

Charakterisierung von vorgemischten Methan/Sauerstoff-Flammen im POX (partielle Oxidation) Bereich unter erhöhten Drücken

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Matthias Martin Sentko

geb. in Worms

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 2021

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Industrielle Hochtemperatursynthesen, die mit reinem Sauerstoff als Oxidator, betrieben werden unterscheiden sich signifikant von konventioneller Verbrennung (Luft als Oxidator).

In dieser Arbeit wird die Entwicklung einer modularen Versuchsanlage im Labormaßstab vorgestellt, die die Untersuchungen des Einflusses einzelner Parameter (Äquivalenzverhältnis, Vorwärmtemperatur und Druck) auf die Flammenstruktur von brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen ermöglicht. Die gewählten Randbedingungen sind an industrielle Prozesse angelehnt.

Zur experimentellen Untersuchung der laminar vorgemischten flachen Flammen wurden sowohl optische als auch invasive Messtechniken eingesetzt. Mittels Laser-basierter absorptionsspektroskopischer Untersuchungen (TDLAS) des H_2O -Moleküls konnten sowohl Temperatur- als auch Konzentrationsprofile direkt ermittelt werden. Mittels invasiver Probenentnahme in Kombination mit einem Gaschromatographen und Massenspektrometer (GC/MS) konnten die Edukte und weitere Hauptprodukte der Verbrennung experimentell gemessen werden. In umfangreichen Voruntersuchungen wurden neben der Identifikation geeigneter Absorptionslinien auch eine Software zur Steuerung und Auswertung der TDLAS-Messungen entwickelt und eine geeignete Sondengeometrie zur invasiven Probenentnahme bestimmt.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen detaillierter Reaktionsmechanismen zeigte, dass selbst bei den Hauptprodukten der Verbrennung große Unterschiede zwischen den Messergebnissen und einzelnen Mechanismen liegen. Es zeigte sich, dass je nach betrachteter Spezies unterschiedliche Reaktionsmechanismen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Dies hebt die Bedeutung der Erfassung experimenteller Daten für die Entwicklung oder Erweiterung detaillierter Reakti-

onsmechanismen für die Anwendung in brennstoffreichen Oxy-Fuel Flammen hervor.

Des Weiteren wurden bei der Ermittlung von Temperaturen und H_2O -Konzentrationen jeweils Maximalwerte gemessen, die deutlich über den Gleichgewichtsbedingungen liegen. Dies ist auf das Phänomen der superadiabaten Flammentemperaturen (SAFT) zurückzuführen, das für brennstoffreiche Kohlenwasserstoff/Oxidator-Flammen charakteristisch ist und durch die unterschiedlichen chemischen Zeitmaße der schnellen exothermen Oxidationsreaktionen und endothermen Synthesegasproduktion erklärt werden kann. Erstmals konnte der Einfluss der Parameter Äquivalenzverhältnis, Vorwärmtemperatur und Druck auf SAFT in brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen experimentell ermittelt werden.

Abstract

Industrial high temperature syntheses using pure oxygen as oxidizer differ significantly from conventional combustion (air as oxidizer).

In this thesis the development of a modular test rig on laboratory scale is presented, which allows the investigation of the influence of single parameters (equivalence ratio, preheating temperature and pressure) on the flame structure of fuel-rich CH_4/O_2 flames. The selected boundary conditions are based on industrial processes.

For the experimental investigation of laminar premixed flat flames, optical as well as invasive measurement techniques were used. By means of laser-based absorption spectroscopy (TDLAS) of the H_2O molecule, both temperature and concentration profiles could be determined directly. By means of invasive sampling in combination with a gas chromatograph and mass spectrometer (GC/MS) the educts and other main combustion products could be determined experimentally. In extensive preliminary investigations, besides the identification of suitable absorption lines, a software for the control and evaluation of the TDLAS measurements was developed and a suitable probe geometry for invasive sampling designed.

A comparison of experimental results with the results of detailed reaction mechanisms showed even for the main products of combustion large differences between the experimental results and individual mechanisms. It was shown that, depending on the species considered, different reaction mechanisms correspond with the experimental results. This illustrates the importance of collecting experimental data for the development or extension of detailed reaction mechanisms for the application in fuel-rich oxy-fuel flames.

Furthermore, maximum values of temperature and H_2O concentration, which are clearly above equilibrium conditions, were determined. This is due to the so-called phenomenon of super-adiabatic flame temperatures

(SAFT), which is characteristic for fuel-rich hydrocarbon/oxidizer flames and may be explained by the different chemical time scales of the fast exothermic oxidation and the endothermic synthesis gas production. For the first time the influence of the parameters equivalence ratio, preheating temperature and pressure on SAFT could be determined experimentally in fuel-rich CH_4/O_2 -flames.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xxi
Abkürzungsverzeichnis	xxv
Symbolverzeichnis	xxvii
Danksagung	xxxi
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Historie und aktueller Stand der Produktion und Nutzung von Synthesegas	3
1.2 Motivation und Aufgabenstellung der Arbeit	6
1.3 Gliederung	9
2 Stand der Technik und Forschung	11
2.1 Industrielle Nutzung von Oxy-Fuel-Prozessen	11
2.2 Synthesegas: Produktion und Einsatz	13
2.3 Partielle Oxidation unter Oxy-Fuel Bedingungen	16
2.4 Laminar vorgemischte Modellflammen	18
2.5 Chemie extrem brennstoffreicher Vormischflammen und super- adiabate Flammentemperaturen	23
2.6 Absorptionsspektroskopie in der Verbrennungsdiagnostik	32
2.6.1 Grundlagen der Absorptionsspektroskopie	32
2.6.2 Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)	38
2.7 Ex-situ Diagnostik mittels invasiver Probenentnahme	48
2.7.1 Einfluss der Sonde auf die Flammenstruktur	49

3	Voruntersuchungen	53
3.1	Auswahl geeigneter Reaktionsmechanismen	53
3.2	Ermittlung der laminaren Flammgeschwindigkeit mittels der Heat-Flux-Methode	57
3.2.1	Entwicklung eines neuartigen Heat-Flux-Brenners für Oxy-Fuel Flammen	57
3.2.2	Experimentell ermittelte laminare Flammgeschwindigkeiten	61
3.3	Entwicklung eines TDLAS Systems zur Ermittlung der Temperatur und Konzentration in POX Flammen	63
3.3.1	Selektion geeigneter H ₂ O-Absorptionslinien	64
3.3.2	Hardware und Steuerung des TDLAS-Systems	68
3.3.3	Charakterisierung der verwendeten Laserdioden	69
3.3.4	Entwicklung eines Auswerteprogramms zur Ermittlung der Temperatur und Konzentration mittels TDLAS	77
3.3.5	Validierung des TDLAS-Systems	81
3.4	GC/MS-System zur Ermittlung von Konzentrationsverläufen in laminaren Flammen	84
3.4.1	Aufbau GC/MS	84
3.4.2	Probenentnahme und Analysemethode	86
3.4.3	Kalibrierung	88
3.4.4	Bestimmung einer geeigneten Sondengeometrie zur invasiven Probenentnahme	89
4	Auslegung und Aufbau einer modularen Versuchsanlage zur Untersuchung von brennstoffreichen POX-Flammen unter erhöhten Drücken und Vorwärmtemperaturen	91
4.1	Auslegungsparameter der Versuchsanlage	91

4.1.1	Numerische Ermittlung der laminaren Flammgeschwindigkeiten unter erhöhten Drücken	94
4.2	Brennkammer	95
4.3	Brenner	96
4.3.1	Mischer	97
4.3.2	Diffusor	101
4.3.3	Brennerplatte	102
4.4	Abgasnachbehandlung	105
4.5	Eduktvorwärmung	106
4.6	Implementierung der Messtechnik zur Ermittlung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen unter erhöhten Vorwärmtemperaturen und Drücken	108
4.6.1	In-situ Messtechnik TDLAS	108
4.6.2	Ex-situ Messtechnik GC/MS.....	112
5	Untersuchung von brennstoffreichen vorgemischten CH₄/O₂ – Flammen unter atmosphärischen Bedingungen	115
5.1	Experimenteller Messaufbau.....	115
5.2	Ermittlung von Temperatur und Konzentrationsprofilen in CH ₄ /O ₂ POX Flammen	118
5.2.1	Verweilzeiteinfluss auf die Flammenstruktur.....	118
5.2.2	Temperatur und H ₂ O-Konzentrationsmessungen	120
5.2.3	Ermittlung von Konzentrationsprofilen mittels GC/MS.....	126
5.3	Analyse der verwendeten Reaktionsmechanismen	134
5.3.1	H ₂ O-Molekül	134
5.3.2	H ₂ -Molekül.....	137
5.3.3	CO-Molekül.....	138

5.3.4	CO ₂ -Molekül	140
6	Einfluss von Druck und Vorwärmtemperatur auf die Struktur von brennstoffreichen vorgemischten laminaren CH₄/O₂ – Flammen	141
6.1	Validierung des entwickelten POX-Flachflammenbrenners	141
6.2	Bestimmung der Frischgasgeschwindigkeiten unter erhöhten Drücken und Vorwärmtemperaturen	144
6.3	Synthesegaszusammensetzung	146
6.4	Super-adiabate Flammentemperaturen (SAFT).....	156
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	161
8	Summary	167
9	Literatur	173
Anhang A	Messunsicherheiten	199
	TDLAS.....	199
	GC/MS.....	200
Anhang B	Charakterisierung der Laserdioden.....	203
Anhang C	Atmosphärische Messergebnisse	207
Anhang D	Messergebnisse POX-Brenner	218

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Übersicht der Synthesegasproduktion und - nutzung, adaptiert nach [4].	2
Abbildung 2: Entwicklung der globalen Produktionskapazität von Synthesegas aus der Vergasung, Stand 2018 nach [12].	4
Abbildung 3: Globale Weiterverarbeitung von Synthesegas Stand 2018, nach [12].	5
Abbildung 4: Numerische Betrachtung der Gaszusammensetzung (H_2 , CO , CO_2 und C_2H_2) aus dem Sachsse-Bartholomé Prozess (Quench) und Gleichgewichtsbedingungen (GGW), adaptiert von [15].	7
Abbildung 5: Berechnete (CalTech2.3) Temperatur- und Konzentrationsverläufe einer laminaren eindimensionalen CH_4/O_2 -Vormischflamme bei $\phi = 2,9$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar _a .	19
Abbildung 6: Funktionsprinzip der Heat-Flux-Methode, nach [86]. a) Vergleich von Temperaturprofilen einer frei brennenden (durchgezogene Linie) und einer am Heat-Flux-Brenner stabilisierten adiabaten Flamme. b) Strömungsprofil (links) und Enthalpieströme in der Brennerplatte eines HFB.	21
Abbildung 7: Einfluss des Durchmessers eines Typ-S (Pt/Pt-Rh) Thermoelements auf die Strahlungskorrektur bei einer gemessenen Temperatur von $T_T = 1673$ K und zwei Emissionskoeffizienten $\epsilon = 0,2$ (Pt/Pt-Rh) und $\epsilon = 0,9$ (Ruß).	31
Abbildung 8: Illustration der wichtigsten Einflussgrößen auf die Position und Form eines Absorptionspeaks nach [128].	34

