der Gl. (2.36) einen Ka_{quench} bestimmen bzw. diesen als eine Vergleichsgröße benutzen. Da es sich jedoch um einen negativen Wert handelt, wird nur der Betrag von Ka_{quench} bzw. dessen absoluter Wert angewendet. So bekommt man aus der Beziehung (3.76) den folgenden Ausdruck für den turbulenten Stokes-Parameter, der unabhängig vom Vorzeichen der Markstein-Zahl einsetzbar ist:

$$\eta_{turb} \approx \sqrt{\pi Ka_{turb} |Ma|}. \quad (6.7)$$

In **Abb. 6.37** sind die berechneten Effizienzparameter I gegenüber η_{turb} in einem doppelt-logarithmischen Diagramm aufgetragen. Im Diagramm sind die Ergebnisse für die H₂/Luft-Gemische bei 2 bar und 4 bar nicht dargestellt, da, wie schon erwähnt, die Markstein-Zahl für diese Randbedingungen nicht vorhanden ist. Alle Werte liegen gut auf einer Geraden, was zeigt, dass der Mechanismus sowohl bei positiver als auch bei negativer Markstein-Zahl - trotz gegensätzlicher Antwort auf die

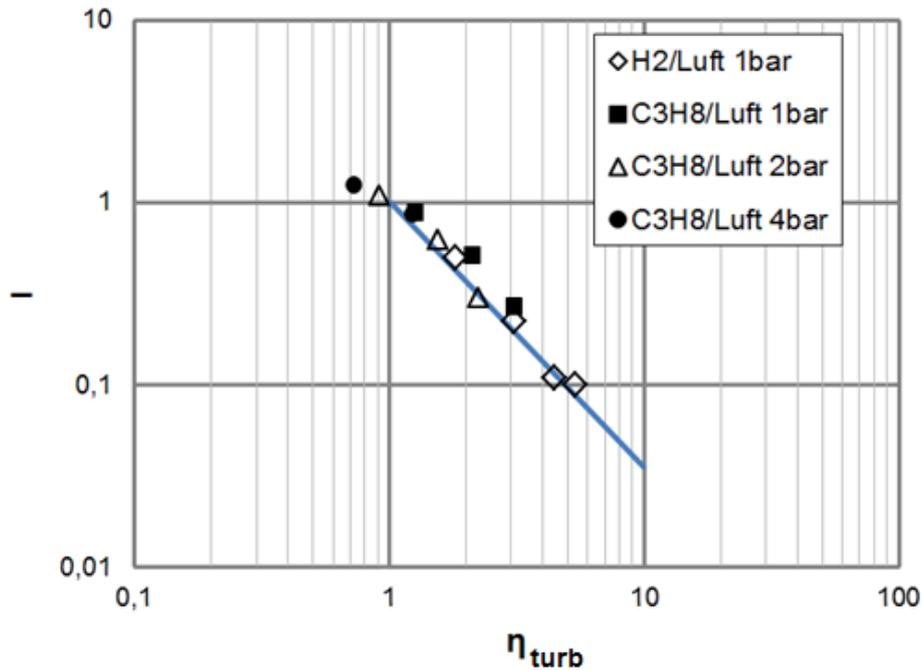


Abb. 6.37 Abhängigkeit der Effizienzparameter vom turbulenten Stokes-Parameter für Wasserstoff/Luft-(Luftzahl 3) und Propan/Luft-(Luftzahl 1,4)Gemische bei einer Temperatur 297 K

Streckung - grundsätzlich identisch ist. Dies ist auch in Übereinstimmung mit Beobachtungen in [Im00], wo die laminaren Flammen mit unterschiedlichen Markstein-Zahlen ein ähnliches Ansprechverhalten auf die Anregungen in Form periodischer Oszillation gezeigt haben, siehe Kap 2.2. Die Verwendung der Beziehung (6.7) mit dem Betrag der Markstein-Zahl ist damit gerechtfertigt. Die Markstein-Zahl kennzeichnet im Grunde genommen die Diffusionsprozesse in der Flammenfront. Demnach beschreibt der Wert der Markstein-Zahl bzw. der Betrag den Diffusionsprozess quantitativ. Das Vorzeichen der Markstein-Zahl kann man dabei als Indikator sehen, der die Änderungsrichtung der Brenngeschwindigkeit aufgrund des Diffusionsprozesses in der Flamme anzeigt.

Die Punkte für erhöhte Druckbedingungen liegen ebenso im Bereich der Ausgleichsgeraden. Daraus folgt, dass sich das Verhalten der Flamme mit der Druckvariation im Wesentlichen nicht ändert. Die Korrelation zwischen den Effizienz- und Stokes-Parametern lässt sich mit einer Potenzfunktion beschreiben:

$$I = \eta_{turb}^{-1,45}. \quad (6.8)$$

Obwohl die Markstein-Zahl für das Wasserstoff/Luft-Gemisch bei überatmosphärischem Druck nicht bekannt ist, lässt sich mit einer Abschätzung der Markstein-Zahl überprüfen, ob die Punkte ebenso auf der Geraden liegen würden. Für die Abschätzung wird der Verlauf der effektiven Markstein-Zahl über der Karlovitz-Zahl verwendet, der schon in **Abb. 6.36** dargestellt wurde. Extrapoliert man den Verlauf der effektiven Markstein-Zahl bis zu $Ka_{turb} = 0$ für ein Wasserstoff/Luft-Gemisch, bekommt man einen Wert der Markstein-Zahl von ungefähr -5,5, siehe **Abb. 6.38**. Um eine fehlerhafte Schlussfolgerung durch diese Abschätzung zu vermeiden, werden mehrere Markstein-Zahlen in dieser Analyse betrachtet. In **Abb. 6.39** sind die berechneten Effizienzparameter I gegenüber η_{turb} in einem doppelt-logarithmischen Diagramm für das Wasserstoff/Luft-Gemisch bei 2 bar und drei verschiedenen Werten der Markstein-Zahl von -5,5; -7 und -8,5 aufgetragen. Im Diagramm ist ebenso die Ausgleichsgerade, die in **Abb. 6.37** dargestellt ist, zu erkennen. Alle betrachteten Punkte liegen im Bereich der Geraden. Dabei sieht man, dass sich die Punkte mit der Variation der Markstein-Zahl nur entlang der Ausgleichsgeraden verschieben, wobei der Abstand von der Geraden nahezu konstant bleibt. Führt man die gleiche Analyse für das Wasserstoff/Luft-Gemisch bei 4 bar durch, kommt man zum gleichen Ergebnis. Das Ergebnis der Analyse mit angenommenen verschiedenen Markstein-Zahlen bestätigt, dass das Verhalten der Flamme auch für

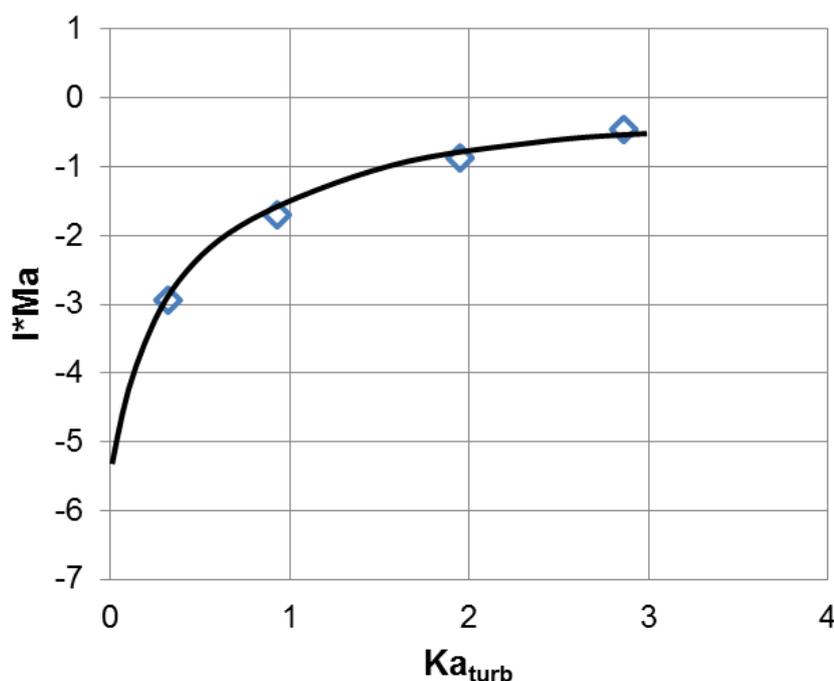


Abb. 6.38 Abschätzung der Markstein-Zahl für ein Wasserstoff/Luft-Gemisch (Luftzahl 3) bei einem Druck von 2bar und einer Temperatur 297 K

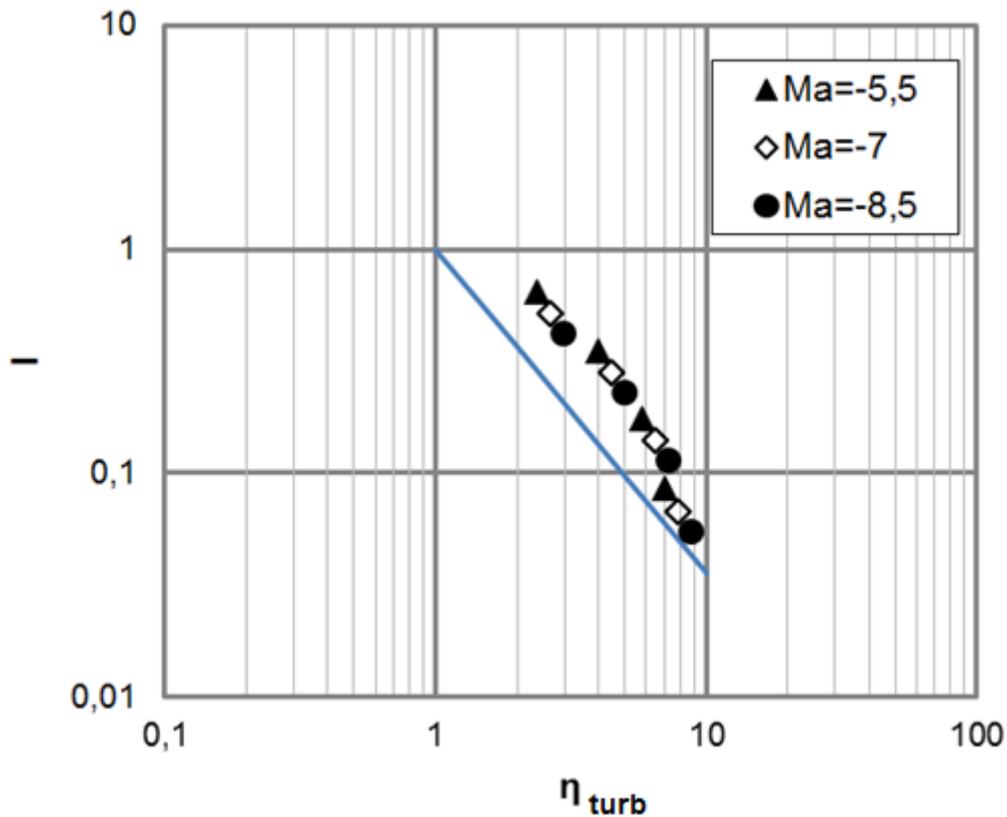


Abb. 6.39 Effizienzparameter für ein Wasserstoff/Luft-Gemisch (Luftzahl 3) bei einem Druck von 2 bar, einer Temperatur von 297 K und verschiedenen Markstein-Zahlen

negative Markstein-Zahlen und überatmosphärische Drücke gleich dem zuvor beobachteten Verhalten ist. Desweiteren zeigt der Vergleich mit den Ergebnissen von Weiß [Wei08], dass sich die Korrelationen zwischen Effizienz- und Stokes-Parameter stark ähneln.

Der Frequenzeinfluss der Streckung kann also als Ursache für die Abnahme des Markstein-Zahl-Effekts mit zunehmender Turbulenz identifiziert werden. Dabei eignet sich die hier approximierte Gerade zur Beurteilung der Abnahme des Markstein-Zahl-Effektes, unabhängig vom Vorzeichen der Markstein-Zahl und von der Druckbedingung.

7

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Einflüsse der Markstein-Zahl und der Streckung auf die laminare und turbulente Flammenfrontausbreitung untersucht. Dabei war es wichtig, den Effekt verschiedener Einflussparameter wie Druck, Temperatur, Zusammensetzung der Gemische und turbulente Intensität auf die Brenngeschwindigkeit festzustellen. Zu diesem Zweck wurde ein im Institut vorhandener Explosionsbehälter erweitert und modifiziert. Als Modell für die Untersuchung wurde eine sich sphärisch ausbreitende Flamme sowohl unter laminaren als auch turbulenten Strömungsbedingungen angewendet. Die Ergebnisse werden unter Einbeziehung der aktuellen Literatur diskutiert.

Die Untersuchung der Flammenausbreitung unter laminaren Strömungsbedingungen bestätigt den schon aus der Literatur bekannten linearen Einfluss der Streckung auf die Brenngeschwindigkeit. Dieselbe Abhängigkeit zeigt sich ebenso bei größeren Kohlenwasserstoffen. Die laminare Brenngeschwindigkeit der großen Kohlenwasserstoffe zeigt eine aus der Theorie bekannte Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische. Die maximale Geschwindigkeit wurde bei $\lambda=0,9$ beobachtet. Eine Variierung des Druckes bzw. der Temperatur zeigt die Einflüsse auf die Brenngeschwindigkeit, wie sie den theoretischen Erwartungen entsprechen. Mit steigender Vorwärmtemperatur und fallendem Druck erhöht sich die laminare Brenngeschwindigkeit. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Brennstoffen, Kerosin Jet A-1, GTL und GTL- basierten Brennstoffen, beobachtet. Des Weiteren weisen alle untersuchten Brennstoffe eine ähnliche Brenngeschwindigkeit auf. Da GTL zu 99 % ein Alkan-Brennstoff ist, lässt sich durch Mischung dieses Brennstoffes mit Cycloalkanen und/oder Aromaten deren Einfluss auf die Brenngeschwindigkeit untersuchen. Ein Einfluss auf die Brenngeschwindigkeit wurde nicht beobachtet.

Die Analyse der Druckabhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit zeigte eine Abhängigkeit des Druckexponenten von dem Druck. Betrachtet man eine turbulente Flamme, die sich im Regime der dicken Flamme befindet, kann diese eine Erklärung liefern, warum die Druckerhöhung zu einer Beschleunigung bzw. Reduzierung der turbulenten Brenngeschwindigkeit führen kann.

Die Untersuchungen des Streckungseffektes mit kleinen Kohlenwasserstoff-Brennstoffen weisen darauf hin, dass die Größe der Reaktanden bzw. deren Diffusionsgeschwindigkeit entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der gestreckten Flamme bzw. Markstein-Zahl hat. Das Verhalten lässt sich wie folgt beschreiben: Liegt die Komponente, die schneller diffundiert, im Defizit vor, verschiebt sich die Luftzahl einer positiv gestreckten Flamme in die Richtung eins. Als Folge vergrößert sich die Brenngeschwindigkeit. Dabei kann man den Einfluss der in der Verbrennung vorkommenden Zwischenprodukte, für die Abschätzung des Streckungseinflusses vernachlässigen. Weil ein Sauerstoff-Molekül kleiner als die durchschnittliche Molekülgröße von Kerosin ist, diffundiert es schneller. Diesbezüglich ist zu erwarten, dass sich die Geschwindigkeit der fetten Gemische durch eine positive Streckung erhöht, was sich durch eine negative Markstein-Zahl zeigt. Wird das Gemisch mager, wird der Effekt umgekehrt, bzw. die Markstein-Zahl positiv. Dieses Verhalten wurde tatsächlich bei allen untersuchten flüssigen Brennstoffen beobachtet. Dadurch wird bewiesen, dass die entwickelte Theorie für Brennstoffe mit kleinen Kohlenwasserstoff-Molekülen auch für große Kohlenwasserstoffe gültig ist.

Neben der Zusammensetzung des Gemisches üben auch der Druck und die Temperatur Einfluss auf die Markstein-Zahl aus. Dieser ermittelte Einfluss lässt sich auf folgende Weise erklären: Erhöht sich der Druck bzw. reduziert sich die Temperatur, wird die Flammenausbreitung einer positiv gestreckten Flamme schneller und ebenso instabiler. Dies wurde durch eine Verkleinerung der Markstein-Zahl quantifiziert. Die Dicke der Flammenfront wurde als entscheidender Parameter für die Änderung der Markstein-Zahl bei Druckänderung identifiziert. Aufgrund der Druckerhöhung reduziert sich die Flammenfrontdicke und damit der Bereich, in dem der thermodiffusive Effekt stabilisierend wirken kann. Dadurch reagiert die Flamme empfindlicher auf die Instabilitäten, deren Intensität mit der Druckänderung konstant bleiben. Bei Temperaturerhöhung bleibt die Dicke nahezu konstant, die Intensität

hydrodynamischer Instabilität reduziert sich jedoch, wodurch die Flamme sich stabilisiert.

In der vorliegenden Arbeit weisen alle untersuchten flüssigen Brennstoffe eine ähnliche Brenngeschwindigkeit auf. Dabei reagieren sie bzw. deren Gemische auf ähnliche Weise auf die Streckung. Die Variation der thermodynamischen Bedingungen wie Druck, Temperatur und Luftzahl ändert die untersuchten verbrennungstechnischen Eigenschaften auf gleiche Weise. Daraus folgt, dass der GTL-Brennstoff bzw. dessen Mischungen aus verbrennungstechnischer Sicht das Potenzial haben, Kerosin Jet A-1 künftig zu ersetzen. Des Weiteren wurde ein Mechanismus identifiziert, der die numerische Vorhersage der Brenngeschwindigkeit von Kerosin und dadurch auch von GTL-Brennstoffen ermöglicht.

Die Untersuchung turbulenter Flammenausbreitung erforderte eine Charakterisierung des turbulenten Feldes innerhalb des Explosionsbehälters. Für diese Charakterisierung wurde ein 2D PIV-System verwendet. Die Turbulenzintensität in der Brennkammer ließ sich durch eine genaue Drehzahlkontrolle von Ventilatoren präzise steuern. Die mit den Ventilatoren erzeugte Turbulenz war nahezu isotrop. Die RMS-Schwankungsgeschwindigkeit zeigte eine lineare Abhängigkeit von der Drehzahl der Ventilatoren. Eine lineare Abhängigkeit wurde schon in der Literatur bei ähnlichen Behältern geschildert. Der Druck zeigte dabei keinen Einfluss auf die Schwankungsgeschwindigkeit. Für die vollständige Charakterisierung des turbulenten Feldes musste ebenso das turbulente Längenmaß bestimmt werden. Beide Parameter, Drehzahl und Druck, üben keinen Einfluss auf das Längenmaß aus. Die Unabhängigkeit des Längenmaßes von der turbulenten Intensität ist schon in anderen Arbeiten unter atmosphärischen Bedingungen beobachtet worden. Daraus folgte die Aussage, dass für das Längenmaß das Hohlvolumen des Behälters eine entscheidende Rolle spielt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass diese Aussage ebenso für unterschiedliche Druckbedingungen gültig ist.

Für die Untersuchung der turbulenten Flammenausbreitung wurden zwei Gemische, nämlich Propan/Luft- und Wasserstoff/Luft-Gemisch, so ausgewählt, dass deren laminare Brenngeschwindigkeit nahezu gleich ist. Neben der laminaren Brenngeschwindigkeit wurde die Markstein-Zahl der Gemische ebenso bestimmt. Für Wasserstoff/Luft wurde bei atmosphärischem Druck eine negative Markstein-Zahl, für Propan/Luft eine positive Markstein-Zahl gemessen. Erwartungsgemäß wurde für

2 bar und 4 bar eine Abnahme der Markstein-Zahl festgestellt. Für das Propan/Luft-Gemisch konnte diese Reduzierung der Markstein-Zahl quantifiziert werden. Für das Wasserstoff/Luft-Gemisch war diese nur qualitativ zu beobachten.

Unter turbulenten Strömungsbedingungen bei atmosphärischem Druck zeigte die Brenngeschwindigkeit den aus der Literatur bekannten Markstein-Zahl-Effekt. Die Steigung der turbulenten Brenngeschwindigkeit verläuft für das Wasserstoff/Luft-Gemisch deutlich steiler. Dabei verschiebt sich das Maximum der Geschwindigkeit in Richtung der höheren turbulenten Intensität. Der Grund dafür ist die deutlich kleinere Markstein-Zahl des Wasserstoff/Luft-Gemisches.

Eine durch den Druck verursachte Abnahme der Markstein-Zahl zeigt sich sowohl für das Propan/Luft- als auch für das Wasserstoff/Luft-Gemisch bei der turbulenten Brenngeschwindigkeit. Da sich die Markstein-Zahl mit dem Druck reduziert, erhöht sich die Steigung der turbulenten Brenngeschwindigkeit mit steigender turbulenter Intensität. Im Gegensatz zur theoretischen Erwartung wurde als Folge, eine Erhöhung der turbulenten Brenngeschwindigkeit mit steigendem Druck beobachtet. Da sich die laminare Brenngeschwindigkeit mit dem Druck reduziert und die Schwankungsgeschwindigkeit bei den hier durchgeführten Experimenten nicht ändert, lässt sich die beobachtete Erhöhung der turbulenten Brenngeschwindigkeit nur mit einer Abnahme der Markstein-Zahl erklären. Dadurch wird hier gezeigt, dass der Markstein-Zahl-Effekt nicht nur bei unterschiedlichen Gemischen zu beobachten ist, sondern auch bei demselben Gemisch, wenn sich die Randbedingungen ändern.

Das für die Messung angewandte optische Messverfahren ermöglichte neben der Ermittlung der Brenngeschwindigkeit auch die Quantifizierung der turbulenten Flammenfrontfaltung. Da beide Parameter, die turbulente Brenngeschwindigkeit und die Flammenfrontfaltung, für denselben Zeitpunkt bestimmt werden können, erlaubte dies deren Korrelierung. Unter Anwendung des Flamelets-Ansatzes konnten somit die mittleren laminaren Brenngeschwindigkeiten turbulenter Flamelets bestimmt werden. Der Einfluss der Markstein-Zahl auf in dieser Weise bestimmte Brenngeschwindigkeiten zeigte sich eindeutig bei beiden untersuchten Gemischen und für alle untersuchten Druckbedingungen. Die mittlere Brenngeschwindigkeit der Flamelets änderte sich auf gleiche Weise, wie es in laminaren Versuchen beobachtet wird. Bei positiver Markstein-Zahl wurde die mittlere Brenngeschwindigkeit kleiner,

bei negativer Markstein-Zahl wurde die Geschwindigkeit größer als die laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit des entsprechenden Gemisches.

Der Turbulenz-Einfluss (Frequenz-Einfluss) auf den Markstein-Zahl-Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Die turbulente Flammenfrontstreckung wurde mit der turbulenten Karlovitz-Zahl abgeschätzt. Die Ergebnisse zeigen eine Abnahme des Markstein-Zahl-Effektes mit zunehmender turbulenter Intensität, unabhängig von dem Vorzeichen der Ma-Zahl und dem Anfangsdruck. Dieser Sachverhalt wird durch die Bestimmung der effektiven Ma-Zahl bzw. die tatsächlich auf die Flammenfront wirkende Markstein-Zahl, quantifiziert. Die Reduzierung der Markstein-Zahl mit steigender turbulenter Intensität konnte mit instationären Turbulenzeffekten in Zusammenhang gebracht werden. Als Folge dessen konnte ein allgemeingültiger Ausdruck für die Bestimmung des Effizienzparameters hergeleitet werden, mit dem es möglich ist, unabhängig von dem Vorzeichen der Markstein-Zahl und dem Anfangsdruck, die effektive Markstein-Zahl zu berechnen.

Die vorliegende Arbeit gibt einen vollständigen Überblick über den Einfluss von Gemischzusammensetzung und thermodynamischen Bedingungen auf die laminare bzw. turbulente Flammenfrontausbreitung und den Effekt der Flammenfrontstreckung bzw. die Markstein-Zahl einer Vormischverbrennung. Das Verständnis des Streckungseffektes, basierend auf der Forschung der Brennstoffe kleiner Moleküle, wird hier auf alle Molekülgrößen verallgemeinert. Dabei wurde ebenso der Einfluss des Druckes und der Temperatur bei einer gestreckten Flammenausbreitung festgestellt. Eine Beschleunigung der turbulenten Brenngeschwindigkeit aufgrund der Druckerhöhung wurde experimentell beobachtet. Dieses gegen die aktuelle Theorie sprechende Ergebnis wurde mit Hilfe der hier gewonnenen Erkenntnisse erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dadurch erstmalig ein Markstein-Zahl-Effekt nicht nur bei verschiedenen Gemischen, sondern auch bei gleichem Gemisch unter verschiedenen thermodynamischen Randbedingungen beobachtet. Eine allgemeingültige Beziehung für den Effizienzparameter wurde hergeleitet. Diese ermöglicht, unabhängig von dem Vorzeichen der Markstein-Zahl und den thermodynamischen Randbedingungen, die effektive Markstein-Zahl, die tatsächlich auf die turbulente Flammenfront wirkt, zu bestimmen.