Abbildung 9: TDLAS Messprinzip. Die obere Abbildung illustriert die Selektion des zu scannenden Absorptionspeaks durch Einstellen der Dioden Temperatur. Die untere Abbildung zeigt den resultierenden Signalverlauf durch die Modulation des Diodenstroms. 40

Abbildung 10: Schematische Darstellung der Zwei-Linien-Thermometrie. Der linke Graph zeigt ein berechnetes H₂O-Spektrum inklusive der Auswahl von zwei farblich markierten Absorptionspeaks. Der rechte Graph veranschaulicht die Temperaturabhängigkeit der Linienstärken der gewählten Peaks (linke Y-Achse), sowie das Verhältnis der beiden Linienstärken $R_S(T)$ (rechte Y-Achse). 43

Abbildung 11: Boltzmann-Plot Analyse. Der integrierte Flächenterm [157] ist über dem unteren Energieniveau geeigneter Spektrallinien (Symbole) aufgetragen und linear angepasst (Linie). 45

Abbildung 12: Einfluss von Temperatur und Druck auf Spektraldaten am Beispiel der H₂O-Absorptionslinie bei 7447,48 cm⁻¹. Für Temperaturen von 300 K (obere Graphen) und 1900 K (untere Graphen) wurde der Druck zwischen 1 bar_a (links) und 5 bar_a (rechts) variiert. 47

Abbildung 13: Vergleich der Konzentrationsprofile von H₂, H₂O und CO für fünf Mechanismen für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 5$ bar_a. 56

Abbildung 14: Schnittmodell des entwickelten Heat-Flux-Brenners. 1 Brennerkopf, 2 Plenum, 3 Temperiermantel des Plenums, 4 Prallplatte, 5 Gaszufuhr, 6 Durchführung ins Plenum. 58

Abbildung 15: Schnittmodell des neuen Brennerkopfes des Heat-Flux-Brenners. 1 Brennerplatte aus Messing, 2 Temperierkreislauf der Brennerplatte, 3 Luftspalt zur thermischen Entkopplung, 4 Temperierkreislauf der Düse, 5 Thermoelement, 6 Düse..... 59

Abbildung 16: Validierung des entwickelten HFB anhand einer CH₄/Luft-Flamme für unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse, verglichen mit publizierten Messwerten und den Ergebnissen des GRI3.0 und CalTech2.3. 61

Abbildung 17: Schematische Darstellung des optischen TDLAS-Aufbaus. 64

Abbildung 18: Mit dem CalTech2.3 berechnete Temperatur- (linke Y-Achse) und H₂O Konzentrationsverläufe (rechte Y-Achse) der Flamme P1 ($\phi = 2,5$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar_a) über der Distanz..... 65

Abbildung 19: Untersuchte Wellenzahlbereiche der Laserdioden A (rechts) und B (links), inklusive berechneter Spektren bei Flammen- (durchgezogene Linie) und Umgebungsbedingungen (gestrichelte Linie). 67

Abbildung 20: Untersuchter Wellenzahlbereich der Laserdiode C, inklusive berechneter Spektren bei Flammen- (durchgezogene Linie) und Umgebungsbedingungen (gestrichelte Linie)... 68

Abbildung 21: Temperaturabhängige Wellenzahländerung der Laserdiode A für konstante Stromstärken von 40 mA (rot), 80 mA (blau) und 120 mA (orange) bei verschiedenen Temperaturen (Symbole, linke Y-Achse). Auf der rechten Y-Achse ist ein berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum ($T = 1900$ K, $\text{CH}_2\text{O} = 25$ Vol.-% und $l_a = 5$ cm) aufgetragen..... 70

Abbildung 22: Stromstärkenabhängige Wellenzahländerung der Laserdiode A für konstante Dioden-Temperaturen (Symbole) bei verschiedenen Stromstärken (linke Y-Achse). Auf der rechten Y-Achse ist ein berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum ($T = 1900$ K, $\text{CH}_2\text{O} = 25$ Vol.-% und $l_a = 5$ cm) aufgetragen. 71

Abbildung 23: Vergleich des Einflusses der statischen (rot) und dynamischen (blau) Stromstärkenmodulation der Diode A

auf die emittierte Wellenzahl. Auf der rechten Y-Achse ist ein berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum (T = 1900 K, CH₂O = 25 Vol.-% und I_a = 5 cm) aufgetragen. . 73

Abbildung 24: Mit einer PyroCam IV gemessenes Strahlprofil der Laserdiode A. Gezeigt wird der 3σ Strahldurchmesser. 75

Abbildung 25: Schematisches Ablaufdiagramm des entwickelten Auswerteprogramms. 78

Abbildung 26: Graphische Darstellung der Ermittlung der endgültigen Flächen der Absorptionspeaks einer CH₄/Luft Flamme (A1 bei HAB = 4 mm für Laserdiode B). Das gemessene Signal (Quadratrate) wird als Punktwolke dargestellt. Das angepasste Spektrum (schwarze Linie) berechnet sich durch eine Subtraktion der Luftfeuchte (gestrichelte Linie) von dem 40 kHz Tiefpass gefilterten Signal (gepunktete Linie). Ein Voigt Profil (Strich-Punkt Linie) wurde an das angepasste Spektrum gefittet. Das Residuum dieses Fits ist im unteren Graph dargestellt. 79

Abbildung 27: Angepasstes Hochtemperatur-Spektrum (durchgezogene Linien) und die dazugehörigen Voigt Fits (gestrichelte Linien) für die untersuchten Peaks der Dioden A und C (Flamme A1 bei HAB = 4 mm). Der obere Graph zeigt die Rekonstruktion der beiden Absorptionslinien bei 7444,35 cm⁻¹ und 7444,37 cm⁻¹ (Strich-Punkt Linie). 81

Abbildung 28: Ermittlung der Temperatur (linke y-Achse) und Wasserkonzentration (rechte y-Achse) einer CH₄/Luft Flamme (V2), verglichen mit dem CalTech2.3 berechneten Ergebnissen und Thermoelementmessungen..... 82

Abbildung 29: Prinzipskizze des von der Firma Teckso GmbH modifizierten GC/MS. 85

Abbildung 30: Schematische Darstellung der entwickelten Versuchsanlage mit Fokus auf die Module Vorwärmung (Modul 1), Brenner (Modul 2), Brennkammer (Modul 3) und Abgasnachbehandlung (Modul 4)	92
Abbildung 31: Berechnete (CalTech2.3) laminare Flammgeschwindigkeiten s_L als Funktion des Äquivalenzverhältnisses ϕ , für drei Druckstufen bei zwei Vorwärmtemperaturen.....	94
Abbildung 32: Teilschnittzeichnung der Druckbrennkammer. (1) Modul Brenner, (2) Thermoöl Einlass, (3) Optische Zugänge, (4) N_2 – Spülung der optischen Zugänge, (5) physische Zugangsöffnungen, (6) Thermoöl Auslass.	95
Abbildung 33: Teilschnittzeichnung des Moduls Brenner. (1) CH_4 -Einlass, (2) O_2 -Einlass, (3) Thermoöl Einlass, (4) N_2 -Hüllstrom Flansch, (5) Lochblech, (6) Mischer, (7) Thermoöl Auslass, (8) N_2 -Hüllstrom Brennerplatte, (9) Brennerplatte, (10) N_2 -Spülung Lasergang.	97
Abbildung 34: Vergleich berechneter Zündverzugszeiten für CH_4/O_2 -Gemische als Funktion der Vorwärmtemperatur für $\phi = 2,9$ und $3,3$, $T_V = 873$ K, $p = 12$ bar _a	98
Abbildung 35: CAD Modell eines statischen Kenics Mixers zur numerischen Untersuchung der Mischgüte, inklusive berechneter Stromlinien für den Betriebspunkt $\tau_{ZV,min}$. Die farbliche Kennzeichnung der Stromlinien zeigt den CH_4 -Massenbruch der Mischung.....	99
Abbildung 36: Verlauf des CH_4 -Massenbruchs entlang diskreter Stromlinien über der Verweilzeit im Mischer für $\phi = 2,9$, $T_V = 873$ K, $p = 12$ bar _a	100
Abbildung 37: Schnittzeichnung des Diffusors. Im Inneren findet die Querschnittserweiterung der vorgemischten Edukte	

(blauer Pfeil) nach dem Austritt des Mischers (1) statt. Im äußeren Ringspalt (gelbe Pfeile) strömt der N₂ Hüllstrom der Brennerplatte (2). 101

Abbildung 38: Teilschnittzeichnung der Brennerplatte. (1) quadratisches Lochmuster der Hauptströmung, (2) radiale Löcher des N₂ – Hüllstroms, (3) Thermoölanschluss, (4) integrierte Kühlkanäle, (5) Rundnut zur Montage der Brennerplatte am Diffusor..... 102

Abbildung 39: Mikroskopische Aufnahme einzelner Folien der Brennerplatte. a) Lochmuster und Kühlkanäle (Längenmaßstab = 2 mm), b) Seitenansicht der diffusionsgeschweißten Brennerplatte. 104

Abbildung 40: CH* Chemiluminescence-Bilder von CH₄/O₂-Flammen bei $\phi = 2,9$, $T_V = 573$ K und $p = 1-5$ bar_a (von links nach rechts). 104

Abbildung 41: Teilschnittzeichnung der entwickelten Zweistoffdüse. (1) Abgasstrom, (2) Äußerer Thermoölkreislauf, (3) Innere Wasserkühlung, (4) Wasser für Quench..... 106

Abbildung 42: Schematische Darstellung der Druckbrennkammer mit dem Aufbau des TDLAS Systems. 109