Literaturverzeichnis

- [Abd84] **R. G. Abdel-Gayed, K. J. Al-Khishali, D. Bradley:** Turbulent burning velocities and flame straining in explosions
Proceedings of the Royal Society of London A 391 (1984) 393-414
- [Abd86] **R. G. Abdel-Gayed, D. Bradley, M. Lawes, F. K.-K. Lung:** Premixed turbulent burning during explosions
21-st International Symposium on Combustion (1986) 497-504
- [Aly89] **S. L. Aly, H. Salem:** Prediction of laminar flame characterisations of commercial kerosene fuel
Fuel 68 (1989) 1203–1209
- [And72] **G. E. Andrews, D. Bradley:** The Burning Velocity of Methane-Air Mixtures
Combustion and Flame 19 (1972) 275-288
- [Arm97] **F.E. Armstrong, J.E. Allen, R.M. Denning:** Fuel related issue concerning the future of aviation
Proceeding of the Institute of Mechanical Engineers, Part G 211 (1997) 1-11
- [Aun98] **K. T. Aung, M. I. Hassan, G. M. Faeth:** Effects of Pressure and Nitrogen Dilution on Flame/ Stretch Interactions of Laminar Premixed $H_2/O_2/N_2$ Flames
Combustion and Flame 112 (1998) 1-15
- [Bec99] **J.K. Bechtold, M. Matalon:** Effects of stoichiometry on stretched premixed flames
Combustion and Flame 119 (1999) 217–232
- [Bla11] **S. Blakey, L. Rye, C.W. Wilson:** Aviation gas turbine alternative fuels: A review
Proceeding of Combustion Institute 33 (2011) 2863-2885
- [Bor85] **R.W. Borghi:** On the structure and morphology of turbulent premixed flames
In C. Casci. Editor Recent advances in the Aerospace Science, Plenum (1985), 117-138
- [Bos04] **K.J. Bosschaart, L. P. H. De Goey:** Laminar burning velocity of flames propagaing in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method
Combustion and Flame 136 (2004) 261-269

- [Boy80] **L. Boyer**: Laser tomographic method for flame front movement studies
Combustion and Flame 39 (1980) 321-323
- [Bra76] **D. Bradley, A. Mitcheson**: Mathematical solutions for explosions in spherical vessels
Combustion and Flame 26 (1976) 201-217
- [Bra92a] **D. Bradley, K.A. Lau, M. Lawes**: Flame stretch rates as a determinant of turbulent burning velocity
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 338 (1992) 359-387
- [Bra92b] **D. Bradley**: How fast can we burn?
24-th International Symposium on Combustion (1992) 247-262
- [Bra94] **D. Bradley, C.M. Harper**: The Development of Instabilities in Laminar Explosions Flames.
Combustion and Flame 99 (1994) 562-572
- [Bra96] **D. Bradley, P.H.Gaskell, X.J.Gu**: Burning velocities, Markstein lengths and flame quenching for spherical methane-air flames
Combustion and Flame 104 (1996) 176-198
- [Bra98] **D. Bradley, R. A. Hicks, M. Lawes, C. G. W. Sheppard, R. Woolley**: The Measurement of Laminar Burning Velocities and Markstein Numbers for Iso-octane–Air and Iso-octane–n-Heptane–Air Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures in an Explosion Bomb
Combustion and Flame 115 (1998) 126-144
- [Bra03a] **D. Bradley, M.Z. Haq, R.A.Hicks, T. Kitagawa, M. Lawes, C.G.W Sheppard, R.Woolley**: Turbulent burning velocity, burned gas distribution, and associated flame surface definition
Combustion and Flame 133 (2003) 415-430
- [Bra03b] **D. Bradley, P.H. Gaskell, A. Sedaghat, X.J.Gu**: Generation of PDFS for flame curvature and for flame stretch rate in premixed turbulent combustion
Combustion and Flame 135 (2003) 503-523
- [Bra05] **D. Bradley, P.H. Gaskell, X.J.Gu, A. Sedaghat**: Premixed flamelet modelling: factors influencing the turbulent heat release rate source term and the turbulent burning velocity
Combustion and Flame 143 (2005) 227-245
- [Bra09] **D. Bradley, M. Lawes, M.S. Mansour**: Explosion bomb measurements of ethanol-air laminar gaseous flame characteristics at pressure up to 1.4 MPa
Combustion and Flame 156 (2009) 1462-1470

- [Bra11] **D. Bradley, M. Lawes, M.S. Mansour:** Correlation of turbulent burning velocity of ethanol-air, measured in fan-stirred bomb up to 1.2 Mpa
Combustion and Flame 158 (2011) 123-138
- [Bray91] **K.N.C. Bray, R.S. Kant:**Some application of Kolmogorov's turbulent research in the field of combustion
Proceedings of the Royal Society of London A 434 (1991) 217-240
- [Bru02] **T. Brutscher, N. Zarzalis, H. Bockhorn:** An experimental based approach for the space-averaged laminar burning velocity used for modeling premixed turbulent combustion
29-th International Symposium on Combustion (2002) 1825-1832
- [Bru03] **T. Brutscher:** Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Entflammung und Flammenausbreitung bei funkengezündeten Brenngas-Luft-Gemischen unter besonderer Berücksichtigung bevorzugter Diffusion
Dissertation (2003) Universität Karlsruhe (TH)
- [Can90] **S.M. Candel, T. Poinsot:** Flame stretch and the balance equation for the flame area
Combustion Science and Technology 70 (1990) 1-15
- [Che98] **J. H. Chen, H. G. Im:** Correlation of flame speed with stretch in turbulent premixed methane/air flame
Proceedings of Combustion Institute 27 (1998) 819–826
- [Che00] **J. H. Chen, H. G. Im:** Stretch Effects on the Burning Velocity of Turbulent Premixed Hydrogen/Air Flames
Proceedings of Combustion Institute 28 (2000) 211–218
- [Chu84] **S.H. Chung, C.K. Law:** An invariant derivation of flame stretch
Combustion and Flame 55 (1984) 123-125
- [Cla85] **P. Clavin:** Dynamic behaviour of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows
Progress in Energy and Combustion Science 11 (1985) 1-59
- [Coh07] **C. Cohe, F. Halter, C. Chauveau, I. Gökalp, Ö.L. Gülder:** Fractal characterisation of high-pressure and hydrogen-enriched CH₄-air turbulente premixed flames
Proceedings of Combustion Institute 31 (2007) 1345-1352
- [Dam40] **G. Damköhler:** Der Einfluss der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit in Gasgemischen
Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte Chemie 46 (1940) 601-626

- [Dar38] **G. Darrieus:** Propagation d'un front de flamme: assai de théorie des vitesses anormales de déflagration par développement spontané de la turbulence
Presented at the International Congress of Applied Mechanics in Paris (1946)
- [Dav96] **S. G. Davis, H. Wang, K. Brezinsky, C. K. Law:** Laminar Flame Speeds and Oxidation Kinetics of Benzene-Air and Toluene-Air Flames
26th International Symposium on Combustion (1996) 1025-1033
- [Dav98] **S. G. Davis, C. K. Law:** Determination of and Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C1 to C8 Hydrocarbons
Combustion Science and Technology 140 (1998) 427-449
- [Den89] **I. Denbratt, E. Max:** Mätning av turbulens i cylinder (auf Schwedisch)
Messung von Turbulenz in Zylindern
Combustion exposé FÖRPEX (1989) Lund
- [Dic92] **C.L. Dickson, P.W. Woodward:** Aviation turbine fuels (1991)
[ed.] National Institute for Petroleum and Energy Research. NIPER-174 PPS 92/2. (1992)
- [Ego94] **F.N. Egolfopoulos:** Dynamics and structure of unsteady, strained, laminar premixed flames
25th International Symposium on Combustion (1994) 1365-1373
- [Ego96] **F.N. Egolfopoulos, C.S. Campbell:** Unsteady counterflowing strained diffusion flames: diffusion-limited frequency response
Journal of Fluid Mechanics 318 (1996) 1-29
- [Fai71] **L.E. Faith, G.H. Ackermann, H.T. Henderson:** Heat sind capability of Jet A fuel: Heat transfer and coking studies.
Final report from Shell Development Company (1971) California
- [Far10] **K. E. Far, F. Parsinejad, H. Metaghalchi:** Flame structure and laminar burning speeds of JP-8/air premixed mixtures at high temperatures and pressure
Fuel 89 (2010) 1041-1049
- [Fra82] **M. L. Frankel, G. I. Sivashinsky:** The Effect of Viscosity on Hydrodynamic Stability of a Plane Flame Front
Combustion Science and Technology 29 (1982) 207–224
- [Gar90] **L. Gardner, R.B. Whyte:** Gas Turbine Fuels
in Design of Modern Turbine Combustors (1990) Academic Press Ltd., London

- [Gay70] **A.G. Gaydon, H.G. Wolfhard:** Flames; their structure, radiation and temperature
Chapman and Hall (1970)
- [Gla77] **I. Glassman:** Combustion
Academic press (1977)
- [Gou87] **F.C. Gouldin:** An application of fractals to modeling premixed turbulent flames
Combustion and Flame 68 (1987) 249-266
- [Gu00] **X. J. Gu, M. Z. Haq, M. Lawes, R. Woolley:** Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane-air mixtures
Combust. Flame 121 (2000) 41-58
- [Gu10] **X. Gu, Z. Huang, S. Wu, Q. Li:** Laminar burning velocities and flame instabilities of butanol isomers-air mixtures
Combustion and Flame 157 (2010) 2318-2325
- [Gün84] **R. Günther:** Verbrennung and Feuerung
Springer, Berlin/Heidelberg (1984)
- [Haw92] **D. Haworth, T. Poinso:** Numerical simulation of Lewis number effects in turbulent premixed flames
- [Hin59] **J.O. Hinze:** Turbulence; An introduction to its mechanism and theory
McGraw-Hill, New York (1958)
- [Hins93] **K.D. Hinsch:** Particle image velocimetry
R.S. Sirohi: Speckle Metrology
Marcel Dekker, New York (1993) 235-324
- [Hji86] **T. Hjiima, T. Takeno:** Effects of Temperature and Pressure on Burning Velocity
Combustion and Flame 65 (1986) 35-43
- [Hon09] **S. Honneta, K. Seshadri, U. Niemann, N. Peters:** A surrogate fuel for kerosene
Proceeding of Combustion Institute 32 (2009) 485–492
- [Hu09] **E. Hu, Z. Huang, J. He:** Measurement of laminar burning velocities and onset of cellular instabilities of methane-hydrogen-air flames at elevated pressures and temperatures
International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5574-5584

- [Iba02] **A.F. Ibaretta, J.F. Driscoll, D.A. Feikema:** Markstein numbers of negatively stretched premixed flames: microgravity measurements and computations
29-th International Symposium on Combustion (2002) 1435-1443
- [Im00] **H.G. Im, J.H. Chen:** Effects of flow transients on the burning velocity of laminar hydrogen/air premixed flames
Proceedings of the Combustion Institute 28 (2000) 1833-1840
- [Jou94] **G. Joulin:** On the response of premixed flames to time dependent stretch and curvature
Combustion Science and Technology 97 (1994) 219-229
- [Karl52] **B. Karlovitz, D. W. Denniston, D. H. Knapschaefer, F. E. Wells:** Studies on turbulent flames: A) Flame propagation across velocity gradients B) Turbulence measurement in flames
4-th International Symposium on Combustion (1952) 613-620
- [Karp80] **V.P. Karpov, E.S. Severin:** Effects of molecular-transport coefficients on the rate of turbulent combustion
Combustion Explosion and Shock Waves 16 (1980) 41 (Translated from Fizika Gorenyi i Vzryva 16 (1980) 45)
- [Karp97] **V. P. Karpov, A. N. Lipatnikov, P. Wolanski:** Finding the Markstein number using the measurements of expanding spherical laminar flames
Combustion and Flame 109 (1997) 436-448
- [Kas09] **P. Kasabov, N. Zarzalis:** Pressure dependence of the stability limits and NOX exhaust gas concentrations in case of swirl-stabilized, diffusion flames burning in the lift-off regime
Proceedings of ASME Turbo Expo (2009) GT2009-59801
- [Kee91] **R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller:** A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics,
Sandia Report SAND85-8240, Sandia National Laboratories 1991
- [Kee93] **R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke, J. A. Mille:** A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames
Sandia Report SAND89-8009, Sandia National Laboratories 1993
- [Kid02] **H. Kido, M. Nakahara, K. Nakashima, J. Hashimoto:** Influence of local flame displacement velocity on turbulent burning velocity
29-th International Symposium on Combustion (2002) 1855-1861
- [Kit08] **T. Kitagawa, T. Nakahara, K. Maruyama, K. Kado, A. Hayakawa, S. Kobayashi:** Turbulent burning velocity of hydrogen-air premixed propagating flames at elevated pressures
International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 5842-5849

- [Kno13] **T. Knorscha, M. Demmelmeyera, M. Wensinga, A. Leipertza:** A novel heat flux burner system to determine the laminar flame velocity of liquid fuels
Fuel Processing Technology 107 (2013) 119-125
- [Kob96] **H. Kobayashi, T. Tamura, K. Maruta, T. Niioka:** Burnng Velocity of Turbulent Premixed Flames in a High-Pressure Environment
26-th International Symposium on Combustion (1996) 389–396
- [Kom98] **J. Kompenhans, M. Raffel, C. Willert:** Particle image velicimetry: a practical guide
Springer, Berlin (1998)
- [Kum07] **K. Kumar:** Global combustion responses of practical hydrocarbon fuels:
n-Heptan, iso-Octane, n-Decane, n-Dodecane and Ethylene
Dissertation (2007) Case Western Reserve University
- [Kum11] **K. Kumar, C. J. Sung, X. Hui:** Laminar flame speeds and extinction limits of conventional and alternative jet fuels
Fuel 90 (2011) 1004-1011
- [Kwo92] **S. Kwon, M.-S. Wu, J.F. Driscoll, G.M. Faeth:** Flame surface properties of premixed flames in isotropic turbulence : measurements and numerical simulations
Combustion and Flame 88 (1992) 221-238
- [Lan44] **L.D. Landau:** On the theory of slow combustion
Acta Physicochim URSS 19 (1944) 77-85
- [Law88] **C.K.Law:** Dynamics of stretched flames
22-nd Symposium on Combustion (1988) 1381-1402
- [Law00] **C. K. Law, C. J. Sung:** Structure, aerodynamics and geometry of premixed flamelets
Progress in Energy and Combustion Science 26 (2000) 459–505
- [Law05] **C. K. Law, G. Jomaas, J. K. Bechtold:** Cellular instabilities of expanding hydrogen//propane spherical flames at elemated pressures: theory and experiment
Proceedings of Combustion Institute 30 (2005) 159–167
- [Law06] **C. K. Law, A. Makino, T.F. Lu:** On the off-Stoichiometric peaking of adiabatic flame temperature
Combustion and Flame 145 (2006) 808-819

- [Lee75] **B.I. Lee, M.G. Kesler:** A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states.
AIChE J. 21 (1975) 510-527
- [Lee92] **T.W. Lee, G.L. North, D.A. Santavicca:** Curvature and Orientation Statistics of Turbulent Premixed Flame Fronts
Combustion Science and Technology 84 (1992) 121-132
- [Lee93b] **T.W. Lee, G.L. North, D.A. Santavicca:** Local response and surface properties of premixed flames during interactions with Karman vortex streets
Combustion and Flame 94 (1993) 146-160
- [Lef83] **A. H. Lefebvre:** Gas Turbine Combustion
Hemisphere Publishing Corp. (1983)
- [Lei97] **B. Leisenheimer:** Zum Ausbreitungsverhalten von Deflagrationsfronten in laminaren und turbulenten Brenngas/Luft-Gemischen innerhalb geschlossener Behälter
Dissertation (1997) Universität Karlsruhe (TH)
- [Lew87] **B. Lewis, G. von Elbe:** Combustion, Flames and Explosions of Gases
Chapter V - Combustion waves in laminar flow, 215-417
Academic Press Inc., London (1987), 3-rd Edition
- [Lip96] **A.N. Lipatnikov:** Some issues of using Markstein number for modeling premixed turbulent combustion
Combustion Science and Technology 119 (1996) 131-154
- [Mal83] **M.E. Mallard, H. Le Chatelier:** Recherches Expérimentales et Théoriques sur la Combustion des Mélanges Gazeux Explosifs
Annales des Mines (1883) 274-568
- [Mar51] **G.H. Markstein:** Experimental and theoretical studies of flame-front stability
Journal of Aeronautic Science 18 (1951) 199-209
- [Mar64] **G.H. Markstein:** Nonsteady flame propagation
Pergamon, New York (1962)
- [Mar105] **S.K. Marley, W.L. Roberts:** Measurements of laminar burning velocity and Markstein number using high-speed chemiluminescence imaging
Combustion and Flame 141 (2005) 473-477
- [Mat82] **M. Matalon, B.J. Matkowsky:** Flames as gasdynamic discontinuities
Journal of Fluid Mechanics 124 (1982) 239-259

- [Mat07] **M. Matalon:** Intrinsic flame instabilities in premixed and nonpremixed combustion
Annual Review of Fluid Mechanics 39 (2007) 163–191
- [Met80] **M. Metghalchi, J. C. Keck:** Laminar Burning Velocity of Propane-Air Mixtures at High Temperature and Pressure
Combustion and Flame 38 (1980) 143-154
- [Met82] **M. Metgalchi, J.C. Keck:** Burning velocity of mixtures of air with methanol, isooctane and indolene at high pressure and temperature
Combustion and Flame 48 (1982) 191-210
- [Mur88] **M. Murayama, T. Takeno:** Fractal-like character of flamelets in turbulent premixed combustion
22-nd Symposium (International) on Combustion (1988) 551-559
- [Nas89] **W. Nastoll:** Untersuchung zur instationären turbulenten Flammenausbreitung in geschlossenen Behältern
Dissertation (1989) Universität Karlsruhe
- [Neh01] **M. Nehse:** Automatische Erstellung von detaillierten Reaktionsmechanismen zur Modelirung der Selbstzündung und laminare Vormischflammen von gasförmigen Kohlenwasserstoff Mischungen
Dissertation (2001) Universität Heidelberg
- [Nic04] **F.Nicolleau, A. Elmaihy:** Study of the development of 3-D sets of fluid particles and iso-concentration fields using kinematic simulation
Journal of Fluid Mechanics 517 (2004) 229-249
- [Pel82] **P. Pelce, P. Clavin:** Influence of hydrodynamics and diffusion upon the stability limits of laminar premixed flames
Journal of Fluid Mechanics 124 (1982) 219–237
- [Pet86] **N. Peters:** Laminar flamelet concepts in turbulent combustion
21-st International Symposium on Combustion (1986), 1231-1250
- [Pet00] **N. Peters:** Turbulent combustion
Cambridge University Press (2000)
- [Poi01] **T. Poinso, D. Veynante:** Theoretical and Numerical Combustion
R.T. Edwards, Philadelphia (2001)
- [Poi90] **T.V. Poisont, D. Veynante, B. Candel:** Diagrams of premixed turbulent combustion based on direct simulation
23-rd International Symposium on Combustion (1990) 613-619

- [Rach98] **M. Rachner:** Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1
Deutsches Zentrum für Luft -und Raumfahrt e.V., Köln : s.n. (1998)
- [Ric22] **L.F. Richardson:** Weather Prediction by numerical process
Cambridge University Press (1922)
- [Sch95] **H.-P. Schmid:** Ein Verbrennungsmodell zur Beschreibung der
Wärmefreisetzung von vorgemischtem turbulenten Flammen
Dissertation (1995) Universität Karlsruhe (TH)
- [Shc68] **K.I. Shchelkin:** Combustion hydromechanics
Combustion, Explosion and Shock Waves 4 (1968) 455-468
- [She90] **I.G. Shepherd, R.K. Cheng, P.J. Goix:** The spatial scalar structure of
premixed turbulent spagnation point flames
23-rd International Symposium on Combustion (1990) 781-787
- [She92] **I.G. Shepherd, R.K. Cheng, L.Talbot:** Experimental criteria for the
determination of fractal parameters of premixed turbulent flames
Experiments in Fluids 13 (1992) 386-392
- [Siv83] **G. I. Sivashinsky:** Instabilities, Pattern formation, and Turbulence in
Flames
Annual Reviews of Fluid Mechanics 15 (1983) 179-99
- [Ten72] **H. Tennekes, J.L. Lumley:** A first course in turbulence
The MIT Press Cambridge (1972), Massachusetts, and London
- [Tur00] **S. R. Turns:** An introduction to Combustion
McGraw Hill international edition (2000)
- [War06] **J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble:** Verbrennung
Springer (2006) Berlin, 4. Auflage
- [Wei08] **M. Weiß:** Untersuchung von Flammenfrontstreckungseffekten auf die
sphärische Flammenausbreitung laminarer und turbulenter
Brennstoff/Luft-Gemische
Dissertation (2008) Universität Karlsruhe (TH)
- [Wei08a] **M. Weiß, N. Zarzalis, R. Suntz:** Experimental study of Markstein
number effects on laminar flamelet velocity in turbulent premixed
flames
Combustion and Flame 154 (2008) 671-691
- [Wes81] **C.K. Westbrook, F.L. Dryer:** Simplified reaction mechanisms for the
oxidation of hydrocarbon fuels in flames
Combustion Science and Technology 27 (1981) 31-43

- [Wir93] **M. Wirth:** Die turbulente Flammenausbreitung im Ottomotor und ihre charakteristischen Längenskalen
Dissertation (1993) Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
- [Wu11] **X.Wu, Z. Huang, X. Wang, C. Jin, C. Tang, L. Wie, C. K. Law:**
Laminar burning velocities and flame instabilities of 2,5-dimethylfuran-air mixtures at elevated pressures
Combustion and Flame 158 (2011) 539-546
- [Yeu90] **P.K. Yeung, S.S. Girimaji, S.B. Pope:** Straining and scalar dissipation on material surfaces in turbulence: implication for flamelets
Combustion and Flame 79 (1990) 340-365
- [Yok02] **T. Yokomori, M. Mizomoto:** Interaction of adjacent flame surfaces on the formation of wrinkling laminar premixed flame
Proceedings of the Combustion Institute 29 (2002) 1511-1517
- [Yok03] **T. Yokomori, M. Mizomoto:** Flame temperatures along a laminar premixed flame with a non-uniform stretch rate
Combustion and Flame 135 (2003) 489-502
- [Yu86] **G. Yu, C.K. Law, C. K. Wu:** Laminar flame speeds of hydrocarbon+air mixtures with hydrogen addition
Combustion and Flame 63 (1986) 339-347
- [Zie98] **M. Ziegler:** Untersuchungen zur Ausbreitung stationärer, turbulenter Vormischflammen unter besonderer Berücksichtigung der bevorzugte Diffusion
Dissertation (1998) Universität Karlsruhe (TH)
- [Zim79] **V.L. Zimont:** Theory of turbulent combustion of a homogenous fuel mixture at high Reynolds numbers
Combustion, Explosion and Shock Waves 15 (1979) 305-311

Anhang

A.1 Dekan-Reaktionsmechanismen

A.1.1 RWTH Mechanismus

```

ELEMENTS
N H O C
END
SPECIES
N2      H      O2      OH      O      H2      H2O      HO2
H2O2    CO      CO2     CH      HCO     TXCH2   C2H2    CH3
C2H3    CH2O    C2H4    PXCH2   C3H6    CH4      C2H5    C2H6
CH2OH   CH3O    CH3OH   C2H      HCCO    CH2CO    CHO     CH2CHO
CH3CO   CH3CHO  C3H3    C4H4    UXC4H3  C3H4     C3H5    PXC3H4
NXC3H7  IXC3H7  C3H8    C4H2    SXC4H3  UXC4H5   SXC4H5  C4H6
C4H7    PXC4H8  PXC4H9  C5H9    PXC5H10 PXC5H11  PXC6H12 PXC6H13
PXC7H14 PXC7H15 SXC10H21 TXC10H21 NXC10H22 SXRO2  TX2XRO2H PXC10H20
T2O2RO2H TX2ORO2H A1XC6H6  UXC6H7  A1XXC6H5 UXC6H5  C6H5O   C6H5OH
C5H5    C5H6    C5H5O   A1C2H   A1C2HX  A1C2HY   A1C2HAC A2XX
A2XC10H8 A2R5    A2R5X   A2R5C2H A2R5C2HY ANC2HAC  A3R5X   A3R5
A3R5AC   A4      A1CH3   A1CH2   A1CH2O  A1CH2OH  A1CHO   C14H14
A1CO     TMB     XYLXCH2 XYLXCH2O XYLCH2OH A1X2CH3  XYLX    XYLXCHO-1
XYLXCHO-2 XYLXCO  TYLXCH2 TYLXCH2O TYLCH2OH TYLX    TYLXCHO-1 TYLXCHO-
2
TYLXCO   A4X     A4C2H   A4C2HY  A5X     A5
END
REACTIONS
H+O2<=>OH+O      9.756e+13      0.000      14842.26
O+H2<=>OH+H      5.119e+04      2.670      6285.85
OH+H2<=>H2O+H    1.024e+08      1.600      3298.28
2OH<=>H2O+O      1.506e+09      1.140      100.38
H+O2+M<=>HO2+M   3.535e+18      -0.800      0.00
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/
CO/0.75/ CO2/1.50/
CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/
A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

HO2+H<=>2OH      1.686e+14      0.000      874.76
HO2+H<=>H2+O2    4.276e+13      0.000      1410.13
HO2+OH<=>H2O+O2  2.891e+13      0.000      -501.91
HO2+H<=>H2O+O    3.011e+13      0.000      1720.84
HO2+O<=>OH+O2    3.192e+13      0.000      0.00
2HO2<=>H2O2+O2  5.200e+12      0.000      1539.20
H2O2+H<=>H2O+OH  1.024e+13      0.000      3585.09
H2O2+H<=>HO2+H2  1.686e+12      0.000      3752.39
H2O2+O<=>OH+HO2  6.624e+11      0.000      3967.50
H2O2+OH<=>H2O+HO2 3.938e+12      0.000      1331.26
H2O2 (+M) <=> 2OH (+M) 2.494e+20      -1.681      52376.75
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/
CO/0.75/ CO2/1.50/

```

CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/

A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

LOW / 1.908e+26 -2.071 52376.75 /

! FCCHECK/ 0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.5000 0.00

TROE/ 0.5 1.00 10000000.00 10000000.00 /

2H+M<=>H2+M 1.865e+18 -1.000 0.00

N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/

CO/0.75/ CO2/1.50/

CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/

A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

H+OH+M<=>H2O+M 2.212e+22 -2.000 0.00

N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/

CO/0.75/ CO2/1.50/

CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/

A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

2O+M<=>O2+M 2.857e+17 -1.000 0.00

N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/

CO/0.75/ CO2/1.50/

CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/

A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

CO+OH<=>CO2+H 8.970e+06 1.500 -740.92

CO+HO2<=>CO2+OH 1.510e+14 0.000 23637.67

CO+O(+M)<=>CO2(+M) 1.800e+10 0.000 2380.50

N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/

CO/0.75/ CO2/1.50/

CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/

A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

LOW / 1.350e+24 -2.790 4182.60 /

! FCCHECK/ 0.0000 0.00 0.0000 0.00 1.0000 0.00

TROE/ 1 1.00 10000000.00 10000000.00 /

CO+O2<=>CO2+O 2.510e+12 0.000 47801.15

CH+O<=>CO+H 4.000e+13 0.000 0.00

CH+OH<=>HCO+H 5.700e+12 0.000 -764.82

CH+O2<=>HCO+O	7.500e+13	0.000	0.00
CH+CO2<=>HCO+CO	1.900e+14	0.000	15798.28
CH+TXCH2<=>C2H2+H	4.000e+13	0.000	0.00
CH+CH3<=>C2H3+H	3.000e+13	0.000	0.00
HCO+M<=>CO+H+M	7.000e+14	0.000	16802.10
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			
HCO+H<=>CO+H2	9.033e+13	0.000	0.00
HCO+O<=>CO+OH	3.011e+13	0.000	0.00
HCO+O<=>CO2+H	3.011e+13	0.000	0.00
HCO+OH<=>CO+H2O	1.024e+15	0.000	0.00
HCO+O2<=>CO+HO2	3.011e+12	0.000	0.00
2HCO<=>CH2O+CO	3.011e+13	0.000	0.00
CH+H2<=>H+TXCH2	1.110e+08	1.790	1673.04
TXCH2+H2<=>H+CH3	5.000e+05	2.000	7241.87
TXCH2+O<=>CO+H2	4.818e+13	0.000	0.00
TXCH2+O=>CO+2H	7.227e+12	0.000	0.00
TXCH2+OH=>CH+H2O	1.130e+07	2.000	2999.52
CH+H2O=>TXCH2+OH	5.700e+12	0.000	-764.82
TXCH2+OH<=>CH2O+H	2.000e+13	0.000	0.00
2TXCH2<=>C2H2+2H	1.200e+14	0.000	798.28
TXCH2+CH3<=>C2H4+H	4.215e+13	0.000	0.00
TXCH2+O2=>CO+OH+H	1.300e+13	0.000	1481.84
TXCH2+O2=>CO2+H2	1.200e+13	0.000	1481.84
PXCH2+M<=>TXCH2+M	1.500e+13	0.000	0.00
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			
PXCH2+H2<=>CH3+H	7.227e+13	0.000	0.00
PXCH2+O2=>CO+OH+H	3.130e+13	0.000	0.00
PXCH2+C2H4<=>C3H6	9.635e+13	0.000	0.00
PXCH2+CO2<=>CO+CH2O	1.400e+13	0.000	0.00
PXCH2+CH4<=>2CH3	1.600e+13	0.000	-573.61
H+PXCH2<=>CH+H2	3.000e+13	0.000	0.00
OH+PXCH2<=>H+CH2O	3.000e+13	0.000	0.00
CH2O+H=>HCO+H2	1.260e+08	1.620	2165.39
CH2O+OH=>HCO+H2O	3.433e+09	1.180	-454.11
CH2O+M=>HCO+H+M	1.620e+36	-5.540	96696.94
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			

```

CH2O+O2<=>HCO+HO2          6.022e+13    0.000    40630.98
2CH3<=>C2H5+H                3.160e+13    0.000    14674.95
2CH3 (+M)=>C2H6 (+M)        1.813e+13    0.000     0.00
    LOW / 1.272e+41   -7.000   2762.91 /
!   FCCHECK/ 0.3800    73.00 0.6200   1180.00 0.0000    0.00
    TROE/ 0.62    73.00   1180.00 /
2CH3=>C2H4+H2                1.000e+14    0.000    32026.77
CH3+M=>TXCH2+H+M            1.024e+16    0.000    90583.17
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/
CO/0.75/ CO2/1.50/
CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/
A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/
CH3+O<=>CH2O+H              8.430e+13    0.000     0.00
CH3+OH<=>CH2OH+H            2.640e+19   -1.800    8068.83
OH+CH3<=>TXCH2+H2O          5.600e+07    1.600    5425.43
OH+CH3<=>PXCH2+H2O          2.500e+13    0.000     0.00
CH3+OH<=>CH3O+H             5.740e+12   -0.230   13929.25
CH3+HO2<=>CH3O+OH           3.780e+13    0.000     0.00
CH3+HO2<=>CH4+O2            1.000e+12    0.000     0.00
CH3+O2<=>CH2O+OH            3.300e+11    0.000    8938.81
CH3+H (+M)<=>CH4 (+M)        2.108e+14    0.000     0.00
    LOW / 6.257e+23   -1.800     0.00 /
!   FCCHECK/ 0.5770   2370.00 0.0000    0.00 0.0000    0.00
    TROE/ 0.577     1.00   2370.00 /
CH3O+M=>CH2O+H+M            5.420e+13    0.000   13503.82
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/
CO/0.75/ CO2/1.50/
CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/
A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/
CH3O+H<=>CH2O+H2            1.800e+13    0.000     0.00
CH3O+O2<=>CH2O+HO2          2.167e+10    0.000   1744.74
CH3O+O<=>CH3+O2             1.500e+13    0.000     0.00
CH3O+O<=>CH2O+OH            1.400e+12    0.000     0.00
CH2OH+M=>CH2O+H+M           5.000e+13    0.000   25095.60
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/
CO/0.75/ CO2/1.50/
CH4/3.00/

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/
A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/
CH2OH+H=>CH2O+H2            3.000e+13    0.000     0.00
CH2OH+O2<=>CH2O+HO2          1.000e+13    0.000    7170.17
CH4+H<=>CH3+H2              1.300e+04    3.000    8030.59
CH4+O<=>CH3+OH              7.227e+08    1.560    8484.70
CH4+OH<=>CH3+H2O            1.560e+07    1.830    2772.47
CH4+HO2<=>CH3+H2O2          9.030e+12    0.000   24639.10
CH4+TXCH2<=>2CH3            1.300e+13    0.000    9536.33

```

CH4+CH<=>C2H4+H	3.000e+13	0.000	-406.31
OH+CH3 (+M) <=>CH3OH (+M)	6.022e+13	0.000	0.00
LOW / 1.596e+44 -8.200 0.00 /			
! FCCHECK/ 0.1800 200.00 0.8200 1438.00 0.0000 0.00			
TROE/ 0.82 200.00 1438.00 /			
CH3OH+H<=>CH2OH+H2	4.000e+13	0.000	6094.65
CH3OH+H<=>CH3O+H2	4.000e+12	0.000	6094.65
CH3OH+O<=>CH2OH+OH	1.000e+13	0.000	4684.51
CH3OH+OH<=>CH2OH+H2O	3.550e+04	2.650	-884.32
CH3OH+CH3<=>CH4+CH2OH	9.000e+12	0.000	9823.14
CH3OH+HO2=>CH2OH+H2O2	6.200e+12	0.000	19383.37
CH2OH+H2O2=>CH3OH+HO2	1.000e+07	1.700	11448.37
C2H+O<=>CO+CH	1.024e+13	0.000	0.00
C2H+O2<=>HCCO+O	1.800e+13	0.000	0.00
HCCO+H<=>PXCH2+CO	1.500e+14	0.000	0.00
HCCO+O=>2CO+H	1.000e+14	0.000	0.00
HCCO+O2<=>HCO+CO2	8.130e+11	0.000	855.64
HCCO+O2<=>2CO+OH	8.130e+11	0.000	855.64
2TXCH2<=>C2H2+H2	1.204e+13	0.000	798.28
C2H2+O2<=>HCCO+OH	2.000e+08	1.500	30114.72
C2H2+O2=>C2H+HO2	1.200e+13	0.000	74450.29
C2H2+H<=>C2H+H2	6.620e+13	0.000	27724.67
C2H2+OH<=>C2H+H2O	3.380e+07	2.000	13986.62
C2H2+O<=>TXCH2+CO	2.168e+06	2.100	1570.27
C2H2+O<=>HCCO+H	5.059e+06	2.100	1570.27
CH2CO+M=>TXCH2+CO+M	1.000e+16	0.000	59273.42
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/			
CO/0.75/ CO2/1.50/			
CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/			
A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			
CH2CO+H<=>CH3+CO	4.200e+13	0.000	3847.99
CH2CO+O<=>HCO+CHO	2.300e+12	0.000	693.12
CH2CO+OH<=>CH2O+HCO	1.000e+13	0.000	0.00
C2H3 (+M) <=>C2H2+H (+M)	2.000e+14	0.000	39744.26
LOW / 4.153e+41 -7.500 45506.69 /			
! FCCHECK/ 0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.3500 0.00			
TROE/ 0.35 1.00 10000000.00 10000000.00 /			
C2H3+H<=>C2H2+H2	1.200e+13	0.000	0.00
C2H3+O<=>C2H2+OH	1.000e+13	0.000	0.00
C2H3+OH<=>C2H2+H2O	2.000e+13	0.000	0.00
C2H3+O<=>CH3+CO	1.000e+13	0.000	0.00
C2H3+O<=>HCO+TXCH2	1.000e+13	0.000	0.00
C2H3+O2<=>CH2O+HCO	1.700e+29	-5.312	6493.79
C2H3+O2<=>CH2CHO+O	3.500e+14	-0.611	5258.13
C2H3+O2<=>C2H2+HO2	5.190e+15	-1.260	3307.84
DUPLICATE			
C2H3+O2<=>C2H2+HO2	2.120e-06	6.000	9474.19
DUPLICATE			
CH3CO<=>CH3+CO	2.320e+26	-5.000	17949.33
CH3CO+H<=>CH2CO+H2	2.000e+13	0.000	0.00
CH3CO+CH3<=>C2H6+CO	5.000e+13	0.000	0.00
CH3CHO+M=>CH3+HCO+M	7.000e+15	0.000	81931.17
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/			
CO/0.75/ CO2/1.50/			
CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/
A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

CH3CHO+H<=>CH3CO+H2	2.100e+09	1.160	2413.96
CH3CHO+H<=>CH2CHO+H2	2.000e+09	1.160	2413.96
CH3CHO+O<=>CH3CO+OH	5.000e+12	0.000	1816.44
CH3CHO+O<=>CH2CHO+OH	8.000e+11	0.000	1816.44
CH3CHO+OH<=>CH3CO+H2O	2.300e+10	0.730	-1123.33
CH3CHO+HO2<=>CH3CO+H2O2	3.000e+12	0.000	11950.29
CH3CHO+O2<=>CH3CO+HO2	4.000e+13	0.000	39268.64
CH3CHO+TXCH2<=>CH3CO+CH3	2.500e+12	0.000	3800.19
CH3CHO+CH3<=>CH3CO+CH4	2.000e-06	5.540	2461.76
C2H4+M<=>C2H2+H2+M	3.500e+16	0.000	71462.72
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/
A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

C2H4+M=>C2H3+H+M	7.300e+17	0.000	96558.32
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			

NXC10H22/3.00/

TMB/3.00/

A4X/0.00/ A4C2H/0.00/
A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

C2H4+H<=>C2H3+H2	5.400e+14	0.000	14913.96
C2H4+OH<=>C2H3+H2O	3.000e+13	0.000	3011.47
C2H4+O<=>CH3+HCO	1.355e+07	1.880	178.78
PXCH2+CH3<=>H+C2H4	1.200e+13	0.000	-573.61
C2H5 (+M) =>C2H4+H (+M)	8.200e+13	0.000	39913.96
LOW / 1.000e+17	0.000	33460.80	/
! FCCHECK/ 0.2500	97.00	0.7500	1379.00 0.0000 0.00
TROE/ 0.75	97.00	1379.00	/
C2H4+H (+M) =>C2H5 (+M)	3.975e+09	1.280	1290.63
LOW / 4.715e+18	0.000	755.26	/
! FCCHECK/ 0.2400	40.00	0.7600	1025.00 0.0000 0.00
TROE/ 0.76	40.00	1025.00	/
C2H5+CH3<=>C2H4+CH4	1.140e+12	0.000	0.00
C2H5+O2<=>C2H4+HO2	1.024e+10	0.000	-2186.90
C2H5+O<=>CH2O+CH3	6.624e+13	0.000	0.00
C2H6+H<=>C2H5+H2	1.400e+09	1.500	7433.08
C2H6+O<=>C2H5+OH	1.000e+09	1.500	5831.74
C2H6+OH<=>C2H5+H2O	7.200e+06	2.000	860.42
C2H6+CH3<=>C2H5+CH4	1.500e-07	6.000	6070.75
C2H6+HO2<=>C2H5+H2O2	1.700e+13	0.000	20530.59
C2H6+O2<=>C2H5+HO2	6.000e+13	0.000	51864.24
C2H6+TXCH2<=>C2H5+CH3	2.200e+13	0.000	8675.91
C2H2+CH<=>C3H3	3.000e+13	0.000	0.00
C2H2+PXCH2<=>C3H3+H	1.800e+14	0.000	0.00

C2H2+TXCH2<=>C3H3+H	1.200e+13	0.000	6596.56
C2H2+HCCO<=>C3H3+CO	1.000e+11	0.000	2987.57
C3H3+O<=>CH2O+C2H	2.000e+13	0.000	0.00
C3H3+O<=>C2H2+CO+H	1.400e+14	0.000	0.00
C3H3+TXCH2<=>C4H4+H	4.000e+13	0.000	0.00
C3H3+CH3=>C2H5+C2H	1.000e+13	0.000	37464.15
C3H3+O2<=>HCO+CH2CO	3.010e+10	0.000	2868.07
C3H3+O<=>C2H3+CO	3.800e+13	0.000	0.00
C3H3+CH<=>UXC4H3+H	7.000e+13	0.000	0.00
C3H4+M=>C3H3+H+M	2.000e+18	0.000	79923.52
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/ NXC10H22/3.00/ TMB/3.00/ A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/ C3H4+H<=>C3H3+H2	2.000e+07	2.000	4995.22
C3H4+CH3<=>C3H3+CH4	2.000e+11	0.000	7695.98
C3H4+OH<=>C3H3+H2O	2.000e+07	2.000	999.04
C3H4+H<=>C3H5	2.000e+12	0.000	2700.76
C3H4<=>PXC3H4	1.200e+15	0.000	92311.19
PXC3H4+H<=>C2H2+CH3	1.300e+05	2.500	999.04
PXC3H4+OH<=>C3H3+H2O	2.000e+07	2.000	999.04
PXC3H4+CH3<=>C3H3+CH4	1.500e+00	3.500	5592.73
C3H5+H<=>C3H4+H2	3.330e+12	0.000	0.00
C3H5+O2<=>C3H4+HO2	6.000e+11	0.000	10014.34
C3H6=>C2H3+CH3	3.150e+15	0.000	85803.06
C3H6+H<=>C3H5+H2	5.000e+12	0.000	1505.74
C3H6+OH<=>C3H5+H2O	4.000e+12	0.000	0.00
C3H6+CH3<=>C3H5+CH4	8.960e+12	0.000	8508.60
C3H6+O<=>C2H4+CH2O	5.900e+13	0.000	5019.12
C3H6+O<=>C2H5+HCO	3.600e+12	0.000	0.00
C3H6+OH<=>C2H5+CH2O	7.900e+12	0.000	0.00
NXC3H7<=>CH3+C2H4	9.600e+13	0.000	31022.94
NXC3H7<=>H+C3H6	1.250e+14	0.000	37021.99
NXC3H7+O2<=>C3H6+HO2	1.000e+12	0.000	4995.22
IXC3H7<=>C3H6+H	6.300e+13	0.000	36926.39
IXC3H7<=>C2H4+CH3	2.000e+10	0.000	29517.21
IXC3H7+O2<=>C3H6+HO2	1.000e+12	0.000	4995.22
C2H5+CH3<=>C3H8	7.000e+12	0.000	0.00
C3H8+H<=>IXC3H7+H2	1.000e+14	0.000	8341.30
C3H8+H<=>NXC3H7+H2	1.300e+14	0.000	9703.63
C3H8+O<=>IXC3H7+OH	2.600e+13	0.000	4469.41
C3H8+O<=>NXC3H7+OH	3.000e+13	0.000	5760.04
C3H8+OH<=>IXC3H7+H2O	2.800e+12	0.000	860.42
C3H8+OH<=>NXC3H7+H2O	3.700e+12	0.000	1649.14
C3H8+HO2=>IXC3H7+H2O2	2.000e+12	0.000	17017.21
IXC3H7+H2O2=>C3H8+HO2	4.160e+11	0.000	7433.08
C3H8+HO2=>NXC3H7+H2O2	1.700e+13	0.000	20482.79
NXC3H7+H2O2=>C3H8+HO2	2.330e+12	0.000	9823.14
C3H8+CH3=>CH4+IXC3H7	1.300e+12	0.000	11615.68
IXC3H7+CH4=>CH3+C3H8	1.010e+13	0.000	18570.75
CH3+C3H8=>CH4+NXC3H7	4.000e+11	0.000	9512.43
NXC3H7+CH4=>CH3+C3H8	3.120e+12	0.000	16467.50
C3H8+O2=>IXC3H7+HO2	4.000e+13	0.000	47538.24
IXC3H7+HO2=>C3H8+O2	2.080e+12	0.000	0.00
C3H8+O2=>NXC3H7+HO2	4.000e+13	0.000	47538.24
NXC3H7+HO2=>C3H8+O2	2.080e+12	0.000	0.00

C3H8+CH3O=>NXC3H7+CH3OH	3.000e+11	0.000	7002.87
NXC3H7+CH3OH=>C3H8+CH3O	1.220e+10	0.000	9201.72
C3H8+CH3O=>IXC3H7+CH3OH	3.000e+11	0.000	7002.87
IXC3H7+CH3OH=>C3H8+CH3O	1.220e+10	0.000	9201.72
C2H2+C2H<=>C4H2+H	3.000e+13	0.000	0.00
C4H2+OH<=>C2H2+HCCO	1.500e+13	0.000	0.00
C2H2+C2H<=>UXC4H3	1.200e+12	0.000	0.00
2C2H2=>UXC4H3+H	2.000e+13	0.000	54015.30
UXC4H3+M<=>C4H2+H+M	1.000e+16	0.000	59751.43
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			
SXC4H3+M<=>C4H2+H+M	1.000e+16	0.000	59751.43
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			
UXC4H3+H<=>C4H2+H2	2.000e+13	0.000	0.00
SXC4H3+H<=>C4H2+H2	2.000e+13	0.000	0.00
UXC4H3+O2=>C2H+2HCO	1.000e+12	0.000	2007.65
SXC4H3+O2=>C2H+CH2O+CO	1.000e+12	0.000	2007.65
C2H2+C2H3<=>C4H4+H	1.600e+13	0.000	25095.60
UXC4H3+H+M<=>C4H4+M	1.000e+15	0.000	0.00
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			
SXC4H3+H+M<=>C4H4+M	1.000e+15	0.000	0.00
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			
C4H4+H<=>UXC4H3+H2	1.500e+14	0.000	10205.54
C4H4+H<=>SXC4H3+H2	1.500e+14	0.000	10205.54

C4H4+OH<=>UXC4H3+H2O	7.000e+13	0.000	3011.47
C4H4+OH<=>SXC4H3+H2O	7.000e+13	0.000	3011.47
C4H4+C2H<=>UXC4H3+C2H2	4.000e+13	0.000	0.00
C4H4+C2H<=>SXC4H3+C2H2	4.000e+13	0.000	0.00
C4H4+C2H<=>C4H2+C2H3	1.000e+13	0.000	0.00
C2H2+C2H3<=>UXC4H5	1.200e+12	0.000	0.00
C4H4+H<=>SXC4H5	5.500e+12	0.000	2390.06
C4H4+H<=>UXC4H5	5.500e+12	0.000	2390.06
SXC4H5+H<=>C4H4+H2	2.000e+13	0.000	0.00
UXC4H5+H<=>C4H4+H2	2.000e+13	0.000	0.00
UXC4H5+M<=>SXC4H5+M	1.000e+14	0.000	0.00
UXC4H5+O2=>C2H3+2HCO	1.000e+12	0.000	2007.65
SXC4H5+O2=>C2H3+CO+CH2O	1.000e+12	0.000	2007.65
C4H6=>2C2H3	4.030e+19	-1.000	98231.36
C2H3+C2H4<=>C4H6+H	1.000e+11	0.000	7289.67
C3H3+CH3=>C4H6	2.000e+12	0.000	0.00
C4H6=>C3H3+CH3	1.000e+12	0.000	59512.43
C4H6+H<=>UXC4H5+H2	3.000e+07	2.000	13001.91
C4H6+H<=>SXC4H5+H2	3.000e+07	2.000	5999.04
C4H6+OH<=>UXC4H5+H2O	2.000e+07	2.000	4995.22
C4H6+OH<=>SXC4H5+H2O	2.000e+07	2.000	2007.65
C4H6+O<=>C2H4+CH2CO	1.000e+12	0.000	0.00
C4H6+O<=>CH2O+C3H4	1.000e+12	0.000	0.00
C4H6+OH<=>C2H5+CH2CO	1.000e+12	0.000	0.00
C4H6+OH<=>CH2O+C3H5	2.000e+12	0.000	0.00
C4H6+OH<=>C2H3+CH3CHO	5.000e+12	0.000	0.00
C4H7<=>C4H6+H	1.200e+14	0.000	49330.78
C4H7<=>C2H4+C2H3	1.000e+11	0.000	37021.99
H+C4H7<=>C4H6+H2	3.160e+12	0.000	0.00
C4H7+O2<=>C4H6+HO2	1.000e+11	0.000	0.00
2C4H7<=>C4H6+PXC4H8	3.160e+12	0.000	0.00
C4H7+CH3<=>C4H6+CH4	1.000e+13	0.000	0.00
C4H7+C2H3<=>C4H6+C2H4	4.000e+12	0.000	0.00
C4H7+C2H5<=>C4H6+C2H6	4.000e+12	0.000	0.00
C4H7+C2H5<=>PXC4H8+C2H4	5.000e+11	0.000	0.00
C4H7+C3H5<=>C4H6+C3H6	4.000e+13	0.000	0.00
C3H5+CH3<=>PXC4H8	1.000e+13	0.000	0.00
PXC4H8=>C2H3+C2H5	2.000e+18	-1.000	96845.12
PXC4H8=>H+C4H7	4.110e+18	-1.000	97442.64
PXC4H8+H<=>C4H7+H2	5.000e+13	0.000	3895.79
PXC4H8+O<=>CH3CHO+C2H4	2.505e+12	0.000	0.00
PXC4H8+O<=>CH3+C2H5+CO	1.625e+13	0.000	860.42
PXC4H8+O<=>C3H6+CH2O	7.230e+05	2.300	-1051.63
PXC4H8+O<=>C4H7+OH	1.300e+13	0.000	4493.31
PXC4H8+OH<=>CH3CHO+C2H5	1.000e+11	0.000	0.00
PXC4H8+OH<=>CH3+C2H6+CO	1.000e+10	0.000	0.00
PXC4H8+OH<=>NXC3H7+CH2O	6.500e+12	0.000	0.00
PXC4H8+OH<=>C4H7+H2O	1.750e+13	0.000	6955.07
PXC4H8+CH3<=>C4H7+CH4	1.000e+11	0.000	7313.58
PXC4H8+O2=>C4H7+HO2	4.000e+12	0.000	40009.56
PXC4H8+HO2<=>C4H7+H2O2	1.000e+11	0.000	17065.01
PXC4H8+C2H5<=>C4H7+C2H6	1.000e+11	0.000	8006.69
PXC4H8+C3H5=>C4H7+C3H6	8.000e+10	0.000	12404.40
PXC4H9<=>C2H5+C2H4	2.500e+13	0.000	28824.09
PXC4H9<=>PXC4H8+H	1.260e+13	0.000	38623.33
PXC4H9+O2<=>PXC4H8+HO2	1.000e+12	0.000	2007.65
C5H9=>C3H5+C2H4	2.500e+13	0.000	30019.12
C5H9=>C2H3+C3H6	2.500e+13	0.000	30019.12
PXC5H10<=>C2H5+C3H5	3.160e+16	0.000	80927.34
PXC5H10+H=>C5H9+H2	2.800e+13	0.000	4015.30
PXC5H10+O=>C5H9+OH	2.540e+05	2.600	-1123.33
PXC5H10+OH=>C5H9+H2O	6.800e+13	0.000	3059.27
PXC5H10+CH3=>C5H9+CH4	1.000e+11	0.000	7313.58