Abbildung 43: Ermittlung der Absorptionslänge mittels graphischer Analyse für $\phi = 2,9$, $T_V = 473$ K und $p = 1$ bar_a. 111

Abbildung 44: Teilschnittzeichnung des entwickelten Moduls zur invasiven Probenentnahme. (1) Traverse, (2) innerer Kühlkreislauf, (3) äußerer Kühlkreislauf des Behälters, (4) druckfeste Kabeldurchführung, (5) Quarzglassonde, (6) Kühlkreislauf des Übergangsstückes, (7) Probenentnahmeleitung zum GC/MS. 112

Abbildung 45: Schematische Darstellung des experimentellen Ausbaus des TDLAS Messsystems am Heat-Flux-Brenner. 116

Abbildung 46: Schematische Darstellung des experimentellen Ausbaus der invasiven Messtechnik am Heat-Flux-Brenner.....	117
Abbildung 47: Vergleich der Wasserkonzentrationen von Flamme P1 zwischen HAB und Verweilzeit für TDLAS Messungen, den CalTech2.3 (durchgezogene Linien) und GRI3.0 (gestrichelte Linie).....	119
Abbildung 48: Ermittlung der Temperatur (linke y-Achse) und Wasserkonzentration (rechte y-Achse) der Flamme P1 ($\phi = 2,5$), mittels TDLAS verglichen mit numerischen Berechnungen.	121
Abbildung 49: Ermittlung der Temperatur (linke y-Achse) und Wasserkonzentration (rechte y-Achse) der Flamme P2 ($\phi = 2,7$), mittels TDLAS verglichen mit numerischen Berechnungen.	122
Abbildung 50: Ermittlung der Temperatur (linke y-Achse) und Wasserkonzentration (rechte y-Achse) der Flamme P3 ($\phi = 2,9$), mittels TDLAS verglichen mit numerischen Berechnungen.	123
Abbildung 51: Vergleich experimentell (Symbole) und numerisch (Linien) ermittelter SAFT für die Flammen P1, P2 und P3. Die Temperaturdifferenz ist auf der linken und die Differenz der H ₂ O Konzentration auf der rechten y-Achse aufgetragen.	125
Abbildung 52: Gemessene Konzentrationsprofile (Symbole) der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung bei $\phi = 2,5$ (Flamme P1) und die Summe aller gemessenen Spezies (unterer Graph), verglichen mit den numerischen Ergebnissen des GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie).....	127

Abbildung 53: Gemessene Konzentrationsprofile (Symbole) der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung bei $\phi = 2,7$ (Flamme P2) und die Summe aller gemessenen Spezies (unterer Graph), verglichen mit den numerischen Ergebnissen des GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie).....	130
Abbildung 54: Gemessene Konzentrationsprofile (Symbole) der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung bei $\phi = 2,9$ (Flamme P3) und die Summe aller gemessenen Spezies (unterer Graph), verglichen mit den numerischen Ergebnissen des GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie).....	131
Abbildung 55: Vergleich der experimentell ermittelten Wasserkonzentrationsprofile (linke Y-Achsen) unter Verwendung invasiver (dunkelblaue, offene Quadrate) und optischer (blaue Punkte) Messtechnik. Zusätzlich sind die gemessenen Temperaturprofile (rechte Y-Achse) für die Flammen P1 bis P3 aufgetragen.....	133
Abbildung 56: Detaillierte Analyse der Hauptreaktion ($\text{OH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$) des H_2O -Abbaus für den GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie). Links: Berechnete Konzentrationsprofile der Reaktanten. Rechts: Berechnete Temperaturprofile und Reaktionsraten-Verhältnisse RRV.	135
Abbildung 57: Mit dem CalTech2.3 (durchgezogene Linien) und GRI3.0 (gestrichelte Linien) berechnete H_2 Produktionsraten, aufgetragen über der Distanz.	137
Abbildung 58: Berechnete ROP des CH_2CO -Moleküls und Konzentrationsverläufe (kleiner Graph) für den CalTech2.3 (durchgezogene Linie) und GRI3.0 (gestrichelte Linie).....	139

Abbildung 59: Vergleich mittels TDLAS ermittelter Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile der verwendeten POX- und Heat-Flux-Brenner für $\phi = 2,7$, $T_V = 300$ K und $p = 1$ bar _a	142
Abbildung 60: Vergleich mittels GC/MS ermittelter Konzentrationsprofile der verwendeten Druck- und Heat-Flux-Brenner für $\phi = 2,7$, $T_V = 300$ K und $p = 1$ bar _a	143
Abbildung 61: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Konzentrationsverläufe und stöchiometrische Zahl S der Flamme P27_573_1.....	148
Abbildung 62: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Konzentrationsverläufe und stöchiometrische Zahl S der Flamme P27_573_3.....	149
Abbildung 63: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Konzentrationsverläufe und stöchiometrische Zahl S der Flamme P27_573_5.....	150
Abbildung 64: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linie) Synthesegas-Komponenten und resultierende stöchiometrische Zahl S der Flammen P25_573_1 und P29_573_1.	151
Abbildung 65: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linie) Synthesegas-Komponenten und resultierende stöchiometrische Zahl S der Flammen P25_573_3 und P29_573_3.	153
Abbildung 66: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linie) Synthesegas-Komponenten und resultierende stöchiometrische Zahl S der Flammen P25_573_5 und P29_573_5.	154
Abbildung 67: Einfluss der Vorwärmtemperatur T_V auf die Synthesegaszusammensetzung und die resultierende stöchiometrische Zahl S, für Flammen P29_473_1, P29_673_1 und P29_773_1.	155
Abbildung 68: Mittels TDLAS bestimmte Temperatur- (linke Y-Achse) und Wasserkonzentrationsprofile (rechte Y-Achse) bei	

verschiedenen Betriebsdrücken für Flammen P27_573_
($\phi = 2,7$)..... 156

Abbildung 69: Vergleich experimentell (Symbole) und numerisch (GRI3.0 – gepunktete Linie und CalTech2.3 – durchgezogene Linie) ermittelte Ergebnisse der beiden auffälligsten Marker von SAFT (Temperatur - linker Graph und H₂O-Konzentration - rechter Graph) in extrem brennstoffreichen CH₄/O₂-Flammen für variierenden Druck und ϕ bei T_v = 573 K... 157

Abbildung 70: Vergleich experimentell (Symbole) und numerisch (GRI3.0 – gepunktete Linie und CalTech2.3 – durchgezogene Linie) ermittelter Ergebnisse der beiden auffälligsten Marker von SAFT (Temperatur - linker Graph und H₂O-Konzentration - rechter Graph) in extrem brennstoffreichen CH₄/O₂-Flammen für variierenden Druck p und Vorwärmtemperatur T_v bei $\phi = 2,9$ 159

Abbildung 71: Temperaturabstimmverhalten der Laserdiode B für konstante Stromstärken von 40 mA (rot), 80 mA (blau) und 120 mA (orange) bei verschiedenen Temperaturen (Symbole, linke Y-Achse). Rechte Y-Achse: berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum (T = 1900 K, CH₂O = 25 Vol.-% und I_a = 5 cm). 203

Abbildung 72: Stromstärkeabstimmverhalten der Laserdiode B für konstante Dioden-Temperaturen (Symbole) bei verschiedenen Stromstärken (linke Y-Achse). Rechte Y-Achse: berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum (T = 1900 K, CH₂O = 25 Vol.-% und I_a = 5 cm). 204

Abbildung 73: Temperaturabstimmverhalten der Laserdiode C für konstante Stromstärken von 40 mA (rot), 80 mA (blau) und 120 mA (orange) bei verschiedenen Temperaturen (Symbole, linke Y-Achse). Rechte Y-Achse: berechnetes

Hochtemperatur H₂O-Spektrum (T = 1900 K,
c_{H₂O} = 25 Vol.-% und I_a = 5 cm). 205

Abbildung 74: Stromstärkeabstimmverhalten der Laserdiode C für
konstante Dioden-Temperaturen (Symbole) bei
verschiedenen Stromstärken (linke Y-Achse). Rechte Y-
Achse: berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum
(T = 1900 K, c_{H₂O} = 25 Vol.-% und I_a = 5 cm). 206

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der untersuchten Mechanismen.	55
Tabelle 2: Ermittelte laminare Flammgeschwindigkeiten s_L für die untersuchten atmosphärischen CH_4/O_2 -Flammen ($T_V = 300\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}_a$).....	63
Tabelle 3: Zur Bestimmung der Temperatur und H_2O -Konzentration geeignete und verwendete Absorptionslinien	66
Tabelle 4: Aus der Charakterisierung bestimmte Betriebsparameter der Laserdioden.....	73
Tabelle 5: Parameter des Strahlprofils und die räumliche Auflösung des Laserstrahls der Dioden A, B und C.	74
Tabelle 6: Kalibrierte Minimal- und Maximalkonzentration der untersuchten Komponenten, inklusive der Anzahl der Kalibrierpunkte.....	88
Tabelle 7: Parameter des Strahlprofils und die räumliche Auflösung des Laserstrahls der Dioden A, B und C für Untersuchungen an der Druckbrennkammer.	110
Tabelle 8: Parameter des Strahlprofils und die räumliche Auflösung des Laserstrahls der Dioden A, B und C für Untersuchungen am Heat-Flux-Brenner.....	117
Tabelle 9: Für die CO -Bildung in der Reformierungszone verantwortliche Reaktionen, inklusive des prozentualen Anteils an der Gesamt-ROP für den CalTech2.3 und GRI3.0	138
Tabelle 10: Überblick der untersuchten Flammen bei der Vorwärmtemperatur $T_V = 573\text{ K}$, inklusive des Äquivalenzverhältnisses ϕ , des Drucks p , der	

Frischgasgeschwindigkeit $u_{\text{Frischgas}}$ und der Gleichgewichtstemperatur T_{GGW}	145
Tabelle 11: Überblick der untersuchten Flammen bei $\phi = 2,9$, inklusive der Vorwärmtemperatur T_v , des Drucks p , der Frischgasgeschwindigkeit $u_{\text{Frischgas}}$ und der Gleichgewichtstemperatur T_{GGW}	146
Tabelle 12: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O- Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar _a	209
Tabelle 13: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O- Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar _a	211
Tabelle 14: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O- Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar _a	213
Tabelle 15: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar _a	215
Tabelle 16: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar _a	216
Tabelle 17: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar _a	217
Tabelle 18: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O- Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 573$ K und $p = 1$ bar _a	219
Tabelle 19: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O- Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 573$ K und $p = 2$ bar _a	220