PXC5H11=>C2H4+NXC3H7	2.500e+13	0.000	28776.29
PXC6H12=>NXC3H7+C3H5	3.160e+16	0.000	80927.34
PXC6H12+H=>C4H7+C2H4+H2	2.800e+07	2.000	7695.98
PXC6H12+H=>C3H5+C3H6+H2	8.000e+06	2.000	4995.22
PXC6H12+H=>PXC4H8+C2H3+H2	8.000e+06	2.000	4995.22
PXC6H12+O=>C4H7+C2H4+OH	5.000e+13	0.000	7863.29
PXC6H12+O=>C3H5+C3H6+OH	2.800e+13	0.000	5210.33
PXC6H12+O=>PXC4H8+C2H3+OH	2.800e+13	0.000	5210.33
PXC6H12+OH=>C4H7+C2H4+H2O	4.300e+09	1.100	1816.44
PXC6H12+OH=>C3H5+C3H6+H2O	1.300e+09	1.300	693.12
PXC6H12+OH=>PXC4H8+C2H3+H2O	1.300e+09	1.300	693.12
PXC6H13=>PXC4H9+C2H4	2.500e+13	0.000	28776.29
PXC7H14=>PXC4H9+C3H5	3.160e+16	0.000	80927.34
PXC7H14+H=>3C2H4+CH3	7.200e+12	2.000	2896.75
PXC7H14+H=>C3H6+C2H5+C2H4	7.200e+12	1.300	1298.76
PXC7H14+H=>C2H4+C4H6+H2+CH3	5.800e+04	2.500	289.20
PXC7H14+OH=>C2H4+C4H6+H2O+CH3	3.000e+06	2.000	-1505.74
PXC7H14+HO2=>H2O2+C2H4+C4H6+CH3	6.400e+03	2.600	12380.50
PXC7H14+C2H5=>C2H6+C2H4+C4H6+CH3	1.400e+00	3.500	4330.78
PXC7H14+O=>OH+C2H4+C4H6+CH3	9.200e+10	0.700	3824.09
PXC7H15=>PXC5H11+C2H4	2.000e+13	0.000	28776.29
PXC7H15+O2=>PXC7H14+HO2	3.200e+12	0.000	4995.22
PXC7H15=>PXC5H10+C2H5	4.000e+13	0.000	28776.29
PXC7H15=>PXC4H8+NXC3H7	2.000e+13	0.000	28776.29
PXC7H15=>PXC6H12+CH3	2.000e+13	0.000	30970.36
PXC7H15=>PXC4H9+C3H6	2.000e+13	0.000	28776.29
SXC10H21=>PXC7H15+C3H6	1.500e+13	0.000	28274.38
TXC10H21=>PXC6H13+PXC4H8	1.500e+13	0.000	28274.38
NXC10H22=>2PXC5H11	3.200e+16	0.000	81022.94
NXC10H22=>PXC4H9+PXC6H13	3.100e+16	0.000	84335.56
NXC10H22=>NXC3H7+PXC7H15	3.100e+16	0.000	84335.56
NXC10H22+O2=>TXC10H21+HO2	3.000e+14	0.000	47562.14
NXC10H22+O2=>SXC10H21+HO2	3.000e+14	0.000	47562.14
NXC10H22+OH=>TXC10H21+H2O	1.300e+07	2.000	-764.82
NXC10H22+OH=>SXC10H21+H2O	1.300e+07	2.000	-764.82
NXC10H22+HO2=>TXC10H21+H2O2	4.000e+13	0.000	17017.21
NXC10H22+HO2=>SXC10H21+H2O2	4.000e+13	0.000	17017.21
NXC10H22+CH3=>TXC10H21+CH4	1.000e+12	0.000	9591.30
NXC10H22+CH3=>SXC10H21+CH4	1.000e+12	0.000	9591.30
NXC10H22+H=>TXC10H21+H2	4.500e+07	2.000	4995.22
NXC10H22+H=>SXC10H21+H2	4.500e+07	2.000	4995.22
NXC10H22+O=>TXC10H21+OH	3.250e+13	0.000	5210.33
NXC10H22+O=>SXC10H21+OH	3.250e+13	0.000	5210.33
SXC10H21=>TXC10H21	2.000e+11	0.000	18116.63
TXC10H21=>SXC10H21	2.000e+11	0.000	18116.63
SXC10H21+O2=>SXRO2	4.000e+12	0.000	0.00
SXRO2=>SXC10H21+O2	3.750e+21	-1.700	35659.66
TXC10H21+O2=>SXRO2	4.000e+12	0.000	0.00
SXRO2=>TXC10H21+O2	3.750e+21	-1.700	35659.66
SXRO2=>TX2XRO2H	2.000e+11	0.000	17017.21
TX2XRO2H=>SXRO2	1.000e+11	0.000	12500.00
TX2XRO2H<=>PXC10H20+HO2	8.500e+12	0.000	25621.41
PXC10H20<=>PXC7H15+C3H5	3.500e+16	0.000	70936.90
TX2XRO2H+O2<=>T2O2RO2H	2.500e+11	0.000	0.00
T2O2RO2H<=>TX2ORO2H+OH	3.500e+13	0.000	24976.10
TX2ORO2H=>CH2O+CO+3C2H4+C2H5+OH	7.000e+15	0.000	41945.51
2C3H3=>A1XC6H6	5.000e+11	0.000	0.00
C3H4+C3H3=>A1XC6H6+H	2.000e+11	0.000	2000.48
UXC6H7=>A1XC6H6+H	1.000e+10	0.000	0.00
A1XXC6H5<=>UXC6H5	4.000e+13	0.000	72896.75
A1XC6H6=>C4H4+C2H2	1.000e+15	0.000	107552.58
A1XXC6H5=>UXC4H3+C2H2	4.500e+13	0.000	72521.51
A1XC6H6=>A1XXC6H5+H	4.410e+29	-3.900	117088.91

A1XC6H6+H<=>A1XXC6H5+H2	7.900e+13	0.000	9990.44
A1XC6H6+OH<=>A1XXC6H5+H2O	1.630e+08	1.420	1457.93
A1XC6H6+O<=>A1XXC6H5+OH	3.553e+01	3.800	939.29
A1XC6H6+O2<=>A1XXC6H5+HO2	6.300e+13	0.000	60000.00
A1XC6H6+O<=>C6H5O+H	2.780e+13	0.000	4909.18
A1XXC6H5+HO2<=>C6H5O+OH	5.000e+13	0.000	999.04
A1XXC6H5+O2=>C6H5O+O	8.090e+11	0.000	7468.93
C6H5O+H<=>C6H5OH	2.500e+14	0.000	0.00
C6H5OH+H<=>C6H5O+H2	1.150e+14	0.000	12399.62
C6H5OH+H<=>A1XC6H6+OH	2.210e+13	0.000	7906.31
C6H5OH+OH<=>C6H5O+H2O	6.000e+12	0.000	0.00
C6H5OH+O<=>C6H5O+OH	1.260e+13	0.000	2899.14
C6H5O<=>C5H5+CO	2.510e+11	0.000	43905.35
C5H5+H<=>C5H6	1.000e+14	0.000	0.00
C5H5+O<=>UXC4H5+CO	1.000e+14	0.000	0.00
C5H5+O<=>C5H5O	1.000e+13	0.000	0.00
C5H5+HO2<=>C5H5O+OH	3.000e+13	0.000	0.00
C5H6+H<=>C5H5+H2	2.190e+08	1.770	2999.52
C5H6+O<=>C5H5+OH	1.810e+13	0.000	3080.78
C5H6+OH<=>C5H5+H2O	3.430e+09	1.180	-446.94
C5H6+O2<=>C5H5O+OH	1.000e+13	0.000	20712.24
C5H5O<=>UXC4H5+CO	2.510e+11	0.000	43900.57
A1C2H+H<=>A1XXC6H5+C2H2	1.000e+14	0.000	0.00
A1C2H+OH=>A1XC6H6+HCCO	1.000e+13	0.000	0.00
A1C2H+H<=>A1C2HX+H2	1.000e+14	0.000	0.00
A1C2H+CH3<=>A1C2HX+CH4	2.000e+13	0.000	0.00
A1C2HX+O2=>UXC6H5+2CO	1.000e+13	0.000	0.00
A1C2H+H<=>A1C2HY+H2	1.000e+14	0.000	0.00
A1C2H+CH3<=>A1C2HY+CH4	2.000e+13	0.000	0.00
A1C2HY+C2H2<=>A1C2HAC	1.000e+13	0.000	0.00
A1C2HAC<=>A2XX	1.000e+10	0.000	0.00
A2XX+H<=>A2XC10H8	1.000e+13	0.000	0.00
A2XC10H8+H<=>A2XX+H2	7.900e+13	0.000	9990.44
A2XC10H8+OH<=>A2XX+H2O	1.630e+08	1.400	1457.93
A2XC10H8+CH3<=>A2XX+CH4	2.000e+13	0.000	0.00
A2XX+C2H2<=>A2R5+H	1.000e+13	0.000	0.00
A2R5+H<=>A2R5X+H2	1.000e+14	0.000	0.00
A2R5+CH3<=>A2R5X+CH4	2.000e+13	0.000	0.00
A2R5C2H+H<=>A2R5X+C2H2	1.000e+14	0.000	0.00
A2R5C2H+H<=>A2R5C2HY+H2	1.000e+14	0.000	0.00
A2R5C2H+CH3<=>A2R5C2HY+CH4	2.000e+13	0.000	0.00
A2R5C2HY+C2H2<=>ANC2HAC	1.000e+13	0.000	0.00
ANC2HAC<=>A3R5X	1.000e+10	0.000	0.00
A3R5+H<=>A3R5X+H2	1.000e+14	0.000	0.00
A3R5+CH3<=>A3R5X+CH4	2.000e+13	0.000	0.00
A3R5X+C2H2<=>A3R5AC	1.000e+13	0.000	0.00
A2R5+OH=>A2XC10H8+HCCO	1.000e+13	0.000	0.00
A2R5X+O2=>A2XX+2CO	1.000e+13	0.000	0.00
A3R5+OH=>A2R5C2H+HCO+TXCH2	1.000e+13	0.000	0.00
A3R5AC=>A4+H	1.000e+10	0.000	0.00
A4+H=>A3R5AC	2.509e+17	0.000	52770.08
A4+OH=>A3R5+HCCO	1.300e+13	0.000	10994.26
A1CH3+OH<=>A1CH2+H2O	5.190e+09	1.000	874.76
A1CH3+OH<=>A1CH2O+H2	2.290e+12	0.000	-358.51
A1CH3+OH<=>A1CH2OH+H	6.600e+12	0.000	10590.34
A1CH3+O2<=>A1CH2+HO2	3.000e+14	0.000	43021.03
A1CH3+H<=>A1CH2+H2	1.260e+14	0.000	8391.97
A1CH3+H<=>A1XC6H6+CH3	1.200e+13	0.000	5121.89
A1CH3<=>A1XXC6H5+CH3	1.000e+16	0.000	96904.88
A1CH3<=>A1CH2+H	2.820e+15	0.000	88814.53
A1CH3+A1XXC6H5<=>A1XC6H6+A1CH2	2.100e+12	0.000	4402.49
A1CH3+CH3<=>CH4+A1CH2	3.160e+12	0.000	11099.43
A1CH3+O<=>A1CH2+OH	6.300e+11	0.000	0.00

A1CH3+O<=>A1CH2O+H	1.550e+13	0.000	3974.67
A1CH3+HO2<=>A1CH2+H2O2	3.000e+14	0.000	21510.52
UXC4H5+C3H4<=>A1CH3+H	2.000e+11	0.000	3699.81
UXC4H5+PXC3H4<=>A1CH3+H	3.160e+11	0.000	3699.81
A1CH2+O<=>A1CHO+H	3.500e+13	0.000	0.00
A1CH2+O<=>A1XC6H6+HCO	3.500e+13	0.000	0.00
A1CH2+HO2<=>A1CHO+H+OH	3.500e+13	0.000	0.00
A1CH2+HO2=>A1XC6H6+HCO+OH	3.500e+13	0.000	0.00
2A1CH2<=>C14H14	5.000e+12	0.000	499.52
A1CH2+O2<=>A1CH2O+O	6.310e+12	0.000	42999.52
A1CH2OH+O2=>A1CHO+HO2+H	2.000e+14	0.000	41419.69
A1CH2OH+OH<=>A1CH2O+H2O	5.000e+12	0.000	0.00
A1CH2OH+H<=>A1CH2O+H2	8.000e+13	0.000	8233.75
A1CH2OH+H<=>A1XC6H6+CH2OH	1.200e+13	0.000	5150.57
A1CH2OH+A1XXC6H5<=>A1CHO+A1XC6H6+H	1.400e+12	0.000	4402.49
A1CH2O+M=>A1CHO+H+M	2.500e+11	0.000	0.00
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/ NXC10H22/3.00/ TMB/3.00/ A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/ A1CH2O+H<=>A1CHO+H2	3.000e+13	0.000	0.00
A1CH2O+O<=>A1CHO+OH	4.200e+13	0.000	0.00
A1CH2O+OH<=>A1CHO+H2O	2.400e+13	0.000	0.00
A1CH2O+O2<=>A1CHO+HO2	1.000e+13	0.000	5019.12
A1CH2O+H<=>A1CH2OH	2.500e+13	0.000	0.00
A1CHO<=>A1CO+H	3.980e+15	0.000	83699.81
A1CHO+O2<=>A1CO+HO2	1.020e+13	0.000	38969.89
A1CHO+OH<=>A1CO+H2O	1.710e+09	1.180	-446.94
A1CHO+H<=>A1CO+H2	5.000e+13	0.000	4930.69
A1CHO+H<=>A1XC6H6+HCO	1.200e+13	0.000	5150.57
A1CHO+O<=>A1CO+OH	9.040e+12	0.000	3080.78
A1CHO+HO2<=>A1CO+H2O2	1.990e+12	0.000	11663.48
A1CHO+CH3<=>A1CO+CH4	2.770e+03	2.810	5776.77
A1CHO+A1XXC6H5<=>A1CO+A1XC6H6	7.010e+11	0.000	4402.49
A1CO<=>A1XXC6H5+CO	3.980e+14	0.000	29412.05
A1CO+H<=>A1XC6H6+CO	3.000e+13	0.000	0.00
TMB+OH<=>XYLXCH2+H2O	5.190e+09	1.000	874.76
TMB+OH<=>XYLXCH2O+H2	2.290e+12	0.000	-358.51
TMB+OH<=>XYLXCH2OH+H	6.600e+12	0.000	10590.34
TMB+O2<=>XYLXCH2+HO2	3.000e+14	0.000	43021.03
TMB+H<=>XYLXCH2+H2	4.000e+14	0.000	8391.97
TMB+H<=>A1X2CH3+CH3	1.200e+13	0.000	5121.89
TMB<=>XYLX+CH3	1.000e+16	0.000	91897.71
TMB<=>XYLXCH2+H	5.000e+15	0.000	84847.04
TMB+CH3<=>CH4+XYLXCH2	3.160e+12	0.000	11099.43
TMB+O<=>XYLXCH2+OH	6.300e+11	0.000	0.00
TMB+O<=>XYLXCH2O+H	1.550e+13	0.000	3974.67
TMB+HO2<=>XYLXCH2+H2O2	3.000e+14	0.000	21510.52
XYLXCH2+O<=>XYLXCHO-1+H	3.500e+13	0.000	0.00
XYLXCH2+O<=>A1X2CH3+HCO	3.500e+13	0.000	0.00
XYLXCH2+HO2=>XYLXCHO-1+H+OH	3.500e+13	0.000	0.00
XYLXCH2+HO2=>A1X2CH3+HCO+OH	3.500e+13	0.000	0.00
XYLXCH2+O2<=>XYLXCH2O+O	6.310e+12	0.000	42999.52
XYLXCH2OH+O2=>XYLXCHO-1+HO2+H	2.000e+14	0.000	41419.69
XYLXCH2OH+OH<=>XYLXCHO-2+H2O	5.000e+12	0.000	0.00
XYLXCH2OH+H<=>XYLXCHO-2+H2	8.000e+13	0.000	8233.75

XYLCH2OH+H<=>A1X2CH3+CH2OH	1.200e+13	0.000	5150.57
XYLCH2OH+XYLX=>XYLXCHO-1+A1X2CH3+H	1.400e+12	0.000	4402.49
XYLXCH2O+M=>XYLXCHO-1+H+M	2.500e+11	0.000	0.00
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/ A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/			
XYLXCH2O+H<=>XYLXCHO-1+H2	3.000e+13	0.000	0.00
XYLXCH2O+O<=>XYLXCHO-1+OH	4.200e+13	0.000	0.00
XYLXCH2O+OH<=>XYLXCHO-1+H2O	2.400e+13	0.000	0.00
XYLXCH2O+O2<=>XYLXCHO-1+HO2	1.000e+13	0.000	5019.12
XYLXCH2O+H<=>XYLCH2OH	2.500e+13	0.000	0.00
XYLXCHO-1<=>XYLXCO+H	3.980e+15	0.000	83699.81
XYLXCHO-1+O2<=>XYLXCO+HO2	1.020e+13	0.000	38969.89
XYLXCHO-1+OH<=>XYLXCO+H2O	1.710e+09	1.180	-446.94
XYLXCHO-1+H<=>XYLXCO+H2	5.000e+13	0.000	4930.69
XYLXCHO-1+H<=>A1X2CH3+HCO	1.200e+13	0.000	5150.57
XYLXCHO-1+O<=>XYLXCO+OH	9.040e+12	0.000	3080.78
XYLXCHO-1+HO2<=>XYLXCO+H2O2	1.990e+12	0.000	11663.48
XYLXCHO-1+CH3<=>XYLXCO+CH4	2.770e+03	2.810	5776.77
XYLXCHO-1+XYLX<=>XYLXCO+A1X2CH3	7.010e+11	0.000	4402.49
XYLXCO<=>XYLX+CO	3.980e+14	0.000	29412.05
XYLXCO+H<=>A1X2CH3+CO	3.000e+13	0.000	0.00
A1X2CH3+OH<=>TYLXCH2+H2O	5.190e+09	1.000	874.76
A1X2CH3+OH<=>TYLXCH2O+H2	2.290e+12	0.000	-358.51
A1X2CH3+OH<=>TYLCH2OH+H	6.600e+12	0.000	10590.34
A1X2CH3+O2<=>TYLXCH2+HO2	3.000e+14	0.000	43021.03
A1X2CH3+H<=>TYLXCH2+H2	4.000e+14	0.000	8365.20
A1X2CH3+H<=>A1CH3+CH3	1.200e+13	0.000	5121.89
A1X2CH3<=>TYLX+CH3	1.000e+16	0.000	91897.71
A1X2CH3<=>TYLXCH2+H	5.000e+15	0.000	84847.04
A1X2CH3+TYLX<=>A1CH3+TYLXCH2	2.100e+12	0.000	4402.49
A1X2CH3+CH3<=>CH4+TYLXCH2	3.160e+12	0.000	11099.43
A1X2CH3+O<=>TYLXCH2+OH	6.300e+11	0.000	0.00
A1X2CH3+O<=>TYLXCH2O+H	1.550e+13	0.000	3974.67
A1X2CH3+HO2<=>TYLXCH2+H2O2	3.000e+14	0.000	21510.52
TYLXCH2+O<=>TYLXCHO-1+H	3.500e+13	0.000	0.00
TYLXCH2+O<=>A1CH3+HCO	3.500e+13	0.000	0.00
TYLXCH2+HO2<=>TYLXCHO-1+H+OH	3.500e+13	0.000	0.00
TYLXCH2+HO2=>A1CH3+HCO+OH	3.500e+13	0.000	0.00
TYLXCH2+O2<=>TYLXCH2O+O	6.310e+12	0.000	42999.52
TYLCH2OH+O2=>TYLXCHO-1+HO2+H	2.000e+14	0.000	41419.69
TYLCH2OH+OH<=>TYLXCHO-2+H2O	5.000e+12	0.000	0.00
TYLCH2OH+H<=>TYLXCHO-2+H2	8.000e+13	0.000	8233.75
TYLCH2OH+H<=>A1CH3+CH2OH	1.200e+13	0.000	5150.57
TYLCH2OH+TYLX<=>TYLXCHO-1+A1CH3+H	1.400e+12	0.000	4402.49
TYLXCH2O+M<=>TYLXCHO-1+H+M	2.500e+11	0.000	0.00
N2/0.40/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ CH4/3.00/			
NXC10H22/3.00/			
TMB/3.00/			
A4X/0.00/ A4C2H/0.00/			

A4C2HY/0.00/ A5X/0.00/ A5/0.00/

TYLXCH2O+H<=>TYLXCHO-1+H2	3.000e+13	0.000	0.00
TYLXCH2O+O<=>TYLXCHO-1+OH	4.200e+13	0.000	0.00
TYLXCH2O+OH<=>TYLXCHO-1+H2O	2.400e+13	0.000	0.00
TYLXCH2O+O2<=>TYLXCHO-1+HO2	1.000e+13	0.000	5019.12
TYLXCH2O+H<=>TYLCH2OH	2.500e+13	0.000	0.00
TYLXCHO-1<=>TYLXCO+H	3.980e+15	0.000	83699.81
TYLXCHO-1+O2<=>TYLXCO+HO2	1.020e+13	0.000	38969.89
TYLXCHO-1+OH<=>TYLXCO+H2O	1.710e+09	1.180	-446.94
TYLXCHO-1+H<=>TYLXCO+H2	5.000e+13	0.000	4930.69
TYLXCHO-1+H<=>A1CH3+HCO	1.200e+13	0.000	5150.57
TYLXCHO-1+O<=>TYLXCO+OH	9.040e+12	0.000	3080.78
TYLXCHO-1+HO2<=>TYLXCO+H2O2	1.990e+12	0.000	11663.48
TYLXCHO-1+CH3<=>TYLXCO+CH4	2.770e+03	2.810	5776.77
TYLXCHO-1+TYLX<=>TYLXCO+A1CH3	7.010e+11	0.000	4402.49
TYLXCO<=>TYLX+CO	3.980e+14	0.000	29412.05
TYLXCO+H<=>A1CH3+CO	3.000e+13	0.000	0.00
TYLX=>A1CH2	3.000e+19	0.000	0.00
XYLX=>TYLXCH2	3.000e+19	0.000	0.00

A.1.2 IWR Mechanismus

ELEMENTS

C H O N
END

SPECIES

C_4C5H8 C_4C6H10 C_C10H20 C_C10H21 C4H8_1 C_C5H10 C_C5H11
 C_C6H12 C_C6H13 C_C7H14 C_C7H15 C_C8H16 C_C8H17 C_C9H18
 C_C9H19 C_C5H9_1 C_C5H9_2 C_C6H11_1 C_C6H11_2 C_C6H11_3 C_C7H13_1
 C_C7H13_2 C_C7H13_3 C_C8H15_1 C_C8H15_2 C_C8H15_3 C_C9H17_2 C_C9H17_3
 SCH2 D_C10H20 D_C10H21 C4H8_2 D_C5H10 D_C5H11 D_C6H12
 D_C6H13 D_C7H14 D_C7H15 D_C8H16 D_C8H17 D_C9H18 D_C9H19
 D_C8H15_4 D_C9H17_4 E_C10H20 E_C10H21 E_C6H12 E_C6H13 E_C7H14
 E_C7H15 E_C8H16 E_C8H17 E_C9H18 E_C9H19 CH2 F_C10H20
 F_C10H21 F_C7H15 F_C8H16 F_C8H17 F_C9H18 F_C9H19 F_C5H9_1
 F_C6H11_1 F_C7H13_1 F_C8H15_1 F_C9H17_1 G_C10H20 G_C10H21 G_C9H19
 G_C5H9_2 G_C6H11_2 G_C7H13_2 G_C8H15_2 G_C9H17_2 H_C7H13_3 H_C8H15_3
 H_C9H17_3 I_C9H17_4 A3C10H19 B4C10H19 C C_2_C4H8 C10H22
 C2H C2H2 C2H3 C2H4 C2H5 C2H5O C2H5OH
 C2H6 C3H2 C3H3 C3H4 C3H5 C3H6 C3H8
 C4H10 C4H2 C4H6 C4H7 C5C10H19 CH CH2CH2OH
 CH2CHO CH2CO CH2O CH2OH CH3 CH3CHO CH3CHOH
 CH3CO CH3O CH3O2 CH3O2H CH3OH CH4 CHO
 CO CO2 D1C10H19 E2C10H19 F3C10H19 G4C10H19 H
 H2 H2O H2O2 HCCO HO2 I_C3H7 I_C4H10
 I_C4H7 I_C4H8 I_C4H9 N_C3H7 N2 O O2
 OH P_C4H9 S_C4H9 T_C4H9
 END

REACTIONS KJOULES/MOLE MOLES

```

!<IWR>*****
!<IWR>****      01.      H2-O2 React. (no HO2, H2O2)
!<IWR>*****
O2  + H          = OH    + O          9.700E+13  0.000  62.100
H2  + O          = OH    + H          5.060E+04  2.670  26.300
H2  + OH         = H2O   + H          1.000E+08  1.600  13.800
OH  + OH         = H2O   + O          1.500E+09  1.140  0.420
!<IWR>*****

```

```

!<IWR>****      02.  Recombination Reactions
!<IWR>*****
H   + H   + M = H2   + M           1.800E+18 -1.000   0.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
O   + O   + M = O2   + M           5.400E+13  0.000  -7.400
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
H   + OH  + M = H2O  + M           5.530E+22 -2.000   0.000
H2 /1.0 /H2O /2.55 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
!<IWR>*****
!<IWR>****      03.  HO2 Formation/Consumption
!<IWR>*****
H   + O2  + M = HO2  + M           2.100E+18 -0.800   0.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.67 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
HO2 + H   = OH   + OH           1.500E+14  0.000   3.800
HO2 + H   = H2   + O2           3.000E+13  0.000   4.000
HO2 + H   = H2O  + O           3.000E+13  0.000   7.200
HO2 + O   = OH   + O2           2.000E+13  0.000   0.000
HO2 + OH  = H2O  + O2           6.000E+13  0.000   0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      04.  H2O2 Formation/Consumption
!<IWR>*****
HO2 + HO2 = H2O2 + O2           4.220E+14  0.000   50.140
      DUPLICATE
!<IWR>**** BEGIN DUPLICATE REACTION
HO2 + HO2 = H2O2 + O2           1.320E+11  0.000  -6.820
      DUPLICATE
!<IWR>**** END DUPLICATE REACTION
OH  + OH  (+M)= H2O2  (+M)           7.230E+13 -0.370   0.000
      LOW /2.2E+19 -0.76 0.0/
      TROE /0.5 100000 10/
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
H2O2 + H   = H2   + HO2           1.700E+12  0.000  15.700
H2O2 + H   = H2O  + OH           1.000E+13  0.000  15.000
H2O2 + O   = OH   + HO2           9.630E+06  2.000  16.630
H2O2 + OH  = H2O  + HO2           5.400E+12  0.000   4.200
!<IWR>*****
!<IWR>****      05.  CO REACTIONS
!<IWR>*****
CO  + OH   = CO2   + H           4.760E+07  1.230   0.290
CO  + HO2  = CO2   + OH           1.500E+14  0.000  98.700
CO  + O   + M = CO2   + M           1.540E+15  0.000  12.560
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CO  + O2   = CO2   + O           2.500E+12  0.000  200.000
!<IWR>*****
!<IWR>*****
!<IWR>****      10.  CH Reactions
!<IWR>*****
CH  + O   = CO    + H           4.000E+13  0.000   0.000
CH  + O2  = CHO   + O           3.000E+13  0.000   0.000
CH  + CO2 = CHO   + CO           3.400E+12  0.000   2.900
CH  + H2O = CH2O  + H           4.560E+12  0.000  -3.200
CH  + H2O = CH2   + OH           1.140E+12  0.000  -3.200
CH  + OH  = CHO   + H           3.000E+13  0.000   0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      11.  CHO REACTIONS
!<IWR>*****
CHO + M   = CO    + H   + M           4.500E+14  0.000  66.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CHO + H   = CO    + H2           9.000E+13  0.000   0.000
CHO + O   = CO    + OH           3.000E+13  0.000   0.000
CHO + O   = CO2   + H           3.000E+13  0.000   0.000
CHO + OH  = CO    + H2O           1.000E+14  0.000   0.000
CHO + O2  = CO    + HO2           3.000E+12  0.000   0.000

```

```

CHO + CHO      = CH2O + CO      3.000E+13  0.000  0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      12.  CH2 Reactions
!<IWR>*****
CH2 + H        = CH + H2      6.000E+12  0.000 -7.500
CH2 + O        =>CO + H + H    7.600E+13  0.000  0.000
CH2 + CH2      = C2H2 + H2    1.200E+13  0.000  3.400
CH2 + CH2      = C2H2 + H + H  1.100E+14  0.000  3.400
CH2 + CH3      = C2H4 + H    4.200E+13  0.000  0.000
CH2 + O2       = CO + OH + H  1.300E+13  0.000  6.200
CH2 + O2       = CO2 + H2    1.200E+13  0.000  6.200
SCH2 + M       = CH2 + M    1.200E+13  0.000  0.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
SCH2 + O2      = CO + OH + H  3.100E+13  0.000  0.000
CH3 + H        = SCH2 + H2    6.000E+13  0.000  63.200
CH2 + O        = C + H2     4.400E+13  0.000  0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      13.  CH2O Reactions
!<IWR>*****
CH2O + M       = CHO + H + M  1.400E+36 -5.540  404.580
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH2O + H       = CHO + H2    1.270E+08  1.620  9.000
CH2O + O       = CHO + OH    4.150E+11  0.570  11.600
CH2O + OH      = CHO + H2O    3.400E+09  1.180 -1.870
CH2O + HO2     = CHO + H2O2   3.000E+12  0.000  54.700
CH2O + CH3     = CHO + CH4    7.830E-08  6.100  8.200
CH2O + O2      = CHO + HO2    6.000E+13  0.000  170.700
CH2O + M       = H2 + CO + M  3.250E+36 -5.540  404.580
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
!<IWR>*****
!<IWR>****      14.  CH3 Reactions
!<IWR>*****
CH3 + M        = CH2 + H + M  1.000E+16  0.000  379.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH3 + M        = CH + H2 + M  6.900E+14  0.000  345.030
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
SCH2 + CH3     = C2H4 + H    1.600E+13  0.000 -2.380
CH3 + O        = CH2O + H    8.430E+13  0.000  0.000
CH4 (+M)       = CH3 + H (+M) 2.400E+16  0.000  439.000
  LOW / 1.290E+18  0.000  379.97 /
  TROE / 0.000 1350.0  1.0 7830.0 /
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /0.66 /
CH3 + OH       =>CH3O + H    4.000E+14  0.000  64.800
CH3O + H       =>CH3      4.750E+16 -0.130  88.000
CH3 + OH       = SCH2 + H2O   3.000E+13  0.000  11.640
CH3 + O2       = CH2O + OH    1.700E+11  0.000  37.400
CH3 + HO2      = CH3O + OH    1.600E+13  0.000  0.000
CH4 + O2       = CH3 + HO2    3.900E+13  0.000  238.000
CH3 + CH3 (+M) = C2H6 (+M)   3.610E+13  0.000  0.000
  LOW / 3.630E+41 -7.000  11.60 /
  TROE / 0.620 73.0 1180.0  0.0 /
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
!<IWR>*****
!<IWR>****      15a. CH3O Reactions
!<IWR>*****
CH3O + M       = CH2O + H + M  5.000E+13  0.000  105.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH3O + H       = CH2O + H2    1.800E+13  0.000  0.000
CH3O + O2      = CH2O + HO2   3.000E+10  0.000  8.900
CH2O + CH3O    = CH3OH + CHO  1.150E+11  0.000  5.200
CH3O + O       =>O2 + CH3    1.320E+13  0.000  0.000
CH3 + O2       =>O + CH3O    6.000E+13  0.000  131.000
CH3O + O       = OH + CH2O   1.800E+12  0.000  0.000

```

```

CH3O  + OH      = CH2O  + H2O      1.810E+13  0.000  0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      15b.  CH2OH Reactions
!<IWR>*****
CH2OH + M      = CH2O  + H      + M      5.000E+13  0.000  105.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH2OH + H      = CH2O  + H2      3.000E+13  0.000  0.000
CH2  + O2      = CH2O  + HO2     1.570E+15 -1.000  0.000
      DUPLICATE
!<IWR>**** BEGIN DUPLICATE REACTION
CH2OH + O2     = CH2O  + HO2     7.230E+13  0.000  14.970
      DUPLICATE
!<IWR>**** END DUPLICATE REACTION
CH2OH + H      = CH3    + OH      1.000E+13  0.000  0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      16.  CH3O2 Reactions
!<IWR>*****
CH3  + O2      (+M)    = CH3O2  (+M)    7.800E+08  1.200  0.000
  LOW / 1.650E+26 -3.300  0.0 /
  TROE / 0.495 2325.5 10.0 0.0 /
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH3O2 + CH2O   = CH3O2H + CHO      1.300E+11  0.000  37.700
CH3O2 + CH3    = CH3O  + CH3O     1.500E+13  0.000  -5.000
CH3O2 + HO2    = CH3O2H + O2     2.400E+11  0.000  -6.600
CH3O2 + CH3O2 =>CH2O  + CH3OH  + O2   2.800E+10  0.000  -3.300
CH3O2 + CH3O2 =>CH3O  + CH3O  + O2   2.700E+10  0.000  -3.300
!<IWR>*****
!<IWR>****      17.  CH4 Reactions
!<IWR>*****
CH4  + H      = H2    + CH3     1.330E+04  3.000  33.630
CH4  + O      = OH    + CH3     6.900E+08  1.560  35.500
CH4  + OH     = H2O   + CH3     1.540E+07  1.830  11.600
CH4  + HO2    = H2O2  + CH3     1.000E+13  0.000  103.100
CH4  + CH     = C2H4  + H      3.000E+13  0.000  -1.700
CH4  + CH2    = CH3   + CH3     4.300E+12  0.000  42.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      18.  CH3OH Reactions
!<IWR>*****
CH3  + OH     (+M)    = CH3OH  (+M)    6.000E+13  0.000  0.000
  LOW / 4.560E+44 -8.200  0.00 /
  TROE / 0.820 200.0 1438.0 0.0 /
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH3OH + H     = CH2OH  + H2     3.100E+13  0.000  25.500
CH3OH + H     = CH3O  + H2     9.000E+12  0.000  25.500
CH3OH + O     = CH2OH  + OH     3.880E+05  2.500  12.890
CH3OH + O     = CH3O  + OH     1.300E+05  2.500  20.920
CH3OH + OH    = CH2OH  + H2O    3.000E+04  2.650  -3.700
CH3OH + OH    = CH3O  + H2O    5.300E+03  2.650  -3.700
CH3OH + HO2   = CH2OH  + H2O2   6.200E+12  0.000  81.100
CH3OH + CH3   = CH4   + CH2OH   3.190E+01  3.170  30.000
CH3OH + CH3   = CH4   + CH3O    1.410E+01  3.100  29.000
CH3O  + CH3OH = CH2OH  + CH3OH   1.500E+12  0.000  29.300
CH3OH + CH2O  = CH3O  + CH3O    1.530E+12  0.000  333.200
CH3OH + O2    = HO2   + CH2OH   2.050E+13  0.000  189.100
!<IWR>*****
!<IWR>****      19.  CH3O2H Reactions
!<IWR>*****
CH3O2H      = CH3O  + OH      6.000E+14  0.000  177.100
OH  + CH3O2H = H2O  + CH3O2   7.300E+11  0.000  -1.000
O   + CH3O2H = OH   + CH3O2   1.990E+13  0.000  19.900
CH3O2 + H2O2 = CH3O2H + HO2   2.400E+12  0.000  41.800
CH3O2 + CH4  = CH3O2H + CH3   1.810E+11  0.000  77.800
CH3O2 + CH3OH = CH3O2H + CH2OH  1.810E+11  0.000  57.700

```

```

!<IWR>*****
!<IWR>****
!<IWR>**** 4. C2 MECHANISM C
!<IWR>****
!<IWR>*****
!<IWR>*****
!<IWR>**** 20. C2H REACTIONS
!<IWR>*****
C2H + O = CO + CH 1.000E+13 0.000 0.000
C2H + O2 = HCCO + O 3.000E+12 0.000 0.000
C2H + O2 = CO2 + CH 9.000E+12 0.000 0.000
C2H + CH4 = C2H2 + CH3 1.810E+12 0.000 0.000
!<IWR>*****
!<IWR>**** 20A. HCCO REACTIONS
!<IWR>*****
HCCO + H = CH2 + CO 1.400E+14 0.000 0.000
HCCO + O =>CO + CO + H 9.640E+13 0.000 0.000
HCCO + CH2 = C2H3 + CO 3.000E+13 0.000 0.000
CH + CO = HCCO 2.800E+11 0.000 -7.100
!<IWR>*****
!<IWR>**** 21. C2H2 REACTIONS
!<IWR>*****
C2H2 + M = C2H + H + M 3.600E+16 0.000 446.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
C2H2 + O2 = HCCO + OH 2.000E+08 1.500 126.000
C2H2 + H = C2H + H2 6.023E+13 0.000 116.400
C2H2 + O = CH2 + CO 2.200E+06 2.100 6.570
C2H2 + O = HCCO + H 5.100E+06 2.100 6.570
C2H2 + OH = H2O + C2H 6.200E+13 0.000 54.200
C2H2 + C2H = C4H2 + H 9.000E+13 0.000 0.000
!<IWR>*****
!<IWR>**** 21A. CH2CO REACTIONS
!<IWR>*****
CH2CO + M = CH2 + CO + M 1.000E+16 0.000 248.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH2CO + H = CH3 + CO 3.000E+13 0.000 14.100
CH2CO + O = CH2O + CO 7.500E+11 0.000 5.700
CH2CO + O =>CHO + H + CO 7.500E+11 0.000 5.700
CH2CO + O = CHO + CHO 7.500E+11 0.000 5.700
CH2CO + OH = CH3 + CO2 2.520E+12 0.000 0.000
CH2CO + OH = CH2O + CHO 4.680E+12 0.000 0.000
!<IWR>*****
!<IWR>**** 25. C2H3 REACTIONS
!<IWR>*****
! ERROR IN IWR MECHANISM
!C2H3 (+M) = C2H2 + H (+M) 1.900E+14 0.000 166.300
! LOW / 1.000E+42 -7.500 190.4 /
! TROE / 0.350 0.0 0.0 0.0 /
C2H3 (+M) = C2H2 + H (+M) 1.900E+14 0.000 166.300
LOW / 1.000E+42 -7.500 190.4 /
TROE /0.65 100000 10/
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
C2H3 + OH = C2H2 + H2O 5.000E+12 0.000 0.000
C2H3 + H = C2H2 + H2 1.200E+13 0.000 0.000
C2H3 + O = C2H2 + OH 1.000E+13 0.000 0.000
C2H3 + O = CH3 + CO 1.000E+13 0.000 0.000
C2H3 + O = CHO + CH2 1.000E+13 0.000 0.000
C2H3 + O2 = CH2O + CHO 5.420E+12 0.000 0.000
DUPLICATE
!<IWR>**** BEGIN DUPLICATE REACTION
C2H3 + O2 = CH2O + CHO -7.000E+14 -0.600 13.100
DUPLICATE
!<IWR>**** END DUPLICATE REACTION

```

```

C2H3 + O2 = CH2CHO + O 2.460E+15 -0.780 13.120
C2H3 + O2 = C2H2 + HO2 1.340E+06 1.610 -1.610
!<IWR>*****
!<IWR>**** 22A. CH3CO REACTIONS
!<IWR>*****
! ERROR IN IWR MECHANISM
!CH3 + CO (+M) = CH3CO (+M) 5.058E+11 0.000 28.770
! LOW / 3.109E+14 0.000 15.88 /
! TROE / 0.500 0.0 0.0 0.0 /
CH3 + CO (+M) = CH3CO (+M) 5.058E+11 0.000 28.770
LOW / 3.109E+14 0.000 15.88 /
TROE / 0.5 100000 10/
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH3CO + H = CH2CO + H2 2.000E+13 0.000 0.000
!<IWR>*****
!<IWR>**** 22B. CH2CHO REACTIONS
!<IWR>*****
CH2CHO + H = CH2CO + H2 2.000E+13 0.000 0.000
!<IWR>*****
!<IWR>**** 23. C2H4 REACTIONS
!<IWR>*****
C2H4 + M = C2H2 + H2 + M 1.000E+17 0.000 300.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
C2H4 + M = C2H3 + H + M 7.400E+17 0.000 404.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
C2H4 + H = C2H3 + H2 5.200E+14 0.000 62.400
C2H4 + O = CH2CHO + H 4.800E+06 1.880 0.750
C2H4 + O = CHO + CH3 8.100E+06 1.880 0.750
C2H4 + O = CH2CO + H2 6.800E+05 1.880 0.750
C2H4 + OH = C2H3 + H2O 2.050E+13 0.000 24.900
C2H4 + SCH2 = C3H6 7.240E+13 0.000 0.000
C2H4 + CH = C3H4 + H 1.320E+14 0.000 -1.440
C2H4 + CH3 = C2H3 + CH4 3.500E+12 0.000 46.600
!<IWR>*****
!<IWR>**** 23A. CH3CHO REACTIONS
!<IWR>*****
CH3CHO (+M) = CH3 + CHO (+M) 2.200E+15 0.000 342.800
LOW / 5.100E+12 0.000 131.4 /
TROE / 0.5 100000 10/
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
CH3CHO + H = CH3CO + H2 2.150E+09 1.160 10.000
CH3CHO + H = CH2CHO + H2 1.850E+09 1.160 10.000
CH3CHO + O = CH3CO + OH 5.600E+12 0.000 7.600
CH3CHO + O = CH2CHO + OH 2.400E+11 0.000 7.600
CH3CHO + O2 = CH3CO + HO2 4.000E+13 0.000 164.300
CH3CHO + OH = CH3CO + H2O 2.300E+10 0.730 -4.600
CH3CHO + HO2 = CH3CO + H2O2 3.100E+12 0.000 50.000
CH3CHO + CH2 = CH3CO + CH3 2.500E+12 0.000 15.900
CH3CHO + CH3 = CH3CO + CH4 2.050E-06 5.600 10.300
CH3CHO + OH = CH2CHO + H2O 5.000E+08 0.730 -4.600
!<IWR>*****
!<IWR>**** 24. C2H5 REACTIONS
!<IWR>*****
C2H4 + H (+M)=>C2H5 (+M) 3.970E+09 1.280 5.400
LOW / 6.980E+18 0.000 3.20 /
TROE / 0.760 40.0 1025.0 0.0 /
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
C2H5 (+M) =>C2H4 + H (+M) 8.200E+13 0.000 166.800
LOW / 3.400E+17 0.000 139.60 /
TROE / 0.750 97.0 1379.0 0.0 /
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
C2H5 + H = CH3 + CH3 6.000E+13 0.000 0.000
C2H5 + O = CH3CHO + H 5.320E+13 0.000 0.000