Tabelle 20: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 573$ K und $p = 3$ bar _a .	221
Tabelle 21: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 573$ K und $p = 4$ bar _a .	222
Tabelle 22: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 573$ K und $p = 5$ bar _a .	223
Tabelle 23: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 1$ bar _a .	224
Tabelle 24: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 2$ bar _a .	225
Tabelle 25: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 3$ bar _a .	226
Tabelle 26: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 4$ bar _a .	227
Tabelle 27: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 5$ bar _a .	228
Tabelle 28: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 1$ bar _a .	229
Tabelle 29: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 2$ bar _a .	230

Tabelle 30: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 3$ bar _a .	231
Tabelle 31: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 4$ bar _a .	232
Tabelle 32: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H ₂ O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 5$ bar _a .	233
Tabelle 33: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 573$ K und $p = 1$ bar _a .	234
Tabelle 34: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 573$ K und $p = 3$ bar _a .	235
Tabelle 35: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_v = 573$ K und $p = 5$ bar _a .	236
Tabelle 36: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 1$ bar _a .	237
Tabelle 37: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 3$ bar _a .	238
Tabelle 38: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 5$ bar _a .	239
Tabelle 39: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 1$ bar _a .	240
Tabelle 40: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 3$ bar _a .	241
Tabelle 41: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 5$ bar _a .	242

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
1D	eindimensional
ATR	Autothermes Reformieren
CAD	Computer aided design
CARS	Coherent anti-Stokes Raman scattering
CCS	Carbon capture and storage
CCU	Carbon capture and utilization
CFD	Computational fluid dynamics
CPOX	Catalytic partial oxidation
DA	Direkte Absorptionsspektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
FSR	Free spectral range
FWHM	Full width half maximum
GC	Gaschromatograph
GGW	Gleichgewicht
GTL	Gas-to-liquid
HAB	Height above burner
HFB	Heat-Flux-Brenner
HWHM	Half width half maximum
IGCC	Integrated gasification combined cycle
KWS	Kohlenwasserstoffe
LIF	Laser induzierte Fluoreszenz
MBMS	Molecular beam mass spectroscopy
MCFC	Molten carbonate fuel cell
MFC	Mass flow controller

MPV	Multi-Positions-Ventil
MS	Massenspektrometer
OD	Optische Dichte
OES	Optische Emissionsspektroskopie
Oxy-Fuel	Sauerstoff-Brennstoff
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PFR	Plug-flow Reaktor
PLOT	Porous layer open-tubular column
POX	Partielle Oxidation
ROP	Rate of production
RRV	Reaktionsratenverhältnis
SAFT	Super-adiabate Flammentemperaturen
SNR	Signal to noise ratio
SOFC	Solid oxide fuel cell
TDLAS	Tunable diode laser absorption spectroscopy
TDMS	Technical data management streaming
TNV	Thermische Nachverbrennung
TPOX	Thermische partielle Oxidation
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WMS	Wellenlängenmodulationsspektroskopie

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Erklärung	Einheit
A	Einsteinkoeffizient Absorption	s^{-1}
A	Fläche des Absorptionspeaks	-
c	Lichtgeschwindigkeit	$\frac{cm}{s}$
c	Volumenkonzentration	Vol.-%
c ₂	zweite Strahlungskonstante	$cm \cdot K$
d	Durchmesser	mm
E	Energieniveau	eV
$E_{\bar{\nu}}$	Extinktion	-
f	Formfunktion	-
f	Frequenz	Hz
h	Plank'sche Konstante	$J \cdot s$
h	Dicke	m
I	Intensität	$\frac{W}{m^2}$
I	Stromstärke	A
K	Gladstone-Dale-Konstante	$\frac{m^3}{kg}$
k _B	Boltzmann-Konstante	$\frac{J}{K}$
l	Länge	m
m	Masse	kg
M	molare Masse	$\frac{g}{mol}$

N	Teilchenanzahl	-
N	Anzahl der Absorber	-
n	Brechungsindex	-
p	Druck	<i>bar</i>
P	thermische Leistung	<i>W</i>
Q	Zustandssumme	-
R	Verhältnis	-
r	Datenrate	Hz
S	stöchiometrische Zahl	-
S	Linienstärke	$\frac{cm^{-1}}{N \cdot cm^2}$
s	Wandstärke	<i>m</i>
s _L	laminare Flammgeschwindigkeit	$\frac{cm}{s}$
T	Temperatur	<i>K</i>
t	Zeit	<i>s</i>
U	Frischgasgeschwindigkeit	$\frac{cm}{s}$
V	Volumen	<i>m</i> ³
X	Ortskoordinate	<i>m</i>
Y	Volumenkonzentration	<i>Vol.-%</i>
z	Ladung	<i>C</i>

Griechische Buchstaben

Symbol	Erklärung	Einheit
α	Koeffizient Potenzansatz	-
α	Absorptionskoeffizient	-
α^2	Parabelkoeffizient	-
β	Koeffizient Potenzansatz	-
Δ	Differenz	-
δ	Druckverschiebung	$\frac{cm^{-1}}{bar}$
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie	$\frac{J}{mol}$
ϵ	Emissionskoeffizient	-
η	Gewichtungsfaktor der pseudo-Voigt-Funktion	-
γ	Linienverbreiterung	$\frac{cm^{-1}}{bar}$
λ	Wellenlänge	<i>nm</i>
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{W}{m \cdot K}$
ν	Frequenz	<i>Hz</i>
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
ϕ	Äquivalenzverhältnis	-
ρ	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$
σ	Standardabweichung	-
τ	Zeit	<i>s</i>

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner mehr als sechsjährigen Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut Teilinstitut Verbrennungstechnik am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Diese Zeit, mit all ihren schönen, herausfordernden und schweren Momenten, Phasen des Zweifels und der Verzweiflung und letztendlich Stolz und Glück, werde ich nie vergessen. Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um mich von ganzen Herzen bei all den Freunden und Kollegen zu bedanken, welche mich auf diesem Weg unterstützen.

Besonders danken möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis, welcher stets fordernd und gleichzeitig fördernd auf mich eingewirkt hat.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am EBI möchte ich ebenfalls für die Unterstützung und zahlreichen kritischen Diskussionen danken. Ohne diesen Austausch wäre die Arbeit in dieser Form nicht entstanden. Besonders hervorheben möchte ich die Kollegen aus Werkstätten des Engler-Bunte-Institutes ohne deren fachlichem Wissen und kreativen Impulsen vieles nicht möglich gewesen wäre. Aus vielen Kollegen, Abschlussarbeitern und HiWis wurden über die Jahre auch gute Freunde. Christof Weis, Manuel Gruber, Michael Ströbele, Petros Vlavakis, Sebastian Schulz, Tobias Baust, Thomas von Langenthal und Volker Bächle vielen Dank für die vielen schönen Erinnerungen auch außerhalb des EBI. Ganz besonders Danken möchte ich Björn Stelzner, von dem ich sehr viel gelernt habe und der mich auch in den schweren Phasen mit seiner positiven Art immer motiviert und unterstützt hat.

Die wohl schönste Erinnerung an das EBI ist, dass ich meine wundervolle Frau Jana hier kennengelernt habe. Ich bin Ihr für die Motivation, den Halt

und die Unterstützung, besonders in der Endphase meiner Promotion, sehr sehr dankbar.

Meinen Eltern und meiner Schwester Danke ich von ganzem Herzen für die uneingeschränkte Unterstützung und aktive Motivation. Ohne euch wäre ich nicht der Mensch der ich heute bin!

1 Einleitung und Motivation

In der chemischen Industrie ist der Einsatz von Synthesegas als Ausgangsstoff für die Herstellung verschiedenster Produkte von enormer Bedeutung (Abbildung 1). Synthesegas ist ein Gemisch aus Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO), welches durch verschiedene Verfahren im großtechnischen Maßstab aus Kohlenwasserstoffen (KWS) gewonnen wird. Zum Einsatz kommen feste, flüssige und gasförmige KWS. Voraussetzung ist ein Brennstoffüberschuss (unterstöchiometrisches KWS/Oxidator-Gemisch), welcher zur Reformierung benötigt wird. Diese Verfahren werden alle auf hohen Temperaturniveaus durchgeführt, da die für die Synthesegasbildung (Reformierung) verantwortlichen Reaktionen endotherm sind.

Im großtechnischen Maßstab werden verschiedene Verfahren eingesetzt (Abbildung 1), welche sich unter anderem in der Art des Energieeintrags (direkt/indirekt) und der Wahl des Oxidators (reiner Oxidator, Oxidator/Wasserdampf-Gemische oder reiner Wasserdampf) unterscheiden. Durch den Zusatz von Wasserdampf (H_2O) werden zusätzliche Wasserstoffatome in das System geführt, wodurch ein großer Einfluss auf die Zusammensetzung des Synthesegases genommen werden kann.

In den meisten Prozessen zur Erzeugung von H_2/CO -reichem Synthesegas wird reiner Sauerstoff als Oxidator (Oxy-Fuel) eingesetzt. Die Absenz von Stickstoff (thermischer Ballast) in diesen Systemen führt zu signifikant höheren Temperaturen. So liegt die adiabate Verbrennungstemperatur bei der partiellen Oxidation von Methan/Sauerstoff Gemischen auf dem gleichen bzw. einem höheren Temperaturniveau als dem einer stöchiometrischen Methan/Luft Flamme von über 2000 K, was die endothermen Reformierungsreaktionen begünstigt. Des Weiteren sind erhöhte Konzentrationen von Gasstrahlern und Radikalen [1] und damit beschleunigte Transportmechanismen durch Diffusion [2] und auch Strahlung [3] zu erwarten.