```

C2H5	+	O	=	CH2O	+	CH3	1.300E+13	0.000	0.000
C2H5	+	O2	=	C2H4	+	HO2	1.000E+10	0.000	-9.100
C2H5	+	CH3	=	C2H4	+	CH4	1.140E+12	0.000	0.000
C2H5	+	C2H5	=	C2H4	+	C2H6	1.400E+12	0.000	0.000
!<IWR>*****									
!<IWR>**** 30B. C2H5O REACTIONS									
!<IWR>*****									
C2H5O			=	CH3CHO	+	H	2.000E+14	0.000	97.000
C2H5O			=	CH2O	+	CH3	8.000E+13	0.000	90.000
C2H5O	+	O2	=	CH3CHO	+	HO2	6.000E+10	0.000	7.000
C2H5O	+	OH	=	CH3CHO	+	H2O	1.000E+14	0.000	0.000
C2H5O	+	H	=	CH3CHO	+	H2	1.000E+14	0.000	0.000
C2H5O	+	O	=	CH3CHO	+	OH	1.210E+14	0.000	0.000
!<IWR>*****									
!<IWR>**** 30C. CH3CHOH REACTIONS									
!<IWR>*****									
CH3CHOH			=	CH3CHO	+	H	1.000E+14	0.000	105.000
CH3CHOH	+	H	=	CH3CHO	+	H2	3.000E+13	0.000	0.000
CH3CHOH	+	OH	=	CH3CHO	+	H2O	1.510E+13	0.000	0.000
CH3CHOH	+	O	=	CH3CHO	+	OH	1.200E+14	0.000	0.000
CH3CHOH	+	O2	=	CH3CHO	+	HO2	1.200E+13	0.000	0.000
!<IWR>*****									
!<IWR>**** 30D. CH2CH2OH REACTIONS									
!<IWR>*****									
CH2CH2OH			=	C2H4	+	OH	1.000E+14	0.000	140.000
CH2CH2OH	+	H	=	CH3CHO	+	H2	5.000E+13	0.000	0.000
!<IWR>*****									
!<IWR>**** 31. C2H5OH REACTIONS									
!<IWR>*****									
C2H5OH			=	CH3	+	CH2OH	3.100E+15	0.000	337.200
C2H5OH			=	C2H5	+	OH	5.000E+16	0.000	381.600
C2H5OH			=	C2H4	+	H2O	1.000E+14	0.000	320.900
C2H5OH	+	OH	=	CH3CHOH	+	H2O	5.250E+06	2.000	1.900
C2H5OH	+	OH	=	C2H5O	+	H2O	1.150E+06	2.000	3.800
C2H5OH	+	OH	=	CH2CH2OH	+	H2O	8.130E+06	2.000	2.500
C2H5OH	+	O	=	CH3CHOH	+	OH	7.940E+12	0.000	13.600
C2H5OH	+	O	=	C2H5O	+	OH	4.790E+13	0.000	28.700
C2H5OH	+	O	=	CH2CH2OH	+	OH	1.000E+14	0.000	31.300
C2H5OH	+	H	=	CH3CHOH	+	H2	4.400E+12	0.000	19.100
C2H5OH	+	H	=	C2H5	+	H2O	5.900E+11	0.000	14.400
C2H5OH	+	HO2	=	CH3CHOH	+	H2O2	6.300E+12	0.000	81.100
C2H5OH	+	CH3	=	CH3CHOH	+	CH4	2.040E+11	0.000	36.400
C2H5OH	+	CH3	=	CH2CH2OH	+	CH4	2.040E+11	0.000	36.400
C2H5OH	+	CH3	=	C2H5O	+	CH4	7.490E+10	0.000	39.300
C2H5OH	+	CH3O	=	CH3CHOH	+	CH3OH	2.000E+11	0.000	29.300
C2H5OH	+	CH2O	=	C2H5O	+	CH3O	1.530E+12	0.000	333.200
C2H5OH	+	C2H5O	=	C2H5OH	+	CH3CHOH	2.000E+11	0.000	29.300
!<IWR>*****									
!<IWR>**** 25. C2H6 REACTIONS									
!<IWR>*****									
C2H6	+	H	=	C2H5	+	H2	1.550E+09	1.500	31.100
C2H6	+	O	=	C2H5	+	OH	1.000E+09	1.500	24.400
C2H6	+	OH	=	C2H5	+	H2O	7.200E+06	2.000	3.600
C2H6	+	HO2	=	C2H5	+	H2O2	1.330E+13	0.000	85.900
C2H6	+	O2	=	C2H5	+	HO2	6.000E+13	0.000	217.000
C2H6	+	CH2	=	C2H5	+	CH3	2.200E+13	0.000	36.300
C2H6	+	CH3	=	C2H5	+	CH4	1.500E-07	6.000	25.400
C2H6	+	CH	=	C2H4	+	CH3	1.080E+14	0.000	-1.100
!<IWR>*****									
!<IWR>**** *									
!<IWR>**** 4. C3 MECHANISM *									
!<IWR>**** *									
!<IWR>*****									

```

!<IWR>*****
!<IWR>****      30.   C3H2 Reactions
!<IWR>*****
C3H2   + O2      = CHO      + HCCO      1.000E+13  0.000    0.000
C3H3   + OH      = C3H2     + H2O      2.000E+13  0.000    0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      31.   C3H3 Reactions
!<IWR>*****
C3H3   + O       =>CO       + C2H3     3.800E+13  0.000    0.000
C3H3   + O2      =>HCCO     + CH2O     6.000E+12  0.000    0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      32.   C3H4 Reactions
!<IWR>*****
C3H4   + O       = CH2O     + C2H2     1.000E+12  0.000    0.000
C3H4   + O       = CHO      + C2H3     1.000E+12  0.000    0.000
C3H4   + OH      = CH2O     + C2H3     1.000E+12  0.000    0.000
C3H4   + OH      = CHO      + C2H4     1.000E+12  0.000    0.000
!<IWR>*****
C3H4   + M       = H        + C3H3     + M        1.000E+17  0.000    293.000
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
C3H4   + H       = CH3      + C2H2     2.000E+13  0.000    10.000
C3H4   + H       = H2       + C3H3     1.000E+12  0.000    6.300
C3H4   + C2H     = C2H2     + C3H3     1.000E+13  0.000    0.000
C3H4   + CH3     = C3H3     + CH4      2.000E+12  0.000    32.200
!<IWR>*****
!<IWR>****      33.   C3H5 Reactions
!<IWR>*****
C3H5           = C3H4     + H        3.980E+13  0.000    293.100
C3H5   + H     = C3H4     + H2       1.800E+13  0.000    0.000
C3H5   + O2    = C3H4     + HO2      1.000E+12  0.000    94.700
C3H5   + OH    = C3H4     + H2O      6.000E+12  0.000    0.000
C3H6   + O2    = C3H5     + HO2      1.900E+12  0.000    163.800
C3H5   + CH3   = C3H4     + CH4      2.100E+11  0.000    0.000
C3H5   + C3H5 = C3H6     + C3H4      6.020E+10  0.000    -1.100
CH3    + C2H2  = C3H5           6.000E+11  0.000    32.400
!<IWR>*****
!<IWR>****      34.   C3H6 Reactions
!<IWR>*****
C3H6           = C3H5     + H        1.000E+13  0.000    326.000
C3H6           = C2H3     + CH3      1.100E+21 -1.200    408.800
H      + C3H6  = C3H5     + H2       5.000E+12  0.000    6.300
C3H6   + O     = C2H4     + CH2O     5.900E+13  0.000    21.000
C3H6   + O     = C2H5     + CHO      3.600E+12  0.000    0.000
C3H6   + O     = CH3      + CH3CO     5.000E+12  0.000    2.500
C3H6   + OH    = C2H5     + CH2O     7.900E+12  0.000    0.000
C3H6   + OH    = CH3      + CH3CHO     5.100E+12  0.000    0.000
C3H6   + OH    = C3H5     + H2O      4.000E+12  0.000    0.000
CH3    + C3H6  = CH4      + C3H5     8.910E+10  0.000    35.600
C3H6   + C2H5  = C3H5     + C2H6     1.000E+11  0.000    38.500
!<IWR>*****
!<IWR>****      35a.   n-C3H7 Reactions
!<IWR>*****
N_C3H7           = CH3      + C2H4     9.600E+13  0.000    129.800
N_C3H7           = H        + C3H6     1.250E+14  0.000    154.900
N_C3H7   + O2    = C3H6     + HO2      1.000E+12  0.000    20.900
!<IWR>*****
!<IWR>****      35b.   i-C3H7 Reactions
!<IWR>*****
I_C3H7           = H        + C3H6     6.300E+13  0.000    154.500
I_C3H7           = CH3      + C2H4     2.000E+10  0.000    123.500
I_C3H7   + O2    = C3H6     + HO2      1.000E+12  0.000    20.900
!<IWR>*****
!<IWR>****      36.   C3H8 Reactions

```

```

!<IWR>*****
C3H8      (+M)      = CH3      + C2H5      (+M)      1.100E+17  0.000  353.100
  LOW / 2.237E+19  0.000  271.87 /
  TROE / 0.760  1946.0  38.0  0.0 /
H2 /1.0 /H2O /6.5 /O2 /0.4 /N2 /0.4 /CO /0.75 /CO2 /1.5 /C10H22 /3.0 /
H      + C3H8      = H2      + N_C3H7      1.300E+14  0.000  40.600
H      + C3H8      = H2      + I_C3H7      1.000E+14  0.000  34.900
C3H8    + O        = N_C3H7      + OH      3.000E+13  0.000  24.100
C3H8    + O        = I_C3H7      + OH      2.600E+13  0.000  18.700
C3H8    + OH       = N_C3H7      + H2O     3.700E+12  0.000  6.900
C3H8    + OH       = I_C3H7      + H2O     2.800E+12  0.000  3.600
C3H8    + HO2      =>N_C3H7      + H2O2    1.140E+13  0.000  81.200
N_C3H7  + H2O2     =>C3H8      + HO2     2.330E+12  0.000  41.100
C3H8    + HO2     =>I_C3H7      + H2O2    3.400E+12  0.000  71.200
I_C3H7  + H2O2     =>C3H8      + HO2     4.160E+11  0.000  31.100
CH3     + C3H8     =>CH4      + N_C3H7      4.000E+11  0.000  39.800
CH4     + N_C3H7   =>CH3      + C3H8      3.120E+12  0.000  68.900
CH3     + C3H8     =>CH4      + I_C3H7      1.300E+12  0.000  48.600
CH4     + I_C3H7   =>CH3      + C3H8      1.010E+13  0.000  77.700
C3H8    + O2       =>N_C3H7      + HO2     2.520E+13  0.000  205.200
N_C3H7  + HO2     =>C3H8      + O2     2.080E+12  0.000  0.000
C3H8    + O2       =>I_C3H7      + HO2     2.000E+13  0.000  199.300
I_C3H7  + HO2     =>C3H8      + O2     2.080E+12  0.000  0.000
C3H8    + CH3O     =>N_C3H7      + CH3OH    3.000E+11  0.000  29.300
N_C3H7  + CH3OH   =>C3H8      + CH3O     1.220E+10  0.000  38.500
C3H8    + CH3O     =>I_C3H7      + CH3OH    3.000E+11  0.000  29.300
I_C3H7  + CH3OH   =>C3H8      + CH3O     1.220E+10  0.000  38.500
!<IWR>*****
!<IWR>****
!<IWR>**** 4. C4 MECHANISM
!<IWR>****
!<IWR>*****
!<IWR>****
!<IWR>*****
!<IWR>**** 40. C4H2 Reactions
!<IWR>*****
C4H2    + O        = C3H2      + CO      7.890E+12  0.000  5.640
C4H2    + OH       = C3H2      + CHO     6.680E+12  0.000  -1.710
!<IWR>*****
!<IWR>**** 40. C4H6 Reactions
!<IWR>*****
C4H6    = C2H3      + C2H3      4.030E+19  -1.000  411.000
C2H3    + C2H4     = C4H6      + H      1.000E+11  0.000  30.500
C4H6    + O        = C2H4      + CH2CO   1.000E+12  0.000  0.000
C4H6    + O        = CH2O     + C3H4    1.000E+12  0.000  0.000
C4H6    + OH       = C2H5      + CH2CO   1.000E+12  0.000  0.000
C4H6    + OH       = CH2O     + C3H5    2.000E+12  0.000  0.000
C4H6    + OH       = C2H3      + CH3CHO   5.000E+12  0.000  0.000
!<IWR>*****
!<IWR>**** 41. C4H7 Reactions
!<IWR>*****
C4H7    = C4H6      + H      1.200E+14  0.000  206.400
C4H7    = C2H4      + C2H3    1.000E+11  0.000  154.900
H      + C4H7     = C4H6      + H2     3.160E+12  0.000  0.000
C4H7    + O2      = C4H6      + HO2    1.000E+11  0.000  0.000
C4H7    + C4H7    = C4H6      + C4H8_1  3.160E+12  0.000  0.000
C4H7    + CH3     = C4H6      + CH4    1.000E+13  0.000  0.000
C4H7    + C2H3    = C4H6      + C2H4    4.000E+12  0.000  0.000
C4H7    + C2H5    = C4H6      + C2H6    4.000E+12  0.000  0.000
C4H7    + C2H5    = C4H8_1  + C2H4    5.000E+11  0.000  0.000
C4H7    + C2H5    = C4H8_2  + C2H4    5.000E+11  0.000  0.000
C4H7    + C2H5    = C_2_C4H8+ C2H4  5.000E+11  0.000  0.000
C4H7    + C3H5    = C4H6      + C3H6    4.000E+13  0.000  0.000

```

```

!<IWR>*****
!<IWR>****      42.      1-C4H8 Reactions
!<IWR>*****
C4H8_1          = C4H8_2          4.000E+11  0.000  251.000
C4H8_1          = C_2_C4H8        4.000E+11  0.000  251.000
C4H8_1          = C3H5          + CH3      8.000E+16  0.000  307.400
C4H8_1          = C2H3          + C2H5      2.000E+18 -1.000  405.200
C4H8_1          = H              + C4H7      4.110E+18 -1.000  407.700
C4H8_1 + H      = C4H7          + H2        5.000E+13  0.000  16.300
C4H8_1 + O      = CH3CHO        + C2H4      1.255E+12  0.000  3.600
C4H8_1 + O      = CH3           + C2H5      + CO    1.625E+13  0.000  3.600
C4H8_1 + O      = C3H6          + CH2O      2.505E+12  0.000  0.000
C4H8_1 + O      = C4H7          + OH        1.300E+13  0.000  18.800
C4H8_1 + OH     = CH3CHO        + C2H5      1.000E+11  0.000  0.000
C4H8_1 + OH     = CH3           + C2H6      + CO    1.000E+10  0.000  0.000
C4H8_1 + OH     = N_C3H7       + CH2O      6.500E+12  0.000  0.000
C4H8_1 + OH     = C4H7          + H2O      1.750E+13  0.000  29.100
C4H8_1 + CH3    = C4H7          + CH4      1.000E+11  0.000  30.600
C4H8_1 + O2     = C4H7          + HO2      4.000E+12  0.000  167.400
C4H8_1 + HO2    = C4H7          + H2O2     1.000E+11  0.000  71.400
C4H8_1 + C2H5   = C4H7          + C2H6      1.000E+11  0.000  33.500
C4H8_1 + C3H5   = C4H7          + C3H6      8.000E+10  0.000  51.900
C4H8_1 + C4H7   = C4H7          + C4H8_2    3.980E+10  0.000  51.900
C4H8_1 + C4H7   = C4H7          + C_2_C4H8  3.980E+10  0.000  51.900
!<IWR>*****
!<IWR>****      42A.      (TRANS-)2-C4H8 REACTIONS
!<IWR>*****
C4H8_2          = H              + C4H7      4.110E+18 -1.000  407.700
C4H8_2          = CH3           + C3H5      6.500E+14  0.000  298.300
C4H8_2 + H      = C4H7          + H2        5.000E+12  0.000  14.600
C4H8_2 + O      = C2H4          + CH3CHO    1.000E+12  0.000  0.000
C4H8_2 + O      = I_C3H7       + CHO      6.030E+12  0.000  0.000
C4H8_2 + OH     = C4H7          + H2O      1.010E+14  0.000  12.800
C4H8_2 + OH     = C2H5          + CH3CHO    1.514E+13  0.000  0.000
C4H8_2 + CH3    = C4H7          + CH4      1.000E+11  0.000  34.300
!<IWR>*****
!<IWR>****      43B.      C_2_C4H8 REACTIONS
!<IWR>*****
C_2_C4H8        = C4H8_2          1.000E+13  0.000  259.400
C_2_C4H8        = C4H6          + H2        1.000E+13  0.000  274.100
C_2_C4H8        = C4H7          + H         4.074E+18 -1.000  407.300
C_2_C4H8        = C3H5          + CH3      1.254E+15  0.000  298.300
C_2_C4H8+ H     = C4H7          + H2        1.000E+12  0.000  14.600
C_2_C4H8+ OH    = C4H7          + H2O      1.255E+14  0.000  12.800
C_2_C4H8+ OH    = C2H5          + CH3CHO    1.400E+13  0.000  0.000
C_2_C4H8+ O     = I_C3H7       + CHO      6.030E+12  0.000  0.000
C_2_C4H8+ O     = C2H4          + CH3CHO    1.000E+12  0.000  0.000
C_2_C4H8+ CH3   = C4H7          + CH4      1.000E+11  0.000  34.300
!<IWR>*****
!<IWR>****      43.      P_C4H9 REACTIONS
!<IWR>*****
P_C4H9          = C2H5          + C2H4      2.500E+13  0.000  120.600
P_C4H9          = C4H8_1       + H         1.260E+13  0.000  161.600
P_C4H9 + O2     = C4H8_1       + HO2      1.000E+12  0.000  8.400
!<IWR>*****
!<IWR>****      43A.      S_C4H9 REACTIONS
!<IWR>*****
S_C4H9          = C4H8_1       + H         2.000E+13  0.000  169.200
S_C4H9          = C4H8_2       + H         5.000E+13  0.000  158.700
S_C4H9          = C_2_C4H8+ H    5.000E+13  0.000  158.700
S_C4H9          = C3H6          + CH3      4.000E+14  0.000  139.000
S_C4H9 + O2     = C4H8_1       + HO2      2.000E+12  0.000  18.800
S_C4H9 + O2     = C4H8_2       + HO2      2.000E+13  0.000  17.800

```

```

S_C4H9 + O2 = C_2_C4H8+ HO2 2.000E+13 0.000 17.800
!<IWR>*****
!<IWR>**** 44. C4H10 REACTIONS
!<IWR>*****
C2H5 + C2H5 = C4H10 8.000E+12 0.000 0.000
C4H10 =>N_C3H7 + CH3 1.000E+17 0.000 357.600
N_C3H7 + CH3 =>C4H10 2.000E+13 0.000 0.000
C4H10 + H =>P_C4H9 + H2 5.630E+07 2.000 32.200
P_C4H9 + H2 =>C4H10 + H 9.120E+12 0.000 60.600
C4H10 + H =>S_C4H9 + H2 1.750E+07 2.000 20.900
S_C4H9 + H2 =>C4H10 + H 1.540E+13 0.000 66.500
C4H10 + O =>P_C4H9 + OH 1.130E+14 0.000 32.900
P_C4H9 + OH =>C4H10 + O 1.480E+13 0.000 51.300
C4H10 + O =>S_C4H9 + OH 5.620E+13 0.000 21.800
S_C4H9 + OH =>C4H10 + O 7.350E+12 0.000 40.200
C4H10 + OH =>P_C4H9 + H2O 4.130E+07 1.700 3.200
P_C4H9 + H2O =>C4H10 + OH 7.170E+07 1.700 93.300
C4H10 + OH =>S_C4H9 + H2O 7.230E+07 1.600 -1.000
S_C4H9 + H2O =>C4H10 + OH 1.280E+08 1.600 89.100
C4H10 + HO2 =>P_C4H9 + H2O2 1.140E+13 0.000 81.200
P_C4H9 + H2O2 =>C4H10 + HO2 4.580E+12 0.000 41.100
C4H10 + HO2 =>S_C4H9 + H2O2 6.800E+12 0.000 71.200
S_C4H9 + H2O2 =>C4H10 + HO2 1.630E+12 0.000 31.000
C4H10 + CH3 =>P_C4H9 + CH4 1.300E+12 0.000 48.600
P_C4H9 + CH4 =>C4H10 + CH3 1.010E+13 0.000 77.700
C4H10 + CH3 =>S_C4H9 + CH4 8.000E+11 0.000 39.800
S_C4H9 + CH4 =>C4H10 + CH3 6.240E+12 0.000 68.900
C4H10 + O2 =>P_C4H9 + HO2 2.500E+13 0.000 205.200
P_C4H9 + HO2 =>C4H10 + O2 2.500E+12 0.000 -9.200
C4H10 + O2 =>S_C4H9 + HO2 4.000E+13 0.000 199.300
S_C4H9 + HO2 =>C4H10 + O2 4.070E+12 0.000 -15.200
C4H10 + CH3O =>P_C4H9 + CH3OH 3.000E+11 0.000 29.300
P_C4H9 + CH3OH =>C4H10 + CH3O 1.220E+10 0.000 209.400
C4H10 + CH3O =>S_C4H9 + CH3OH 6.000E+11 0.000 29.300
S_C4H9 + CH3OH =>C4H10 + CH3O 2.440E+10 0.000 209.400
!<IWR>*****
!<IWR>****VK C formation reactions *****
!<IWR>*****
CH + H = C + H2 1.200E+14 0.000 0.000
C + O2 = CO + O 5.000E+13 0.000 0.000
!<IWR>*****
!<IWR>**** *
!<IWR>**** I S O - M E C H A N I S M *
!<IWR>**** *
!<IWR>*****
!<IWR>****
!<IWR>*****
!<IWR>**** i-40. i-C4H7 Reactions
!<IWR>*****
I_C4H7 = C3H4 + CH3 1.000E+13 0.000 213.600
!<IWR>*****
!<IWR>**** i-41. i-C4H8 Reactions
!<IWR>*****
I_C4H8 = C3H5 + CH3 5.000E+18 -1.000 307.400
I_C4H8 = I_C4H7 + H 1.000E+17 0.000 368.500
I_C4H8 + H = I_C4H7 + H2 1.000E+13 0.000 15.900
I_C4H8 + O = I_C4H7 + OH 2.500E+05 2.600 -4.700
I_C4H8 + O = I_C3H7 + CHO 7.230E+05 2.300 -4.400
I_C4H8 + OH = I_C4H7 + H2O 9.600E+12 0.000 5.200
I_C4H8 + OH = I_C3H7 + CH2O 1.500E+12 0.000 0.000
I_C4H8 + CH3 = I_C4H7 + CH4 6.030E+11 0.000 37.230
!<IWR>*****
!<IWR>**** i-42a. i-C4H9 Reactions

```

```

!<IWR>*****
I_C4H9      = C3H6      + CH3          2.000E+13  0.000  125.340
I_C4H9      = I_C4H8    + H           1.000E+14  0.000  151.880
I_C4H9 + O2  = I_C4H8    + HO2         2.410E+10  0.000   0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      i-42b.      t-C4H9 Reactions
!<IWR>*****
T_C4H9      = H          + I_C4H8      8.300E+13  0.000  159.630
T_C4H9      = C3H6      + CH3          1.000E+16  0.000  193.000
T_C4H9 + O2  = I_C4H8    + HO2         4.820E+11  0.000   0.000
T_C4H9 + T_C4H9 = I_C4H10 + I_C4H8     7.226E+16 -1.730   0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****      i-43.      i-C4H10 Reactions
!<IWR>*****
I_C4H10     = CH3       + I_C3H7      1.100E+26 -2.610  377.985
I_C4H10     = T_C4H9    + H           1.000E+15  0.000  390.700
I_C4H10     = I_C4H9    + H           1.000E+15  0.000  410.400
I_C4H10 + H  = T_C4H9    + H2          6.020E+05  2.400   10.810
I_C4H10 + H  = I_C4H9    + H2          1.810E+06  2.540   28.270
I_C4H10 + O  = T_C4H9    + OH          1.560E+05  2.500    4.660
I_C4H10 + O  = I_C4H9    + OH          4.280E+05  2.500   15.250
I_C4H10 + OH = T_C4H9    + H2O         5.730E+10  0.510    0.270
I_C4H10 + OH = I_C4H9    + H2O         2.290E+08  1.530    3.240
I_C4H10 + HO2 = I_C4H9    + H2O2        3.010E+04  2.550   64.850
I_C4H10 + HO2 = T_C4H9    + H2O2        3.610E+03  2.550   44.070
I_C4H10 + CH3 = T_C4H9    + CH4         9.040E-01  3.460   19.240
I_C4H10 + CH3 = I_C4H9    + CH4         1.360E+00  3.650   29.900
I_C4H10 + O2 = I_C4H9    + HO2         4.040E+13  0.000  213.100
I_C4H10 + O2 = T_C4H9    + HO2         3.970E+13  0.000  184.080
I_C4H10 + CH3O2 = I_C4H9    + CH3O2H    3.010E+04  2.550   64.850
I_C4H10 + CH3O2 = T_C4H9    + CH3O2H    3.610E+03  2.550   44.070
!<IWR>*****
!<IWR>*****
!<IWR>****      FORMATTED REACTION DATA
!<IWR>*****
!<IWR>****      19-Nov-00
!<IWR>****      ##### WARNING: there are multiple reactions
!<IWR>*****
!<IWR>****      1.          C2H5 REACTIONS
!<IWR>*****
C2H5 + C3H6 =>D_C5H11          7.500E+11  0.000  44.200
!<IWR>*****
!<IWR>****      2.          C3H7 REACTIONS
!<IWR>*****
N_C3H7 + C4H8_1 =>E_C7H15      7.500E+11  0.000  44.200
N_C3H7 + C3H6   =>D_C6H13      7.500E+11  0.000  44.200
N_C3H7 + C2H4   =>C_C5H11      7.500E+11  0.000  44.200
!<IWR>*****
!<IWR>****      3.          C4H8 REACTIONS
!<IWR>*****
C4H8_1 + C2H5   =>E_C6H13      7.500E+11  0.000  44.200
!<IWR>*****
!<IWR>****      4.          C4H9 REACTIONS
!<IWR>*****
P_C4H9 + C_C5H10=>F_C9H19      7.500E+11  0.000  44.200
P_C4H9 + C4H8_1 =>E_C8H17      7.500E+11  0.000  44.200
P_C4H9 + C3H6   =>D_C7H15      7.500E+11  0.000  44.200
P_C4H9 + C2H4   =>C_C6H13      7.500E+11  0.000  44.200
!<IWR>*****
!<IWR>****      5.          C5H8 REACTIONS
!<IWR>*****
C_4C5H8 + O     =>C4H7      + CHO          6.000E+12  0.000   0.000
C_4C5H8 + OH    =>C4H7      + CH2O         6.500E+12  0.000   0.000