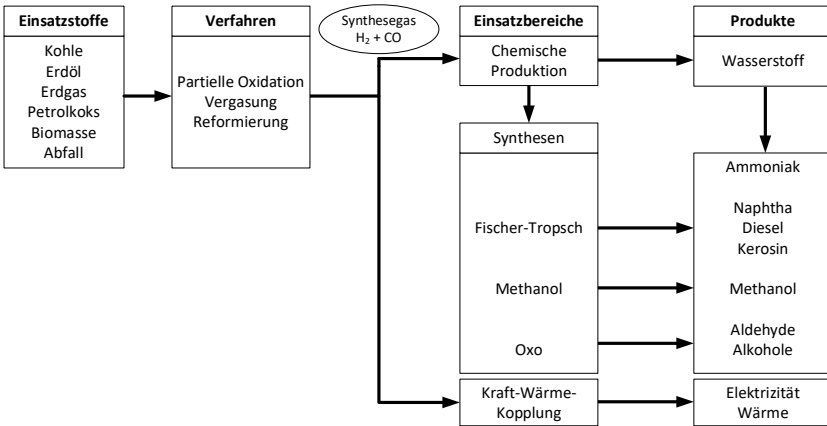


Abbildung 1: Schematische Übersicht der Synthesegasproduktion und -nutzung, adaptiert nach [4].

Ein Beispiel für ein im großtechnischen Maßstab eingesetztes Verfahren ist der Sachsse-Bartholomé Prozess [5]. Dieses ist ein von der BASF entwickeltes Verfahren, das auf der partiellen Oxidation von Erdgas mit reinem Sauerstoff beruht. Neben Synthesegas ist das eigentliche Zielprodukt dieses Verfahrens Acetylen. Die benötigte thermische Energie wird bei diesem Prozess direkt durch eine unvollständige Verbrennung des Primärbrennstoffs gewährleistet.

Ein Beispiel für den Einsatz fester Brennstoffe ist die Vergasung von Kohle, bei der häufig Sauerstoff/Wasserdampf Gemische als Oxidator eingesetzt werden, um Synthesegas zu erzeugen [6]. In diesem Fall liefert die exotherme Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff die zur Reformierung von Kohlenstoff mit Wasserdampf (endotherm) benötigte Energie.

Die Erzeugung von H_2/CO -reichem Synthesegas stellt einen Schlüsselprozess für zahlreiche Anwendungen im Feld der energetischen und chemischen Nutzung dar. Neben modernen Hochtemperaturverfahren oder innovativen Brennstoffzellentechnologien sind die Hauptverwendungsgebiete der

Einsatz des Synthesegases für die Herstellung von z.B. Ammoniak (für Dünger) durch das Haber-Bosch-Verfahren [7], synthetischer Kraftstoffe durch das Fischer-Tropsch-Verfahren oder weitere Basischemikalien [8].

1.1 Historie und aktueller Stand der Produktion und Nutzung von Synthesegas

Die Anfänge der industriellen Synthesegasproduktion liegen in der Vergasung fester Brennstoffe (Kohle) zur Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen Ende des 19. Jahrhunderts [9]. Das Gas wurde für den Betrieb von Straßenleuchten eingesetzt. In den 1920er Jahren wurden diskontinuierliche Verfahren entwickelt, um aus Koks in Kombination mit Wasserdampf „blaues Wassergas“ und aus Koks/Wasserdampf/Luft-Gemischen sogenanntes „Generatorgas“ zu erzeugen. Diese Gase wurden hauptsächlich als Beimischung zu Stadtgas und zur direkten Wärmeerzeugung genutzt. Das „blaue Wassergas“ konnte bereits als Ausgangsstoff für Synthesen verwendet werden, was wegen des hohen N_2 -Gehalts für das „Generatorgas“ nicht zutraf. Diese Verfahren spielten aber auf Grund der hohen Kosten der Einsatzstoffe bereits seit den 1940er Jahren nur noch eine untergeordnete Rolle für die Produktion von Synthesegas. [10]

Mit dem Prozess der Dampfreformierung von Erdgas und flüssiger Kohlenwasserstoffe (KWS) entwickelte die BASF Ende der 1920er Jahre ein kontinuierliches Verfahren zur Synthesegasproduktion, welches noch heute im industriellen Maßstab eingesetzt wird [11]. Weitere industriell genutzte Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas aus gasförmigen und flüssigen KWS sind das autotherme Reformieren (ATR) und die partielle Oxidation (POX). Feste KWS (z.B. Kohle und Holz) werden mittels Vergasung (Wirbelschicht-, Flugstrom- oder Festbettvergaser) in Synthesegas umgewandelt.

Die globale kumulative Produktionskapazität von Synthesegas aus der Vergasung seit dem Jahr 1970, bezogen auf den Energiegehalt des Synthesegases, zeigt Abbildung 2. In einem Zeitraum von 40 Jahren (von 1970 bis

2010) ist ein Anstieg um einen Faktor von etwa 9 (von 11 GW_{th} auf 100 GW_{th}) zu beobachten. Das darauffolgende Jahrzehnt zeigt mit einer weiteren Verdopplung der Produktionskapazitäten einen rasanten Anstieg. Unter Berücksichtigung industrieller Anlagen, welche sich im Aufbau oder in Planung befinden, ist ein Anstieg um einen Faktor größer 4 gegenüber dem Jahr 2010 (> 400 GW_{th}) zu beobachten [12].

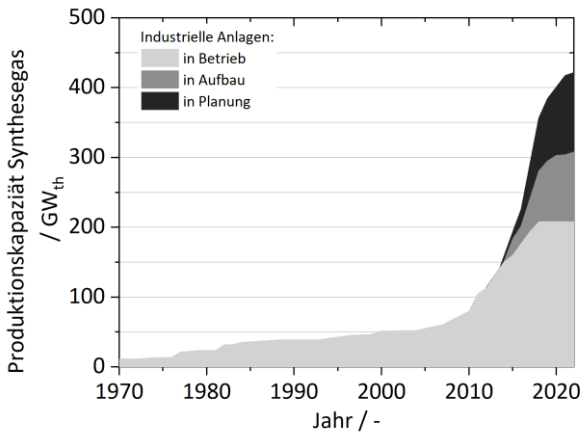


Abbildung 2: Entwicklung der globalen Produktionskapazität von Synthesegas aus der Vergasung, Stand 2018 nach [12].

Bei einer Unterteilung in Ausgangsstoffe für die Synthesegaserzeugung aus der Vergasung bildete Kohle den größten Anteil (72%) im Jahr 2018. Es ist zu beachten, dass Prozesse der Kohlevergasung größten Teils im asiatisch-pazifischen Raum eingesetzt werden. Mit Anteilen von 9,4%, 7,5% und 6,1% reihen sich Erdgas, Petroleum und Petrolkoks dahinter ein. Der kombinierte Anteil von Abfall und Biomasse als Ausgangsstoffe liegt bei etwas über 1%. [12]

Die Verfahren der Dampf- und autothermen Reformierung stellen weitere Produktionskapazitäten von über 250 GW_{th} bereit, um flüssige und gasförmige KWS in Synthesegas umzuwandeln [12].

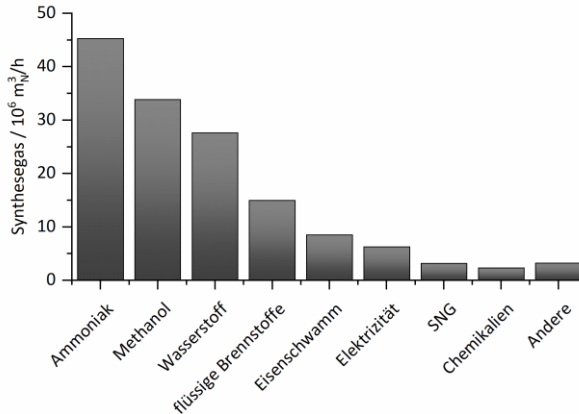


Abbildung 3: Globale Weiterverarbeitung von Synthesegas Stand 2018, nach [12].

Der Einsatz von Synthesegas als Ausgangsstoff für weitere Prozesse ist weit gefächert. Abbildung 3 illustriert die Weiterverarbeitung der in einer Stunde global produzierten Synthesegasmenge, von ca. $145 \cdot 10^6 m_N^3/h$ (Stand 2018). Mit einem Synthesegasverbrauch von etwa $45 \cdot 10^6 m_N^3/h$ stellt die Herstellung von Ammoniak den weltweit größten Verbraucher von Synthesegas dar. Weitere Abnehmer des Synthesegases sind die Methanol-Synthese, die Bereitstellung von Wasserstoff und die Produktion flüssiger Brennstoffe (Fischer-Tropsch-Synthese).

Dies zeigt die enorme Bedeutung von Synthesegas für industrielle Anwendungen, auch für die Zukunft. Für den Industriestandort Deutschland spielt besonders Erdgas als Ausgangsstoff für Synthesen eine große Rolle.

1.2 Motivation und Aufgabenstellung der Arbeit

Zielsetzung dieser Arbeit ist die experimentelle Erfassung der Struktur von brennstoffreichen laminaren vorgemischten Methan/Sauerstoff-Flammen (POX) bei variierenden Vorwärmtemperaturen und Drücken. Hierzu sind entlang der Flammenfront die Messgrößen Temperatur und Spezieskonzentrationen lokal, mittels optischer in-situ und invasiver Messtechniken, als Funktion der Höhe über dem Brenner (HAB) zu bestimmen. Anhand solcher experimenteller Daten können kinetische Zeitskalen in der Flamme abgeschätzt werden. Dabei wurde CH_4 , als einfachster Kohlenwasserstoff, als Brennstoff für die Untersuchung von Modellflammen gewählt. Die bei der partiellen Oxidation aktivierten Reaktionspfade sind auch für größere KWS sehr ähnlich. Auch die Reformierungsreaktionen zur Erzeugung von Synthesegas laufen für höhere KWS nach dem gleichen Schema ab.

Einen technischen Bezug stellt der bereits erwähnte Sachsse-Bartholomé Prozess [5] dar. Das heiße Abgas der POX von Erdgas mit reinem Sauerstoff wird nach wenigen Millisekunden durch die aktive Zugabe von Wasser rapide auf eine Temperatur von etwa 473 K abgekühlt, um die maximale C_2H_2 -Ausbeute zu erhalten. Die so erhaltene Abgaszusammensetzung unterscheidet sich maßgeblich von der Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht, was in Abbildung 4 für atmosphärische Bedingungen dargestellt ist. In nachgeschalteten Prozessschritten werden Acetylen und Synthesegas mittels Absorptionsverfahren voneinander getrennt. Das Synthesegas wird in einem nachgeschalteten Prozess für die Synthese von Methanol [13] verwendet.

Eine Prozessführung bei erhöhtem Druck bietet die Vorteile eines erhöhten zeitlichen Massen-Durchsatzes und eine erhebliche Energieeinsparung, da für die nachfolgenden Absorptionskolonnen und die Methanol-Synthese ein erhöhtes Druckniveau benötigt wird.

Die Entwicklung von geeigneten Reaktionsmechanismen für die numerische Simulation von brennstoffreichen Flammen ist auch zum heutigen Zeitpunkt eine große Herausforderung [14]. Ein Vergleich detaillierter Reaktionsme-

chanismen, welcher schematisch in Abbildung 4 dargestellt ist, zeigt bereits im Bereich des Quenches Unterschiede in den Synthesegaskomponenten von etwa 10%. Für steigende Betriebsdrücke nimmt diese Diskrepanz weiter zu [15].

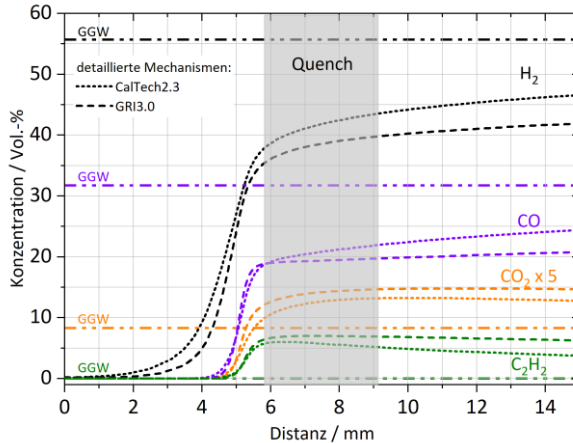


Abbildung 4: Numerische Betrachtung der Gaszusammensetzung (H₂, CO, CO₂ und C₂H₂) aus dem Sachsse-Bartholomé Prozess (Quench) und Gleichgewichtsbedingungen (GGW), adaptiert von [15].

Die Datenlage von experimentellen Untersuchungen derartiger Flammen ist marginal und derzeit nicht ausreichend zur Validierung detaillierter Reaktionsmechanismen. Experimentell bestimmte laminare Flammgeschwindigkeiten stammen von Jahn [16] aus dem Jahr 1932, der diese in Karlsruhe, im Rahmen seiner Dissertation, untersuchte. Weitere Untersuchungen von extrem brennstoffreichen CH₄/O₂-Flammen in der Literatur finden sich lediglich bei den Lehrstühlen von D. Wang (Beijing, China) [17,18], wobei sich diese auf die Acetylen-Produktion konzentrierten, sowie von G.M. Faeth [19–21] mit Fokus auf Charakterisierung von Rußentwicklung.

In jüngster Vergangenheit wurden am Engler-Bunte-Institut Teilinstitut Verbrennungstechnik bereits Voruntersuchungen an CH_4/O_2 -Flammen im POX-Bereich durchgeführt. Dabei wurden Flammengeschwindigkeiten bestimmt [22] und eine numerische Studie über Flammenstrukturen und super-adiabate Flammentemperaturen durchgeführt [23]. Diese zeigten, dass bei unterstöchiometrischen CH_4/O_2 -Flammen Effekte wie super-adiabate Flammentemperaturen und eine signifikante örtliche Separierung von schneller Oxidations- und langsamer endothermer Kinetik verstärkt in Oxy-Fuel-Flammen auftreten. Eines der Ziele dieser Arbeit ist die experimentelle Bestätigung der numerischen Untersuchungen von Stelzner et al. [23].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur laminaren Flammengeschwindigkeit solcher unterstöchiometrischen vorgemischten Oxy-Fuel-Flammen wurde ein sogenannter Heat-Flux-Brenner eingesetzt. Dieser erzeugt eine flache Flamme, welche eine Eindimensionalität in Strömungsrichtung aufweist. Durch eine extern geregelte Wärmekonditionierung der Brennerplatte können zudem adiabate Flammenfronten erreicht werden. Des Weiteren wurde im Rahmen der Arbeit ein Versuchsstand konzipiert, um Experimente bei erhöhten Vorwärmtemperaturen und Drücken bei definierten Randbedingungen durchzuführen.

Mit Hilfe, dieser unter kontrollierten Laborbedingungen gewonnenen Referenzdaten können detaillierte Reaktionsmechanismen überprüft werden. Derzeit ist die gleichzeitige Abbildung von schneller Oxidations- (Wärmefreisetzung) und langsamer endothermer (Synthesegaserzeugung) Kinetik problematisch und nach wie vor Gegenstand von aktuellen Forschungsarbeiten. Die anhand der Modellflammen gewonnenen Erkenntnisse können anschließend in die Auslegung und Optimierung von industriellen Großanlagen einfließen.

Im Rahmen der Arbeit sollen das Verständnis von vorgemischten „Hochtemperatur“-Flammen vertieft und primär Referenzdaten von lokalen Messgrößen erzeugt werden. Mit Hilfe der gewonnenen Referenzdaten können zukünftig verschiedene Modellierungsansätze überprüft werden, um eine effiziente Auslegung und Optimierung von industriellen Großanlagen ge-

währleisten zu können. Ein genaueres Verständnis der kinetischen Vorgänge durch experimentelle Untersuchungen in derartigen Flammen erlaubt eine Prozessoptimierung bei der Herstellung von Basischemikalien (z.B. Einstellung von Quenchabständen oder Auslegung von Verweilzeiten in Reaktoren), um die Effizienz von industriellen Prozessen zu steigern.

1.3 Gliederung

In Kapitel 2 wird der aktuelle Stand der Technik und Forschung der industriellen Nutzung von Oxy-Fuel-Prozessen skizziert. Zusätzlich werden ausgewählte, in der Forschung eingesetzte, laminar vorgemischte 1D Modellflammen/-brenner beschrieben und die Besonderheiten von extrem brennstoffreichen Vormischflammen diskutiert. Des Weiteren wird auf die in dieser Arbeit eingesetzten optischen in-situ und invasiven Messtechniken eingegangen. Dazu werden die Grundlagen der Absorptionsspektroskopie im Allgemeinen und der Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) im Speziellen detailliert erläutert. Auch die Grundlagen der invasiven Messtechnik (Gaschromatograph und Massenspektrometer – GC/MS) werden in diesem Kapitel diskutiert.

Die Voruntersuchungen zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen von vorgemischten POX-Flammen werden in Kapitel 3 dargestellt. Für Vergleiche der experimentellen Daten mit numerischen Ergebnissen werden geeignete Reaktionsmechanismen gewählt. Laminare Flammgeschwindigkeiten von brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen werden an einem eigens entwickelten Heat-Flux-Brenner (HFB) ermittelt. Dabei werden die Randbedingungen aus industriellen Prozessen abgeleitet. Die Entwicklung der eingesetzten Messsysteme (optisch TDLAS und invasiven GC/MS) wird ebenfalls detailliert beschrieben.

In Kapitel 4 werden die Auslegung und der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten modularen Versuchsanlage (Gasversorgung, Brennkammer, Brenner und Abgasnachbehandlung) zur Untersuchung der Charak-

teristika von brennstoffreichen laminaren POX-Flammen unter erhöhten Drücken und Vorwärmtemperaturen behandelt. Dies beinhaltet ebenfalls die Entwicklung geeigneter Module für den Einsatz der Messtechnik. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Entwicklung eines neuartigen Brenners zur Generierung von laminaren 1D Flammen unter erhöhten Drücken gelegt.

Die Ergebnisse der Untersuchung von atmosphärischen CH_4/O_2 -Flammen am entwickelten HFB werden in Kapitel 5 detailliert diskutiert. Temperatur- und H_2O -Konzentrationsprofile wurden mit der optischen in-situ Messtechnik TDLAS erfasst. Mittels invasiver Probenentnahme und anschließender Analyse durch ein GC/MS wurden Konzentrationsprofile der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden diskutiert. Dies beinhaltet das in brennstoffreichen Flammen auftretende Phänomen der super-adiabate Flammentemperaturen (SAFT) und einen Vergleich der Messergebnisse mit zwei detaillierten Reaktionsmechanismen. Hinsichtlich des Einflusses der Sonde zur invasiven Probenentnahme auf die Flammeneigenschaften wurde ein direkter Vergleich der gemessenen H_2O -Konzentrationsprofile (TDLAS und GC/MS) durchgeführt. Den Abschluss des Kapitels bildet die Analyse der Unterschiede in den Konzentrationsverläufen der Hauptprodukte zwischen den gewählten Reaktionsmechanismen.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses von Vorwärmtemperatur und Druck auf die Flammencharakteristika erörtert. Zunächst erfolgte die Validierung des entwickelten POX-Brenners. Temperatur- und Konzentrationsprofile wurden mit der bereits eingesetzten Messtechnik bestimmt. Dies ermöglichte die Ermittlung des Einflusses von Druck und Vorwärmtemperatur auf SAFT und die Synthesegaszusammensetzung in der Reformierzone.

Den Abschluss dieser Arbeit bilden eine Zusammenfassung und ein Ausblick bezüglich zukünftiger Untersuchungen in Kapitel 7.

2 Stand der Technik und Forschung

2.1 Industrielle Nutzung von Oxy-Fuel-Prozessen

Industriell genutzte Oxy-Fuel-Prozesse können in Verbrennungsprozesse mit sauerstoffangereichertem Oxidator oder reinem Sauerstoff als Oxidator unterteilt werden. Einsatzgebiete sind bspw. die Kraftwerkstechnik oder die Erzeugung von Basischemikalien. Die Definition von Oxy-Fuel weist dabei Unterschiede auf. Bei Oxy-Fuel Prozessen in der Kraftwerkstechnik wird hauptsächlich das N_2 im Oxidator, bei geringfügiger Erhöhung des O_2 Gehalts, durch rezirkulierendes CO_2 ersetzt, um das gleiche Temperaturniveau wie bei einer Verbrennung mit Luft zu erreichen. Bei Oxy-Fuel Prozessen zur Erzeugung von Basischemikalien hingegen wird der Sauerstoffgehalt im Oxidator (bis hin zu reinem O_2) erhöht. Hier führt der verringerte Inertgasanteil im Oxidator zu Vorteilen wie beispielsweise verbesserte Flammenstabilität, da wesentlich höhere Temperaturniveaus erreicht werden können, geringere Abgasvolumina, reduzierte Kosten, erhöhte Flexibilität und verbesserte Produktqualität [8].