```

```

!<IWR>*****
!<IWR>****    6.                C5H9 REACTIONS
!<IWR>*****
F_C5H9_1      =>C3H6    + C2H3                2.510E+13  0.000  125.500
G_C5H9_2      =>C3H5    + C2H4                2.510E+13  0.000  125.500
C_C5H9_1      =>N_C3H7   + C2H2                1.000E+13  0.000  125.500
C_C5H9_2      =>C2H5    + C3H4                1.000E+13  0.000  125.500
!<IWR>*****
!<IWR>****    7.                C5H10 REACTIONS
!<IWR>*****
C_C5H10 + N_C3H7 =>F_C8H17                7.500E+11  0.000   44.200
C_C5H10 + C2H5  =>F_C7H15                1.500E+12  0.000   44.200
C_C5H10 + CH3   =>E_C6H13                9.800E+12  0.000   53.100
C_C5H10 + O     =>P_C4H9   + CHO                6.000E+12  0.000    0.000
C_C5H10 + OH    =>P_C4H9   + CH2O               6.500E+12  0.000    0.000
C_C5H10        =>C2H5    + C3H5                2.500E+16  0.000  297.700
D_C5H10        =>C4H7    + CH3                2.500E+16  0.000  299.000
C_C5H10 + CH3   =>F_C5H9_1+ CH4                1.000E+11  0.000   30.600
C_C5H10 + HO2   =>F_C5H9_1+ H2O2               2.000E+11  0.000   69.000
C_C5H10 + OH    =>F_C5H9_1+ H2O                1.766E+14  0.000   29.100
C_C5H10 + O2    =>F_C5H9_1+ HO2                4.000E+12  0.000  167.400
C_C5H10 + O     =>F_C5H9_1+ OH                1.300E+13  0.000   18.800
C_C5H10 + H     =>F_C5H9_1+ H2                 5.000E+13  0.000   16.300
D_C5H10 + CH3   =>G_C5H9_2+ CH4                9.990E+10  0.000   30.600
D_C5H10 + HO2   =>G_C5H9_2+ H2O2               1.998E+11  0.000   69.000
D_C5H10 + OH    =>G_C5H9_2+ H2O                1.764E+14  0.000   29.100
D_C5H10 + O2    =>G_C5H9_2+ HO2                3.990E+12  0.000  167.400
D_C5H10 + O     =>G_C5H9_2+ OH                1.299E+13  0.000   18.800
D_C5H10 + H     =>G_C5H9_2+ H2                 5.010E+13  0.000   16.300
!<IWR>*****
!<IWR>****    8.                C5H11 REACTIONS
!<IWR>*****
D_C5H11        =>C2H5    + C3H6                2.000E+13  0.000  119.600
C_C5H11        =>N_C3H7   + C2H4                2.000E+13  0.000  119.600
C_C5H11 + C_C5H10=>F_C10H21                7.500E+11  0.000   44.200
C_C5H11 + C4H8_1 =>E_C9H19                7.500E+11  0.000   44.200
C_C5H11 + C3H6  =>D_C8H17                7.500E+11  0.000   44.200
C_C5H11 + C2H4  =>C_C7H15                7.500E+11  0.000   44.200
D_C5H11        =>C_C5H11                3.000E+11  0.000   88.300
C_C5H11        =>D_C5H11                2.000E+11  0.000   75.660
D_C5H11 + O2    =>C_C5H10 + HO2                1.000E+12  0.000    8.400
D_C5H11 + O2    =>D_C5H10 + HO2                1.000E+12  0.000   18.800
C_C5H11 + O2    =>C_C5H10 + HO2                1.000E+12  0.000   18.800
!<IWR>*****
!<IWR>****    9.                C6H10 REACTIONS
!<IWR>*****
C_4C6H10+ O     =>G_C5H9_2 + CHO                6.000E+12  0.000    0.000
C_4C6H10+ OH    =>G_C5H9_2 + CH2O               6.500E+12  0.000    0.000
!<IWR>*****
!<IWR>****   10.                C6H11 REACTIONS
!<IWR>*****
F_C6H11_1      =>C4H8_1   + C2H3                2.510E+13  0.000  125.500
G_C6H11_2      =>C3H6    + C3H5                2.510E+13  0.000  125.500
C_C6H11_3      =>C4H7    + C2H4                2.510E+13  0.000  125.500
C_C6H11_1      =>P_C4H9   + C2H2                1.000E+13  0.000  125.500
C_C6H11_2      =>N_C3H7   + C3H4                1.000E+13  0.000  125.500
!<IWR>*****
!<IWR>****   11.                C6H12 REACTIONS
!<IWR>*****
C_C6H12 + P_C4H9 =>G_C10H21                7.500E+11  0.000   44.200
C_C6H12 + N_C3H7 =>G_C9H19                1.500E+12  0.000   44.200
C_C6H12 + C2H5  =>F_C8H17                7.500E+11  0.000   44.200
C_C6H12 + CH3   =>E_C7H15                9.800E+12  0.000   53.100

```

```

C_C6H12 + O      =>C_C5H11 + CHO      6.000E+12  0.000    0.000
C_C6H12 + OH     =>C_C5H11 + CH2O     6.500E+12  0.000    0.000
C_C6H12          =>N_C3H7  + C3H5      2.500E+16  0.000   297.700
D_C6H12          =>C2H5   + C4H7      2.500E+16  0.000   297.700
E_C6H12          =>C_C5H9_2 + CH3      2.500E+16  0.000   299.000
C_C6H12 + CH3    =>F_C6H11_1+ CH4      1.000E+11  0.000    30.600
C_C6H12 + HO2    =>F_C6H11_1+ H2O2     2.000E+11  0.000    69.000
C_C6H12 + OH     =>F_C6H11_1+ H2O      1.766E+14  0.000    29.100
C_C6H12 + O2     =>F_C6H11_1+ HO2      4.000E+12  0.000   167.400
C_C6H12 + O      =>F_C6H11_1+ OH      1.300E+13  0.000    18.800
C_C6H12 + H      =>F_C6H11_1+ H2       5.000E+13  0.000    16.300
D_C6H12 + CH3    =>G_C6H11_2+ CH4      1.000E+11  0.000    30.600
D_C6H12 + HO2    =>G_C6H11_2+ H2O2     2.000E+11  0.000    69.000
D_C6H12 + OH     =>G_C6H11_2+ H2O      1.766E+14  0.000    29.100
D_C6H12 + O2     =>G_C6H11_2+ HO2      4.000E+12  0.000   167.400
D_C6H12 + O      =>G_C6H11_2+ OH      1.300E+13  0.000    18.800
D_C6H12 + H      =>G_C6H11_2+ H2       5.000E+13  0.000    16.300
E_C6H12 + CH3    =>C_C6H11_3+ CH4      1.998E+11  0.000    30.600
E_C6H12 + HO2    =>C_C6H11_3+ H2O2     3.996E+11  0.000    69.000
E_C6H12 + OH     =>C_C6H11_3+ H2O      3.528E+14  0.000    29.100
E_C6H12 + O2     =>C_C6H11_3+ HO2      7.980E+12  0.000   167.400
E_C6H12 + O      =>C_C6H11_3+ OH      2.598E+13  0.000    18.800
E_C6H12 + H      =>C_C6H11_3+ H2       1.002E+14  0.000    16.300
!<IWR>*****
!<IWR>****    12.                C6H13 REACTIONS
!<IWR>*****
D_C6H13          =>N_C3H7  + C3H6      2.000E+13  0.000   119.600
E_C6H13          =>C4H8_1  + C2H5      2.000E+13  0.000   119.600
E_C6H13          =>C_C5H10 + CH3      8.000E+13  0.000   138.200
C_C6H13          =>P_C4H9  + C2H4      2.000E+13  0.000   119.600
C_C6H13 + C4H8_1 =>E_C10H21      7.500E+11  0.000    44.200
C_C6H13 + C3H6   =>D_C9H19      7.500E+11  0.000    44.200
C_C6H13 + C2H4   =>C_C8H17      7.500E+11  0.000    44.200
D_C6H13          =>C_C6H13      3.000E+11  0.000    58.940
E_C6H13          =>C_C6H13      3.000E+11  0.000    88.300
C_C6H13          =>E_C6H13      2.000E+11  0.000    75.660
C_C6H13          =>D_C6H13      2.000E+11  0.000    46.400
D_C6H13 + O2     =>C_C6H12 + HO2     1.000E+12  0.000     8.400
D_C6H13 + O2     =>D_C6H12 + HO2     1.000E+12  0.000    18.800
E_C6H13 + O2     =>E_C6H12 + HO2     1.000E+12  0.000    18.800
E_C6H13 + O2     =>D_C6H12 + HO2     1.000E+12  0.000    18.800
C_C6H13 + O2     =>C_C6H12 + HO2     1.000E+12  0.000    18.800
!<IWR>*****
!<IWR>****    13.                C7H13 REACTIONS
!<IWR>*****
F_C7H13_1        =>C_C5H10 + C2H3      2.510E+13  0.000   125.500
G_C7H13_2        =>C4H8_1  + C3H5      2.510E+13  0.000   125.500
H_C7H13_3        =>C4H7   + C3H6      2.510E+13  0.000   125.500
C_C7H13_3        =>C_C5H9_1+ C2H4      2.510E+13  0.000   125.500
C_C7H13_1        =>C_C5H11 + C2H2      1.000E+13  0.000   125.500
C_C7H13_2        =>P_C4H9  + C3H4      1.000E+13  0.000   125.500
!<IWR>*****
!<IWR>****    14.                C7H14 REACTIONS
!<IWR>*****
C_C7H14 + N_C3H7 =>G_C10H21      7.500E+11  0.000    44.200
C_C7H14 + C2H5   =>F_C9H19      7.500E+11  0.000    44.200
C_C7H14 + CH3    =>E_C8H17      9.800E+12  0.000    53.100
C_C7H14 + O      =>C_C6H13 + CHO      6.000E+12  0.000     0.000
C_C7H14 + OH     =>C_C6H13 + CH2O     6.500E+12  0.000     0.000
C_C7H14          =>P_C4H9  + C3H5      2.500E+16  0.000   297.700
D_C7H14          =>N_C3H7  + C4H7      2.500E+16  0.000   297.700
E_C7H14          =>C_C6H11_2+ CH3      2.500E+16  0.000   299.000
E_C7H14          =>C_C5H9_2 + C2H5      2.500E+16  0.000   297.700

```

C_C7H14 + CH3	=>F_C7H13_1+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
C_C7H14 + HO2	=>F_C7H13_1+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
C_C7H14 + OH	=>F_C7H13_1+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
C_C7H14 + O2	=>F_C7H13_1+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
C_C7H14 + O	=>F_C7H13_1+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
C_C7H14 + H	=>F_C7H13_1+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
D_C7H14 + CH3	=>G_C7H13_2+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
D_C7H14 + HO2	=>G_C7H13_2+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
D_C7H14 + OH	=>G_C7H13_2+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
D_C7H14 + O2	=>G_C7H13_2+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
D_C7H14 + O	=>G_C7H13_2+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
D_C7H14 + H	=>G_C7H13_2+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
E_C7H14 + CH3	=>C_C7H13_3+ CH4	9.990E+10	0.000	30.600
E_C7H14 + CH3	=>H_C7H13_3+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
E_C7H14 + HO2	=>C_C7H13_3+ H2O2	1.998E+11	0.000	69.000
E_C7H14 + HO2	=>H_C7H13_3+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
E_C7H14 + OH	=>C_C7H13_3+ H2O	1.764E+14	0.000	29.100
E_C7H14 + OH	=>H_C7H13_3+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
E_C7H14 + O2	=>C_C7H13_3+ HO2	3.990E+12	0.000	167.400
E_C7H14 + O2	=>H_C7H13_3+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
E_C7H14 + O	=>C_C7H13_3+ OH	1.299E+13	0.000	18.800
E_C7H14 + O	=>H_C7H13_3+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
E_C7H14 + H	=>C_C7H13_3+ H2	5.010E+13	0.000	16.300
E_C7H14 + H	=>H_C7H13_3+ H2	5.000E+13	0.000	16.300

!<IWR>*****

!<IWR>**** 15. C7H15 REACTIONS

!<IWR>*****

D_C7H15	=>P_C4H9 + C3H6	2.000E+13	0.000	119.600
E_C7H15	=>N_C3H7 + C4H8_1	2.000E+13	0.000	119.600
E_C7H15	=>C_C6H12 + CH3	8.000E+13	0.000	138.200
F_C7H15	=>C_C5H10 + C2H5	4.000E+13	0.000	119.600
C_C7H15	=>C_C5H11 + C2H4	2.000E+13	0.000	119.600
C_C7H15 + C3H6	=>D_C10H21	7.500E+11	0.000	44.200
C_C7H15 + C2H4	=>C_C9H19	7.500E+11	0.000	44.200
D_C7H15	=>E_C7H15	2.000E+11	0.000	75.660
D_C7H15	=>C_C7H15	3.000E+11	0.000	88.300
E_C7H15	=>D_C7H15	2.000E+11	0.000	75.660
E_C7H15	=>C_C7H15	3.000E+11	0.000	58.940
F_C7H15	=>C_C7H15	6.000E+11	0.000	88.300
C_C7H15	=>F_C7H15	2.000E+11	0.000	75.660
C_C7H15	=>E_C7H15	2.000E+11	0.000	46.400
C_C7H15	=>D_C7H15	2.000E+11	0.000	75.660
D_C7H15 + O2	=>C_C7H14 + HO2	1.000E+12	0.000	8.400
D_C7H15 + O2	=>D_C7H14 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
E_C7H15 + O2	=>E_C7H14 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
E_C7H15 + O2	=>D_C7H14 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
F_C7H15 + O2	=>E_C7H14 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
C_C7H15 + O2	=>C_C7H14 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800

!<IWR>*****

!<IWR>**** 16. C8H15 REACTIONS

!<IWR>*****

F_C8H15_1	=>N_C3H7 + C_4C5H8	2.510E+13	0.000	125.500
H_C8H15_3	=>C4H8_1 + C4H7	2.510E+13	0.000	125.500
C_C8H15_3	=>C_C6H11_1+ C2H4	2.510E+13	0.000	125.500
D_C8H15_4	=>C_C5H9_1 + C3H6	2.510E+13	0.000	125.500
G_C8H15_2	=>C_C5H10 + C3H5	2.510E+13	0.000	125.500
C_C8H15_1	=>C_C6H13 + C2H2	1.000E+13	0.000	125.500
C_C8H15_2	=>C_C5H11 + C3H4	1.000E+13	0.000	125.500

!<IWR>*****

!<IWR>**** 17. C8H16 REACTIONS

!<IWR>*****

C_C8H16 + C2H5	=>F_C10H21	7.500E+11	0.000	44.200
C_C8H16 + CH3	=>E_C9H19	9.800E+12	0.000	53.100

C_C8H16 + O	=>C_C7H15 + CHO	6.000E+12	0.000	0.000
C_C8H16 + OH	=>C_C7H15 + CH2O	6.500E+12	0.000	0.000
C_C8H16	=>C_C5H11 + C3H5	2.500E+16	0.000	297.700
E_C8H16	=>C_C7H13_2+ CH3	2.500E+16	0.000	299.000
E_C8H16	=>N_C3H7 + C_C5H9_2	2.500E+16	0.000	297.700
F_C8H16	=>C_C6H11_2+ C2H5_2	2.500E+16	0.000	297.700
D_C8H16	=>P_C4H9 + C4H7	2.500E+16	0.000	297.700
C_C8H16 + CH3	=>F_C8H15_1+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
C_C8H16 + HO2	=>F_C8H15_1+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
C_C8H16 + OH	=>F_C8H15_1+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
C_C8H16 + O2	=>F_C8H15_1+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
C_C8H16 + O	=>F_C8H15_1+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
C_C8H16 + H	=>F_C8H15_1+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
E_C8H16 + CH3	=>C_C8H15_3+ CH4	9.990E+10	0.000	30.600
E_C8H16 + CH3	=>H_C8H15_3+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
E_C8H16 + HO2	=>C_C8H15_3+ H2O2	1.998E+11	0.000	69.000
E_C8H16 + HO2	=>H_C8H15_3+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
E_C8H16 + OH	=>C_C8H15_3+ H2O	1.764E+14	0.000	29.100
E_C8H16 + OH	=>H_C8H15_3+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
E_C8H16 + O2	=>C_C8H15_3+ HO2	3.990E+12	0.000	167.400
E_C8H16 + O2	=>H_C8H15_3+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
E_C8H16 + O	=>C_C8H15_3+ OH	1.299E+13	0.000	18.800
E_C8H16 + O	=>H_C8H15_3+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
E_C8H16 + H	=>C_C8H15_3+ H2	5.010E+13	0.000	16.300
E_C8H16 + H	=>H_C8H15_3+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
F_C8H16 + CH3	=>D_C8H15_4+ CH4	2.000E+11	0.000	30.600
F_C8H16 + HO2	=>D_C8H15_4+ H2O2	4.000E+11	0.000	69.000
F_C8H16 + OH	=>D_C8H15_4+ H2O	3.532E+14	0.000	29.100
F_C8H16 + O2	=>D_C8H15_4+ HO2	8.000E+12	0.000	167.400
F_C8H16 + O	=>D_C8H15_4+ OH	2.600E+13	0.000	18.800
F_C8H16 + H	=>D_C8H15_4+ H2	1.000E+14	0.000	16.300
D_C8H16 + CH3	=>G_C8H15_2+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
D_C8H16 + HO2	=>G_C8H15_2+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
D_C8H16 + OH	=>G_C8H15_2+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
D_C8H16 + O2	=>G_C8H15_2+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
D_C8H16 + O	=>G_C8H15_2+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
D_C8H16 + H	=>G_C8H15_2+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
!<IWR>*****				
!<IWR>**** 18. C8H17 REACTIONS				
!<IWR>*****				
E_C8H17	=>P_C4H9 + C4H8_1	2.000E+13	0.000	119.600
E_C8H17	=>C_C7H14 + CH3	8.000E+13	0.000	138.200
D_C8H17	=>C_C5H11 + C3H6	2.000E+13	0.000	119.600
F_C8H17	=>C_C5H10 + N_C3H7	2.000E+13	0.000	119.600
F_C8H17	=>C_C6H12 + C2H5	2.000E+13	0.000	119.600
C_C8H17	=>C_C6H13 + C2H4	2.000E+13	0.000	119.600
C_C8H17 + C2H4	=>C_C10H21	7.500E+11	0.000	44.200
E_C8H17	=>D_C8H17	2.000E+11	0.000	46.400
E_C8H17	=>C_C8H17	3.000E+11	0.000	88.300
D_C8H17	=>F_C8H17	2.000E+11	0.000	75.660
D_C8H17	=>E_C8H17	2.000E+11	0.000	46.400
F_C8H17	=>D_C8H17	2.000E+11	0.000	75.660
F_C8H17	=>C_C8H17	3.000E+11	0.000	58.940
C_C8H17	=>F_C8H17	2.000E+11	0.000	46.400
C_C8H17	=>E_C8H17	2.000E+11	0.000	75.660
E_C8H17 + O2	=>E_C8H16 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
E_C8H17 + O2	=>D_C8H16 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
D_C8H17 + O2	=>C_C8H16 + HO2	1.000E+12	0.000	8.400
D_C8H17 + O2	=>D_C8H16 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
F_C8H17 + O2	=>F_C8H16 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
F_C8H17 + O2	=>E_C8H16 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
C_C8H17 + O2	=>C_C8H16 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
!<IWR>*****				

```

!<IWR>**** 19.          C9H17 REACTIONS
!<IWR>*****
F_C9H17_1      =>P_C4H9  + C_4C5H8      2.510E+13  0.000  125.500
I_C9H17_4      =>C_C5H9_1 + C4H8_1      2.510E+13  0.000  125.500
D_C9H17_4      =>C_C6H11_1+ C3H6_      2.510E+13  0.000  125.500
G_C9H17_2      =>C_C6H12 + C3H5        2.510E+13  0.000  125.500
H_C9H17_3      =>C_C5H10 + C4H7        2.510E+13  0.000  125.500
C_C9H17_3      =>C_C7H13_1+ C2H4      2.510E+13  0.000  125.500
C_C9H17_2      =>C_C6H13 + C3H4        1.000E+13  0.000  125.500
!<IWR>*****
!<IWR>**** 20.          C9H18 REACTIONS
!<IWR>*****
C_C9H18 + CH3   =>E_C10H21      9.800E+12  0.000   53.100
C_C9H18 + O     =>C_C8H17 + CHO      6.000E+12  0.000    0.000
C_C9H18 + OH    =>C_C8H17 + CH2O     6.500E+12  0.000    0.000
C_C9H18         =>C_C6H13 + C3H5      2.500E+16  0.000  297.700
F_C9H18         =>C_C7H13_2+ C2H5      2.500E+16  0.000  297.700
F_C9H18         =>C_C6H11_2+ N_C3H7    2.500E+16  0.000  297.700
D_C9H18         =>C_C5H11 + C4H7        2.500E+16  0.000  297.700
E_C9H18         =>C_C8H15_2+ CH3      2.500E+16  0.000  299.000
E_C9H18         =>P_C4H9  + C_C5H9_2    2.500E+16  0.000  297.700
C_C9H18 + CH3   =>F_C9H17_1+ CH4      1.000E+11  0.000   30.600
C_C9H18 + HO2   =>F_C9H17_1+ H2O2     2.000E+11  0.000   69.000
C_C9H18 + OH    =>F_C9H17_1+ H2O     1.766E+14  0.000   29.100
C_C9H18 + O2    =>F_C9H17_1+ HO2     4.000E+12  0.000  167.400
C_C9H18 + O     =>F_C9H17_1+ OH      1.300E+13  0.000   18.800
C_C9H18 + H     =>F_C9H17_1+ H2       5.000E+13  0.000   16.300
F_C9H18 + CH3   =>D_C9H17_4+ CH4      1.000E+11  0.000   30.600
F_C9H18 + CH3   =>I_C9H17_4+ CH4      1.000E+11  0.000   30.600
F_C9H18 + HO2   =>D_C9H17_4+ H2O2     2.000E+11  0.000   69.000
F_C9H18 + HO2   =>I_C9H17_4+ H2O2     2.000E+11  0.000   69.000
F_C9H18 + OH    =>D_C9H17_4+ H2O     1.766E+14  0.000   29.100
F_C9H18 + OH    =>I_C9H17_4+ H2O     1.766E+14  0.000   29.100
F_C9H18 + O2    =>D_C9H17_4+ HO2     4.000E+12  0.000  167.400
F_C9H18 + O2    =>I_C9H17_4+ HO2     4.000E+12  0.000  167.400
F_C9H18 + O     =>D_C9H17_4+ OH      1.300E+13  0.000   18.800
F_C9H18 + O     =>I_C9H17_4+ OH      1.300E+13  0.000   18.800
F_C9H18 + H     =>D_C9H17_4+ H2       5.000E+13  0.000   16.300
F_C9H18 + H     =>I_C9H17_4+ H2       5.000E+13  0.000   16.300
D_C9H18 + CH3   =>G_C9H17_2+ CH4      1.000E+11  0.000   30.600
D_C9H18 + HO2   =>G_C9H17_2+ H2O2     2.000E+11  0.000   69.000
D_C9H18 + OH    =>G_C9H17_2+ H2O     1.766E+14  0.000   29.100
D_C9H18 + O2    =>G_C9H17_2+ HO2     4.000E+12  0.000  167.400
D_C9H18 + O     =>G_C9H17_2+ OH      1.300E+13  0.000   18.800
D_C9H18 + H     =>G_C9H17_2+ H2       5.000E+13  0.000   16.300
E_C9H18 + CH3   =>C_C9H17_3+ CH4      9.990E+10  0.000   30.600
E_C9H18 + CH3   =>H_C9H17_3+ CH4      1.000E+11  0.000   30.600
E_C9H18 + HO2   =>C_C9H17_3+ H2O2     1.998E+11  0.000   69.000
E_C9H18 + HO2   =>H_C9H17_3+ H2O2     2.000E+11  0.000   69.000
E_C9H18 + OH    =>C_C9H17_3+ H2O     1.764E+14  0.000   29.100
E_C9H18 + OH    =>H_C9H17_3+ H2O     1.766E+14  0.000   29.100
E_C9H18 + O2    =>C_C9H17_3+ HO2     3.990E+12  0.000  167.400
E_C9H18 + O2    =>H_C9H17_3+ HO2     4.000E+12  0.000  167.400
E_C9H18 + O     =>C_C9H17_3+ OH      1.299E+13  0.000   18.800
E_C9H18 + O     =>H_C9H17_3+ OH      1.300E+13  0.000   18.800
E_C9H18 + H     =>C_C9H17_3+ H2       5.010E+13  0.000   16.300
E_C9H18 + H     =>H_C9H17_3+ H2       5.000E+13  0.000   16.300
!<IWR>*****
!<IWR>**** 21.          C9H19 REACTIONS
!<IWR>*****
F_C9H19         =>P_C4H9  + C_C5H10      2.000E+13  0.000  119.600
F_C9H19         =>C_C7H14 + C2H5      2.000E+13  0.000  119.600
E_C9H19         =>C_C5H11 + C4H8_1      2.000E+13  0.000  119.600

```

E_C9H19	=>C_C8H16 + CH3	8.000E+13	0.000	138.200
D_C9H19	=>C_C6H13 + C3H6	2.000E+13	0.000	119.600
G_C9H19	=>C_C6H12 + N_C3H7	4.000E+13	0.000	119.600
C_C9H19	=>C_C7H15 + C2H4	2.000E+13	0.000	119.600
F_C9H19	=>E_C9H19	2.000E+11	0.000	75.660
F_C9H19	=>C_C9H19	3.000E+11	0.000	88.300
F_C9H19	=>D_C9H19	2.000E+11	0.000	46.400
E_C9H19	=>F_C9H19	2.000E+11	0.000	75.660
E_C9H19	=>D_C9H19	2.000E+11	0.000	75.660
D_C9H19	=>G_C9H19	2.000E+11	0.000	75.660
D_C9H19	=>F_C9H19	2.000E+11	0.000	46.400
D_C9H19	=>E_C9H19	2.000E+11	0.000	75.660
G_C9H19	=>D_C9H19	4.000E+11	0.000	75.660
G_C9H19	=>C_C9H19	6.000E+11	0.000	58.940
C_C9H19	=>F_C9H19	2.000E+11	0.000	75.660
C_C9H19	=>G_C9H19	2.000E+11	0.000	46.400
F_C9H19 + O2	=>F_C9H18 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
F_C9H19 + O2	=>E_C9H18 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
E_C9H19 + O2	=>E_C9H18 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
E_C9H19 + O2	=>D_C9H18 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
D_C9H19 + O2	=>C_C9H18 + HO2	1.000E+12	0.000	8.400
D_C9H19 + O2	=>D_C9H18 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
G_C9H19 + O2	=>F_C9H18 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800
C_C9H19 + O2	=>C_C9H18 + HO2	1.000E+12	0.000	18.800

!<IWR>*****

!<IWR>**** 22. C10H19 REACTIONS

!<IWR>*****

E2C10H19	=>P_C4H9 + C_4C6H10	2.510E+13	0.000	125.500
F3C10H19	=>C_C6H12 + C4H7	2.510E+13	0.000	125.500
A3C10H19	=>C_C8H15_1+ C2H4	2.510E+13	0.000	125.500
G4C10H19	=>C_C5H10 + C_C5H9_1	2.510E+13	0.000	125.500
B4C10H19	=>C_C7H13_1+ C3H6	2.510E+13	0.000	125.500
C5C10H19	=>C_C6H11_1+ C4H8_1	2.510E+13	0.000	125.500
D1C10H19	=>C_C5H11 + C_4C5H8	2.510E+13	0.000	125.500

!<IWR>*****

!<IWR>**** 23. C10H20 REACTIONS

!<IWR>*****

C_C10H20+ O	=>C_C9H19 + CHO	6.000E+12	0.000	0.000
C_C10H20+ OH	=>C_C9H19 + CH2O	6.500E+12	0.000	0.000
D_C10H20	=>C_C6H13 + C4H7	2.500E+16	0.000	297.700
E_C10H20	=>C_C9H17_2+ CH3	2.500E+16	0.000	299.000
E_C10H20	=>C_C5H11 + C_C5H9_2	2.500E+16	0.000	297.700
F_C10H20	=>C_C8H15_2+ C2H5_2	2.500E+16	0.000	297.700
F_C10H20	=>P_C4H9 + C_C6H11_2	2.500E+16	0.000	297.700
G_C10H20	=>C_C7H13_2+ N_C3H7	2.500E+16	0.000	297.700
C_C10H20	=>C_C7H15 + C3H5	2.500E+16	0.000	297.700
D_C10H20+ CH3	=>E2C10H19+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
D_C10H20+ HO2	=>E2C10H19+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
D_C10H20+ OH	=>E2C10H19+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
D_C10H20+ O2	=>E2C10H19+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
D_C10H20+ O	=>E2C10H19+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
D_C10H20+ H	=>E2C10H19+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
E_C10H20+ CH3	=>A3C10H19+ CH4	9.990E+10	0.000	30.600
E_C10H20+ CH3	=>F3C10H19+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
E_C10H20+ HO2	=>A3C10H19+ H2O2	1.998E+11	0.000	69.000
E_C10H20+ HO2	=>F3C10H19+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
E_C10H20+ OH	=>A3C10H19+ H2O	1.764E+14	0.000	29.100
E_C10H20+ OH	=>F3C10H19+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
E_C10H20+ O2	=>A3C10H19+ HO2	3.990E+12	0.000	167.400
E_C10H20+ O2	=>F3C10H19+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
E_C10H20+ O	=>A3C10H19+ OH	1.299E+13	0.000	18.800
E_C10H20+ O	=>F3C10H19+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
E_C10H20+ H	=>A3C10H19+ H2	5.010E+13	0.000	16.300

E_C10H20+ H	=>F3C10H19+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
F_C10H20+ CH3	=>B4C10H19+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
F_C10H20+ CH3	=>G4C10H19+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
F_C10H20+ HO2	=>B4C10H19+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
F_C10H20+ HO2	=>G4C10H19+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
F_C10H20+ OH	=>B4C10H19+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
F_C10H20+ OH	=>G4C10H19+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
F_C10H20+ O2	=>B4C10H19+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
F_C10H20+ O2	=>G4C10H19+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
F_C10H20+ O	=>B4C10H19+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
F_C10H20+ O	=>G4C10H19+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
F_C10H20+ H	=>B4C10H19+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
F_C10H20+ H	=>G4C10H19+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
G_C10H20+ CH3	=>C5C10H19+ CH4	2.000E+11	0.000	30.600
G_C10H20+ HO2	=>C5C10H19+ H2O2	4.000E+11	0.000	69.000
G_C10H20+ OH	=>C5C10H19+ H2O	3.532E+14	0.000	29.100
G_C10H20+ O2	=>C5C10H19+ HO2	8.000E+12	0.000	167.400
G_C10H20+ O	=>C5C10H19+ OH	2.600E+13	0.000	18.800
G_C10H20+ H	=>C5C10H19+ H2	1.000E+14	0.000	16.300
C_C10H20+ CH3	=>D1C10H19+ CH4	1.000E+11	0.000	30.600
C_C10H20+ HO2	=>D1C10H19+ H2O2	2.000E+11	0.000	69.000
C_C10H20+ OH	=>D1C10H19+ H2O	1.766E+14	0.000	29.100
C_C10H20+ O2	=>D1C10H19+ HO2	4.000E+12	0.000	167.400
C_C10H20+ O	=>D1C10H19+ OH	1.300E+13	0.000	18.800
C_C10H20+ H	=>D1C10H19+ H2	5.000E+13	0.000	16.300
!<IWR>*****				
!<IWR>**** 24. C10H21 REACTIONS				
!<IWR>*****				
D_C10H21	=>C_C7H15 + C3H6	2.000E+13	0.000	119.600
E_C10H21	=>C_C6H13 + C4H8_1	2.000E+13	0.000	119.600
E_C10H21	=>C_C9H18 + CH3	8.000E+13	0.000	138.200
F_C10H21	=>C_C5H11 + C_C5H10	2.000E+13	0.000	119.600
F_C10H21	=>C_C8H16 + C2H5	2.000E+13	0.000	119.600
G_C10H21	=>C_C6H12 + P_C4H9	2.000E+13	0.000	119.600
G_C10H21	=>C_C7H14 + N_C3H7	2.000E+13	0.000	119.600
C_C10H21	=>C_C8H17 + C2H4	2.000E+13	0.000	119.600
D_C10H21	=>G_C10H21	2.000E+11	0.000	46.400
D_C10H21	=>F_C10H21	2.000E+11	0.000	75.660
E_C10H21	=>G_C10H21	2.000E+11	0.000	75.660
E_C10H21	=>F_C10H21	2.000E+11	0.000	46.400
F_C10H21	=>C_C10H21	3.000E+11	0.000	88.300
F_C10H21	=>E_C10H21	2.000E+11	0.000	46.400
F_C10H21	=>D_C10H21	2.000E+11	0.000	75.660
G_C10H21	=>E_C10H21	2.000E+11	0.000	75.660
G_C10H21	=>D_C10H21	2.000E+11	0.000	46.400
G_C10H21	=>C_C10H21	3.000E+11	0.000	58.940
C_C10H21	=>F_C10H21	2.000E+11	0.000	75.660
C_C10H21	=>G_C10H21	2.000E+11	0.000	46.400
D_C10H21+ O2	=>C_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	8.400
D_C10H21+ O2	=>D_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	18.800
E_C10H21+ O2	=>E_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	18.800
E_C10H21+ O2	=>D_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	18.800
F_C10H21+ O2	=>F_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	18.800
F_C10H21+ O2	=>E_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	18.800
G_C10H21+ O2	=>G_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	18.800
G_C10H21+ O2	=>F_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	18.800
C_C10H21+ O2	=>C_C10H20+ HO2	1.000E+12	0.000	18.800
C_C10H21+ CH3O2H	=>C10H22 + CH3O2	8.430E+10	0.000	54.400
G_C10H21+ CH3O2H	=>C10H22 + CH3O2	2.000E+10	0.000	39.900
F_C10H21+ CH3O2H	=>C10H22 + CH3O2	2.000E+10	0.000	39.900
E_C10H21+ CH3O2H	=>C10H22 + CH3O2	2.000E+10	0.000	39.900
D_C10H21+ CH3O2H	=>C10H22 + CH3O2	2.000E+10	0.000	39.900
C_C10H21+ CH4	=>C10H22 + CH3	4.260E+11	0.000	78.200

G_C10H21+ CH4	=>C10H22 + CH3	2.580E+11	0.000	69.400
F_C10H21+ CH4	=>C10H22 + CH3	2.580E+11	0.000	69.400
E_C10H21+ CH4	=>C10H22 + CH3	2.580E+11	0.000	69.400
D_C10H21+ CH4	=>C10H22 + CH3	2.580E+11	0.000	69.400
C_C10H21+ HO2	=>C10H22 + O2	8.880E+10	0.000	1.100
G_C10H21+ HO2	=>C10H22 + O2	1.348E+11	0.000	-4.800
F_C10H21+ HO2	=>C10H22 + O2	1.348E+11	0.000	-4.800
E_C10H21+ HO2	=>C10H22 + O2	1.348E+11	0.000	-4.800
D_C10H21+ HO2	=>C10H22 + O2	1.348E+11	0.000	-4.800
!<IWR>*****				
!<IWR>**** 25. C10H22 REACTIONS				
!<IWR>*****				
C10H22	=>C_C5H11 + C_C5H11	3.200E+16	0.000	339.200
C10H22	=>C_C6H13 + P_C4H9	3.200E+16	0.000	339.200
C10H22	=>C_C7H15 + N_C3H7	3.200E+16	0.000	339.200
C10H22	=>C_C8H17 + C2H5	3.200E+16	0.000	339.200
C10H22	=>C_C9H19 + CH3	5.600E+16	0.000	355.640
C10H22	=>G_C10H21+ H	1.000E+15	0.000	418.800
C10H22	=>F_C10H21+ H	1.000E+15	0.000	418.800
C10H22	=>E_C10H21+ H	1.000E+15	0.000	418.800
C10H22	=>D_C10H21+ H	1.000E+15	0.000	418.800
C10H22	=>C_C10H21+ H	1.000E+15	0.000	418.800
C10H22 + CH3O2	=>C_C10H21+ CH3O2H	2.520E+13	0.000	85.700
C10H22 + CH3O2	=>G_C10H21+ CH3O2H	6.000E+12	0.000	71.200
C10H22 + CH3O2	=>F_C10H21+ CH3O2H	6.000E+12	0.000	71.200
C10H22 + CH3O2	=>E_C10H21+ CH3O2H	6.000E+12	0.000	71.200
C10H22 + CH3O2	=>D_C10H21+ CH3O2H	6.000E+12	0.000	71.200
C10H22 + CH3	=>C_C10H21+ CH4	1.320E+12	0.000	48.600
C10H22 + CH3	=>G_C10H21+ CH4	8.000E+11	0.000	39.800
C10H22 + CH3	=>F_C10H21+ CH4	8.000E+11	0.000	39.800
C10H22 + CH3	=>E_C10H21+ CH4	8.000E+11	0.000	39.800
C10H22 + CH3	=>D_C10H21+ CH4	8.000E+11	0.000	39.800
C10H22 + HO2	=>C_C10H21+ H2O2	1.122E+13	0.000	81.200
C10H22 + HO2	=>G_C10H21+ H2O2	6.720E+12	0.000	71.200
C10H22 + HO2	=>F_C10H21+ H2O2	6.720E+12	0.000	71.200
C10H22 + HO2	=>E_C10H21+ H2O2	6.720E+12	0.000	71.200
C10H22 + HO2	=>D_C10H21+ H2O2	6.720E+12	0.000	71.200
C10H22 + OH	=>C_C10H21+ H2O	8.580E+09	1.050	7.580
C10H22 + OH	=>G_C10H21+ H2O	2.600E+09	1.250	2.940
C10H22 + OH	=>F_C10H21+ H2O	2.600E+09	1.250	2.940
C10H22 + OH	=>E_C10H21+ H2O	2.600E+09	1.250	2.940
C10H22 + OH	=>D_C10H21+ H2O	2.600E+09	1.250	2.940
C10H22 + O2	=>C_C10H21+ HO2	2.520E+13	0.000	205.200
C10H22 + O2	=>G_C10H21+ HO2	4.000E+13	0.000	199.300
C10H22 + O2	=>F_C10H21+ HO2	4.000E+13	0.000	199.300
C10H22 + O2	=>E_C10H21+ HO2	4.000E+13	0.000	199.300
C10H22 + O2	=>D_C10H21+ HO2	4.000E+13	0.000	199.300
C10H22 + O	=>C_C10H21+ OH	1.002E+14	0.000	32.900
C10H22 + O	=>G_C10H21+ OH	5.600E+13	0.000	21.800
C10H22 + O	=>F_C10H21+ OH	5.600E+13	0.000	21.800
C10H22 + O	=>E_C10H21+ OH	5.600E+13	0.000	21.800
C10H22 + O	=>D_C10H21+ OH	5.600E+13	0.000	21.800
C10H22 + H	=>C_C10H21+ H2	5.610E+07	2.000	32.200
C10H22 + H	=>G_C10H21+ H2	1.800E+07	2.000	20.900
C10H22 + H	=>F_C10H21+ H2	1.800E+07	2.000	20.900
C10H22 + H	=>E_C10H21+ H2	1.800E+07	2.000	20.900
C10H22 + H	=>D_C10H21+ H2	1.800E+07	2.000	20.900

END

A.2 Lee-Kesler-Zustandsgleichung für reale Fluide

Die thermische Zustandsgleichung von Lee und Kesler [Lee75] basiert auf dem erweiterten Korrespondenzprinzip und stellt eine Erweiterung der Benedict-Webb-Rubin-Gleichung dar. Sie gibt den Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Volumen sowohl für den Dampf als auch für die flüssige Phase eines realen Fluides im Bereich reduzierter Temperaturen $T_r = 0,3 - 4$ und reduzierter Drücke $p_r = 0 - 10$ wieder. Sie wurde an einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen und deren Gemische getestet.

Die Lee-Kesler-Gleichung lautet:

$$Z = \left(\frac{p_r V_r}{T_r} \right) = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + F \quad (\text{A.1})$$

mit:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}, \quad (\text{A.2})$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3}, \quad (\text{A.3})$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r}, \quad (\text{A.4})$$

$$F = \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(-\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right), \quad (\text{A.5})$$

$$T_r = T/T_{crit}, \quad (\text{A.6})$$

$$p_r = p/p_{crit}, \quad (\text{A.7})$$

und

$$V_r = \frac{V_m p_{crit}}{R_m T_{crit}}. \quad (\text{A.8})$$

Für die Lee-Kesler-Gleichung werden zwei Sätze von Konstanten mitgeteilt. Das "simple fluid" ist eine Flüssigkeit mit einem azentrischen Faktor von 0, während das "reference fluid" einen möglichst hohen azentrischen Faktor besitzt. Lee und Kesler wählten dafür n-Oktan, da dafür ausreichend viele Stoffdaten zur Verfügung standen. Um nun den Realgasfaktor Z für das interessierende Fluid zu gegebenen Werten von Druck und Temperatur ausrechnen zu können, muss die Gleichung (A.1) zweimal gelöst werden. Einmal muss der Konstantensatz des "simple fluid" genommen werden und das andere Mal der Satz für das "reference fluid". Die Sätze sind in **Tab. A.1** gegeben.

Zur Berechnung des Realgasfaktors verwendet man folgende Gleichung:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (\text{A.9})$$

In (A.9) stellt $Z^{(0)}$ den Realgasfaktor des "simple fluid" dar und $Z^{(r)}$ den des "reference fluid". Der azentrische Faktor $\omega^{(r)}$ bezieht sich ebenfalls auf das "reference fluid".

Tab. A.1: Werte der Konstanten A, B und C der Antoine-Gleichung [Rach98]

Konstante	Werte für "simple fluid"	Werte für "reference fluid"
b_1	0.1181193	0.0206579
b_2	0.265728	0.331511
b_3	0.154790	0.027655
b_4	0.030323	0.0203488
c_1	0.0236744	0.0313385
c_2	0.0186984	0.0503618
c_3	0.0	0.016901
c_4	0.042724	0.041577
d_1	0.155488E-04	0.48736E-04
d_2	0.623689E-04	0.0740336E-04
β	0.65392	1.226
γ	0.060167	0.03754

A.3 Laminare Brenngeschwindigkeit und Markstein-Zahl der untersuchten flüssigen Brennstoffen

A.3.1 Kerosin Jet A-1

Tab. A.2: Kerosin Jet A-1, 473 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4
	1bar								
$S_{L,0}$	38,5	58,57	75,89	82,13	80,07	74,53	65,79	58,99	52,16
Ma	-2,44	-0,56	0,16	1,43	2,29	2,57	3,25	3,29	4,01
	2bar								
$S_{L,0}$	-	50,89	67,47	72,86	71,22	64,39	57,9	51,09	43,45
Ma	-	-2,17	-1,04	0,04	0,76	1,35	1,76	1,98	3,57
	4bar								
$S_{L,0}$	-	-	58,46	63,87	61,59	55,52	51,09	44,09	37,17
Ma	-	-	-3,51	-1,65	0,42	0,92	1,15	1,48	2,67
	6bar								
$S_{L,0}$	-	-	-	55,74	52,89	48,19	45,19	38,84	32,62
Ma	-	-	-	-2,11	-0,95	-0,33	0,23	1,11	2,07
	8bar								
$S_{L,0}$	-	-	-	49,65	46,67	42,24	39,3	34,51	28,53
Ma	-	-	-	-2,62	-1,26	-0,43	-0,18	0,82	1,32

Tab. A.3: Kerosin Jet A-1, 423 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4
	1bar								
$S_{L,0}$	31,30	46,60	59,39	65,07	61,83	57,62	52,82	47,95	-
Ma	-2,11	-1,36	0,31	0,79	1,73	1,94	2,96	4,33	-
	2bar								
$S_{L,0}$	-	41,78	54,44	57,87	56,66	51,19	45,74	39,75	-
Ma	-	-1,97	-2,15	-0,34	1,34	2,05	2,86	4,29	-
	4bar								
$S_{L,0}$	-	37,52	46,86	50,43	49,73	45,47	40,64	35,34	-
Ma	-	-5,75	-3,85	-1,61	-0,87	0,00	1,30	2,37	-

Tab. A.4: Kerosin Jet A-1, 373 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4
	1bar								
$S_{L,0}$	-	36,35	47,21	50,60	50,16	46,55	45,42	41,34	37,66
Ma	-	-2,68	-1,85	0,41	0,92	1,24	2,06	2,43	2,66

A.3.2 GTL (Gas-To_Liquid)

Tab. A.5: GTL, 473 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,4
	1bar							
$S_{L,0}$	39,61	59,52	77,96	83,43	80,80	74,58	67,98	54,40
Ma	-3,41	-1,94	-0,26	1,09	2,55	2,69	3,21	6,41
	2bar							
$S_{L,0}$	-	54,66	69,30	75,14	73,12	67,60	61,36	48,53
Ma	-	-2,45	-2,54	-0,83	1,51	1,15	2,22	2,78
	4bar							
$S_{L,0}$	-	-	-	64,85	63,32	56,43	49,07	37,32
Ma	-	-	-	-1,51	-0,88	-0,53	0,98	2,05

Tab. A.6: GTL, 423 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,4
	1bar							
$S_{L,0}$	-	48,22	63,90	66,95	65,94	62,92	57,20	45,77
Ma	-	-2,89	-1,63	0,48	0,63	2,23	3,88	5,36
	2bar							
$S_{L,0}$	-	38,76	55,49	59,00	57,48	52,23	48,43	37,51
Ma	-	-2,98	-3,04	-0,97	-0,63	0,59	1,23	2,41
	4bar							
$S_{L,0}$	-	-	-	52,25	51,75	46,93	41,17	32,79
Ma	-	-	-	-1,40	-1,23	0,34	0,83	1,93

Tab. A.7: GTL, 373 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,4
	1bar							
$S_{L,0}$	-	47,10	52,48	50,79	49,05	45,60	42,15	39,16
Ma	-	-1,21	0,43	0,58	1,19	2,16	2,62	2,80

A.3.3 GTL+Aromaten

Tab. A.8: GTL+Aromaten, 473 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,4
	1bar							
$S_{L,0}$	26,05	55,98	77,21	83,68	81,74	75,60	66,69	53,78
Ma	-2,20	-1,79	-0,25	1,07	2,53	2,68	3,10	5,92
	2bar							
$S_{L,0}$	-	49,53	69,73	74,99	73,94	68,64	62,27	49,26
Ma	-	-2,22	-2,33	-0,43	1,75	1,38	2,22	2,62
	4bar							
$S_{L,0}$	-	-	57,02	60,25	59,64	53,98	47,24	35,98
Ma	-	-	-2,22	-1,26	-0,82	0,80	0,93	1,95

Tab. A.9: GTL+Aromaten, 423 K

λ	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4
	1bar							
$S_{L,0}$	46,56	63,12	66,95	65,39	63,39	57,42	48,90	45,48
Ma	-4,19	-2,60	-0,82	0,53	0,78	1,67	2,35	4,81
	2bar							
$S_{L,0}$	40,39	56,64	58,84	56,52	52,16	46,34	37,82	34,75
Ma	-1,42	-1,22	0,12	0,04	1,01	0,29	1,82	1,03
	4bar							
$S_{L,0}$	-	47,57	49,49	48,32	42,32	35,13	29,06	-
Ma	-	-3,68	-2,12	-0,25	-0,38	1,28	1,80	-

A.3.4 GTL+Cycloalkanen

Tab. A.10: GTL+Cycloalkanen, 473 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,3	1,4
	1bar							
$S_{L,0}$	38,98	58,51	76,42	80,33	78,40	73,96	58,39	52,45
Ma	-1,36	-0,47	1,12	1,71	2,45	2,25	2,44	2,88
	2bar							
$S_{L,0}$	-	55,31	69,04	72,62	71,49	67,73	53,57	48,63
Ma	-	-1,32	-0,65	0,16	1,63	2,08	2,32	2,64
	4bar							
$S_{L,0}$	-	-	59,72	64,67	64,20	58,28	46,87	41,36
Ma	-	-	-1,61	-0,18	0,19	0,99	1,33	1,94

Tab. A.11: GTL+Cycloalkanen, 423 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,3	1,4
	1bar							
$S_{L,0}$	16,35	43,12	57,98	61,62	60,27	56,64	46,61	43,02
Ma	-1,63	-1,39	-0,03	0,70	2,65	2,48	5,57	8,67
	2bar							
$S_{L,0}$	-	42,40	56,00	59,14	57,18	53,74	45,87	39,91
Ma	-	-1,85	-1,66	-0,66	-0,34	0,09	1,34	1,75
	4bar							
$S_{L,0}$	-	-	49,07	51,25	49,61	46,75	38,96	-
Ma	-	-	-1,83	-0,70	-1,32	-1,17	0,67	-

A.3.5 GTL+Aromaten+Cycloalkanen

Tab. A.12: GTL+Aromaten+Cycloalkanen, 473 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4
	1bar								
$S_{L,0}$	34,24	58,29	74,61	80,72	77,53	72,95	66,69	60,47	52,77
Ma	-1,55	-1,88	-0,06	1,04	1,61	1,38	3,32	3,36	3,80
	2bar								
$S_{L,0}$	31,82	53,12	66,90	72,56	70,83	64,99	59,68	52,23	47,52
Ma	-1,91	-1,39	-1,14	0,58	1,70	1,91	1,04	2,52	3,69
	4bar								
$S_{L,0}$	-	-	59,35	62,59	60,34	56,07	51,37	45,27	39,90
Ma	-	-	-2,41	-1,10	-1,01	-0,81	0,65	1,05	0,88

Tab. A.13: GTL+Aromaten+Cycloalkanen, 423 K

λ	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4
	1bar								
$S_{L,0}$	28,02	46,52	61,02	64,00	62,26	57,82	54,02	44,49	42,13
Ma	-1,67	-1,13	0,50	1,31	2,03	1,33	3,19	2,41	3,50
	2bar								
$S_{L,0}$	-	44,17	56,77	58,42	57,03	53,71	49,36	44,65	38,31
Ma	-	-1,84	-2,53	-0,80	0,17	-0,01	1,12	1,31	1,59
	4bar								
$S_{L,0}$	-	-	-	50,15	48,53	45,23	40,54	36,60	31,91
Ma	-	-	-	-3,20	-2,34	-2,35	-1,98	-0,72	1,32