Die überwiegend eingesetzten Brennstoffe zur Erzeugung von Strom und Wärme in Kraftwerken sind fossile Brennstoffe. Der Einsatz von Oxy-Fuel-Prozessen, in Kombination mit weiteren Verfahren, bietet die Möglichkeit, die Emission von CO_2 und NO_x auf nahezu Null zu minimieren. Die Absenz von N_2 im Oxidator vereinfacht den Einsatz von Verfahren zur CO_2 -Abscheidung und darauffolgender Speicherung (CCS – „carbon capture and storage“) oder Nutzung (CCU – „carbon capture and utilisation“) [24]. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei der NO_x -Bildung lediglich der in geringen Mengen im Brennstoff enthaltene Stickstoff, in Form von im Brennstoff chemisch gebundenem Stickstoff (bspw. Kohle) oder elementarer Stickstoff (Erdgas), eine Rolle spielt. Der Verbrennungsprozess findet überstöchiometrisch statt,

wodurch hohe H₂O- und CO₂-Anteile im Abgas vorliegen. Dies führt, auf Grund der thermischen Eigenschaften (Dichte, Wärmekapazität, Diffusivität und Strahlungseigenschaften), zu signifikanten Unterschieden in den Flammencharakteristika verglichen mit Luft als Oxidator bzw. N₂ als größter Abgasanteil [25]. Einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung geben die Arbeiten von Wall et al. [25], Toftegaard et al. [26] und Scheffknecht et al. [27]. Detaillierte experimentelle und numerische Untersuchungen der Verbrennung fester Brennstoffe in Oxy-Fuel Atmosphäre sind auch Gegenstand eines aktuellen transregionalen Sonderforschungsbereichs der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG: SFB/TRR 129 Oxyflame [28]. Neben der Kraftwerkstechnik werden Oxy-Fuel Prozesse auch bei der Herstellung von beispielsweise Glas, Zement und Stahl eingesetzt [27].

Die Nutzung von Erdgas als Brennstoff und Ausgangsstoff für Syntheseprozesse gewinnt in den letzten Dekaden immer weiter an Bedeutung. Mit einem Anteil von etwa 24% an dem globalen Primärenergieverbrauch im Jahr 2008 belegte Erdgas den dritten Platz hinter Öl und Kohle. [29] In Deutschland lag der Erdgasanteil am Primärenergieverbrauch im Jahr 2018 bei 23% und liegt damit hinter Mineralöl (34%) auf Platz 2 [30]. Die Nutzung von Erdgas gegenüber Kohle bietet mehrere Vorteile. Beispiele hierfür sind zum einen ein geringerer Schadstoffanteil im Brennstoff, welcher bei Kohle bspw. aus Schwermetallen, Asche und Schwefelverbindungen besteht. Im Erdgas vorkommende Schadstoffe (bspw. Schwefelverbindungen) werden meist durch Gaswäschen direkt an der Förderstelle abgetrennt. Zum anderen ist ein geringerer CO₂-Anteil im Abgas auf Grund des hohen H/C-Verhältnisses und eines geringeren Kostenaufwands sowohl beim Bau, als auch bei dem Betrieb der Anlagen zu erwarten, wenn Erdgas anstelle von Kohle als Brennstoff eingesetzt wird [31]. In diesem Zusammenhang wurden in letzten Jahren vermehrt Grundlagenuntersuchungen zu der Verbrennung von Methan, als Referenz für Erdgas, in sauerstoffangereicherten Atmosphären bis hin zu reinem Sauerstoff durchgeführt. Hinsichtlich der Brennstoff/Oxidator-Zusammensetzung lag der Schwerpunkt dieser Untersuchungen auf Äquivalenzverhältnissen ϕ im Bereich von $0,5 \leq \phi \leq 2,0$ und der CO₂-

Verdünnung des Oxidators (Kraftwerkstechnik). Beispiele hierfür sind die Bestimmung von Zündverzugszeiten [32–35] und laminaren Flammgeschwindigkeiten [36–42], die Messung von Konzentrationsprofilen [43,44], Untersuchungen hinsichtlich der Flammenstabilität [45,46], die Entwicklung chemischer Reaktionsmechanismen [47–52] sowie numerische Untersuchungen von Flammeneigenschaften [23,53].

Die Nutzung von Oxy-Fuel Prozessen unter erhöhten Drücken weist erhebliche Vorteile auf. Beispiele sind die Reduzierung der Anlagengröße, die Verringerung der benötigten Kompressionsenergie für nachfolgende Prozesse, verbesserte Wärmeübertragung und Nutzung der Kondensationsenthalpie des Wassers im Abgas. [54–56]

Der Fokus der bisherigen Untersuchungen bezüglich des Druckeinflusses auf Oxy-Fuel Prozesse liegt überwiegend im Bereich fester Brennstoffe (Kohle) und der Entwicklung neuartiger Kraftwerkskonzepte [57–59].

2.2 Synthesegas: Produktion und Einsatz

Die globale kumulative Produktionskapazität von Synthesegas (H_2 und CO) im Jahr 2018 unter der Berücksichtigung aller Einsatzstoffe (fest, flüssig und gasförmig) entsprach etwa 450 GW_{th} [12]. Der größte Anteil ($> 60\%$) wird zur Erzeugung von Basischemikalien eingesetzt. Für flüssige und gasförmige Einsatzstoffe steigt dieser Anteil auf nahezu 100% . Prominente Beispiele hierfür sind das Haber-Bosch-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak [7] und die Methanol-Synthese [13].

Für Kohle und Biomasse als Ausgangsstoff sind weitere Einsatzgebiete für Synthesegas vorhanden. Ein Beispiel ist die Erzeugung flüssiger Brennstoffe aus Synthesegas mittels der Fischer-Tropsch-Synthese [6]. Des Weiteren wird Synthesegas zur Erzeugung gasförmiger Brennstoffe eingesetzt.

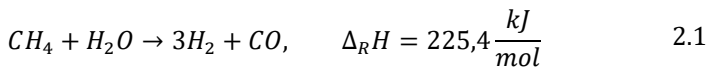
Die direkte Energieerzeugung aus Synthesegas ($< 10\%$) stellt einen weiteren Nutzungsbereich dar. Ein Beispiel hierfür sind IGCC-Verfahren („integrated gasification combined cycle“). Diese stellen, in Kombination mit CCS-

Verfahren, einen vielversprechenden Ansatz zur „emissionsfreien“ Energieerzeugung dar [55]. Ein weiteres Beispiel ist der Einsatz von Synthesegas in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC – „Solid Oxide Fuel Cell“, MCFC – „Molten Carbonate Fuel Cell“). [60,61]

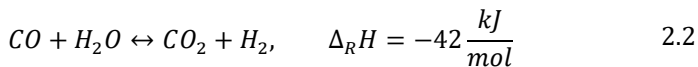
Im industriellen Maßstab werden hauptsächlich drei Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas eingesetzt, welche im Nachfolgenden erläutert werden. Es werden eine Vielzahl an Brennstoffen (feste, flüssige und gasförmige KWS, Biomasse und Müll) eingesetzt [10,54]. Für den Einsatz von GTL-Verfahren („gas to liquid“) wird nahezu ausschließlich Erdgas verwendet. [62]

Dampfreformierung

Der Einsatz von Dampfreformern ist der am weitesten verbreitete Ansatz zur Erzeugung von Synthesegas mit einem hohen H₂-Anteil. Mittels Katalysatoren auf Ni-Basis werden Methan und Wasserdampf (Gleichung 2.1), bei Temperaturen > 600 °C und Drücken von 20 bis 30 bar, zu Synthesegas umgesetzt.



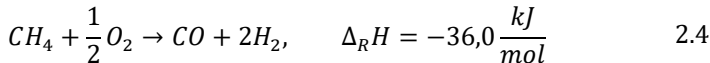
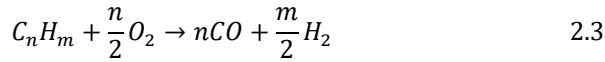
In einem nachgeschalteten Prozess kann der H₂-Anteil mittels der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (Gleichung 2.2) weiter erhöht werden und der CO-Anteil bis auf 0,1 bis 0,2% gesenkt werden [10,63,64].



Partielle Oxidation

Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Erzeugung von Synthesegas durch die Vergasung oder partielle Oxidation kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe. Die Verfahren basieren auf einer unterstöchiometrischen Verbrennung (unter Sauerstoffmangel) des Brennstoffes. Dabei wird ein Teil der chemisch gebundenen Energie freigesetzt, um das für die Synthesegasherstellung benötigte Temperaturniveau (800°C bis 1800°C) zu erreichen [63].

Die allgemeine Reaktion der Synthesegaserzeugung zeigt Gleichung 2.3. Für Gas (Methan) liegt ein Verhältnis von $m/n = 4$ vor (Gleichung 2.4), welches für Öl auf etwa $m/n \approx 2$ und Kohle $m/n \approx 1$ sinkt. [54]

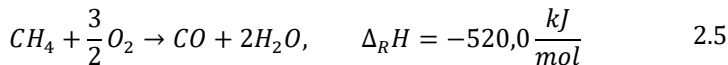


Bei der partiellen Oxidation kann zwischen katalytischen (CPOX – „catalytic partial oxidation“) und nicht-katalytischen (TPOX – „thermal partial oxidation“) Verfahren unterschieden werden.

Durch den Einsatz von Katalysatoren kann die Prozesstemperatur der CPOX auf ein Niveau von 800°C bis 900°C gesenkt werden. Der begrenzende Faktor für solche Verfahren ist der Schwefelgehalt im Brennstoff. Übersteigt dieser 50 ppm besteht die Gefahr der Inaktivierung der Katalysatoren. Für diesen Fall ist nur das Verfahren der TPOX, bei Temperaturen von 1200°C bis 1800°C, geeignet. [63,64] Zhu et al. [65] zeigen, dass die thermodynamisch optimalen Betriebsparameter für atmosphärische CH_4/O_2 POX bei $\phi = 4$ und $T = 1200^\circ C$ liegen.

Autotherme Reformierung

Eine Kombination aus der Dampfreformierung und der partiellen Oxidation ist das Verfahren der autothermen Reformierung. Das zur Dampfreformierung (Gleichung 2.1) benötigte Temperaturniveau wird hierbei durch die partielle Oxidation direkt im Reaktor bereitgestellt (Gleichung 2.5) [63].



Durch die Zugabe des zur partiellen Oxidation benötigten Sauerstoffs, welcher chemisch im Abgas gebunden ist, ist das H_2/CO -Verhältnis (1,5 bis 3) niedriger als bei der Dampfreformierung [10].

2.3 Partielle Oxidation unter Oxy-Fuel Bedingungen

Auf das in dieser Arbeit verwendete Verfahren zu Synthesegasherstellung, die partielle Oxidation (POX) unter Oxy-Fuel Bedingungen (100% Sauerstoff im Oxidator), soll im Nachfolgenden detailliert eingegangen werden.

Unter Oxy-Fuel Bedingungen, also Absenz von N_2 , wird durch solche Verfahren ein hochwertiges Synthesegas mit hohen Anteilen an H_2 und CO produziert. Als Einsatzstoffe für die partielle Oxidation können jegliche Formen von Kohlenwasserstoffen (fest, flüssig und gasförmig) verwendet werden.

Das Feld der Kohlevergasung für die Synthesegas Produktion ist bereits seit den 1950er Jahren Gegenstand der Forschung. Es werden hauptsächlich drei Vergaser-Typen eingesetzt: Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser. In [64,66] sind detaillierte Beschreibungen von industriell genutzten Vergasungsverfahren zu finden.

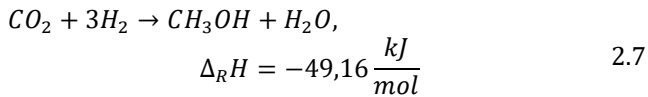
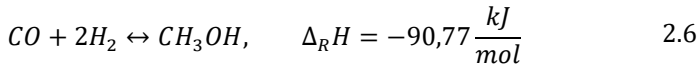
Für die kommerzielle Synthesegasgewinnung aus flüssigen KWS werden der Texaco-, Shell- oder Lurgi-Prozess genutzt. Das Prinzip beruht bei allen drei Prozessen auf der Verwendung von Prozessdampf zum Zerstäuben der vorgewärmten Schweröle im Reaktor, in welche ebenfalls der für die partielle Oxidation genutzte reine Sauerstoff geführt wird. Die Prozesse unterscheiden sich hauptsächlich in der Wärmerückgewinnung und Rußabscheidung. Weltweit wurden bereits über 320 Großanlagen gebaut, welche auf diesen Prozessen beruhen. [64]

Im kleineren Maßstab wird TPOX zur Bereitstellung von Synthesegas für den Betrieb von beispielsweise SOFC- und MCFC-Brennstoffzellen genutzt. Die Verweilzeiten in diesen Reformern sind in der Regel zu kurz, um Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen. Dies kann auf die in der Reformierzone dominierenden langsamen endothermen Reformierungsreaktionen von CH_4 mit H_2O zurückgeführt werden [67]. Aus diesem Grund hat die Kinetik einen großen Einfluss auf die Synthesegas-Zusammensetzung am Reformeraustritt. Untersuchungen in diesem Bereich [65,68–70] zeigten den positiven

Effekt der Eduktvorwärmung auf die H_2 und CO Ausbeute auf Grund von erhöhten Reaktionsraten.

Ein Beispiel für TPOX von Erdgas (nachfolgend Methan, da dies der größte Anteil im Erdgas ist) im industriellen Maßstab ist die Acetylen-Produktion [5], bei der neben dem Zielprodukt C_2H_2 auch Synthesegas entsteht. Der Sachsse-Bartholomé Prozess basiert auf einer vorgemischten unterstöchiometrischen CH_4/O_2 -Flamme unter atmosphärischen Bedingungen. Die reinen Eduktströme werden mit einer Vorwärmtemperatur von $600^\circ C$, welche im Bereich der Selbstzündtemperatur von Methan [71] liegt, in den Mischer geführt. Auf Grund des vorgemischten Betriebs wurde der Brenner so entwickelt, dass sich im Mischer keine Zonen mit Gemischzusammensetzungen nahe der Stöchiometrie ausbilden, um eine unkontrollierte Vorzündung zu verhindern. Zusätzlich ist die Verweilzeit im Mischer sehr gering zu halten, da die Zündverzugszeiten für solch brennstoffreiche CH_4/O_2 -Gemische im Bereich einer zehntel Sekunde liegen. Über einer perforierten, wassergekühlten Brennerplatte stabilisieren sich Strahlflammen. Da sich das Zielprodukt Acetylen nach Erreichen einer maximalen Konzentration in der Flammenfront in der Reformierzone der Flamme wieder zersetzt, wird der Prozess nach einigen Millisekunden Verweilzeit aktiv mit Wasser gekühlt. Dieses wird durch ein System von Düsen in die Brennkammer geleitet. Das rapide Abkühlen des Abgases auf eine Temperatur von $200^\circ C$ bis $250^\circ C$ sorgt für den Abbruch der Hochtemperaturreaktionen, wodurch eine maximale C_2H_2 -Konzentration von 3 bis 8 Vol.-% im Abgas erreicht wird. Diese liegt weit über der Gleichgewichtskonzentration von nahezu 0 Vol.-%. Die optimalen Betriebsbedingungen hinsichtlich der Acetylenausbeute für dieses Verfahren liegen in einem Bereich von $3,5 < \phi < 3,7$. Ein Nebenprodukt dieses Oxy-Fuel Prozesses ist ein H_2 -reiches Synthesegas, welches in nachfolgenden Verfahren (z.B. Methanol-Synthese) zu hochwertigen Basischemikalien verarbeitet werden kann. [5]

Im Falle der Methanol-Synthese ist neben H_2 und CO auch der CO_2 -Anteil im Synthesegas von großer Bedeutung, da es direkt in Methanol gewandelt werden kann:



Zur Berücksichtigung dieses Umstandes wird für die Methanol-Synthese die stöchiometrische Zahl S (Gleichung 2.8) genutzt, um die gewünschte Synthesegasqualität für dieses Verfahren zu beschreiben. Der optimale S -Wert liegt leicht über 2,0. [13]

$$S = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} \quad 2.8$$

2.4 Laminar vorgemischte Modellflammen

Der Einsatz von laminaren Modellbrennern bzw. -flammen bei der Untersuchung von Verbrennungsprozessen ist weit verbreitet. Der Vorteil ist die Schaffung von definierten Randbedingungen, was beim Verständnis einer Vielzahl von Phänomenen hilft, welche unter turbulenten Bedingungen möglicherweise nicht zugänglich sind [72].

Barlow et al. [73] geben einen Überblick über eine Vielzahl der in der Literatur eingesetzten Modellbrenner und -flammen. Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch:

- Brennstoff/Oxidator-Mischung (vorgemischte, teil- und nicht-vorgemischte Flammen)
- Räumliche Ausdehnung (1D-, 2D- oder 3D-Flammen)
- Stationarität (stationär oder instationär)

Die in dieser Arbeit genutzten Modellflammen sind vorgemischte, laminare, adiabate, eindimensionale, stationäre brennerstabilisierte Flammen. Die Untersuchung solcher Flammen bietet den Vorteil, dass die physikalischen

Zustandsgrößen nur eine Funktion der Ortskoordinate in Strömungsrichtung sind und keine Gradienten in radialer Richtung aufweisen. Das Bezugssystem wird dabei so gewählt, dass der Ursprung der Oberfläche der Brennerplatte entspricht und wird mit HAB („height above burner“, Höhe über Brennerplatte) abgekürzt. Die Struktur einer laminaren 1D Vormischflamme ist anhand von Konzentrations- (Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung) und Temperaturprofilen in Abbildung 5 für eine unterstöchiometrische CH_4/O_2 -Flamme ($\phi = 2,9$, $T_v = 300 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}_a$) dargestellt.

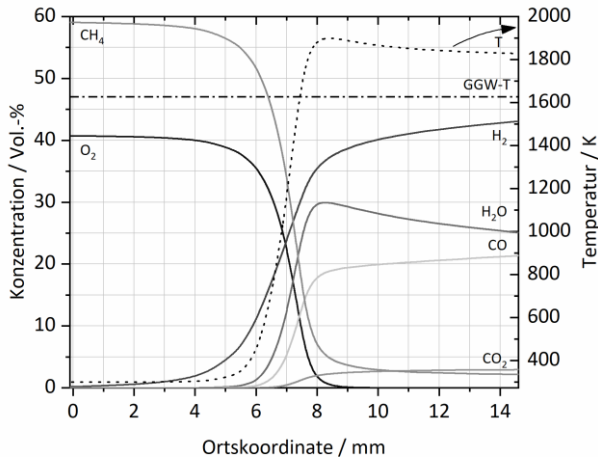


Abbildung 5: Berechnete (CalTech2.3) Temperatur- und Konzentrationsverläufe einer laminaren eindimensionalen CH_4/O_2 -Vormischflamme bei $\phi = 2,9$, $T_v = 300 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}_a$.

Die Struktur einer laminaren 1D Vormischflamme kann in drei Zonen unterteilt werden: Vorwärm-, Reaktions- und Ausbrandzone. In der Vorwärmzone werden die Edukte mittels konduktiven Wärme- und Stofftransports (Radikale) aus der Reaktionszone bis zum Erreichen der Zündtemperatur erwärmt. In der anschließenden Reaktionszone findet die chemische Umsetzung der Edukte in die Produkte statt. Diese stark exothermen Reaktionen

führen zu großen Gradienten im Anstieg der Temperatur und der Konzentrationsprofile. Nach Ablauf des Großteils der Reaktionen flachen die Gradienten (Temperatur und Konzentration) in der Ausbrandzone ab, welche im Falle von brennstoffreichen Gemischen besser als Reformierzone bezeichnet wird. [74–77]

Besonderheiten in der Struktur von extrem brennstoffreichen laminaren 1D Vormischflammen werden in Abschnitt 2.5 detailliert diskutiert.

Im Nachfolgenden wird auf zwei Modellbrenner (McKenna und Heat-Flux-Brenner - HFB) genauer eingegangen. Für eine Übersicht über weitere Modellbrenner und -flammen wird auf die Arbeit von Stelzner [4] verwiesen.

Der Einsatz von McKenna-Brennern [78] ist unter anderem in der Rußforschung (z.B. [79–81]) weit verbreitet. Das Herzstück eines solchen Brenners ist eine poröse, gesinterte Bronzeplatte mit einem Durchmesser von 60 mm. In der gesinterten Struktur ist ein spiralförmiges Rohr zur Kühlung des Brennerkopfes mittels Thermoöl oder Wasser integriert. Über einen äußeren Ringspalt ist ein Hüllstrom zum Schutz der Flamme in den Brenner integriert. Der Brenner ist für Kaltgasgeschwindigkeiten ab 10 cm/s ausgelegt [78]. Untersuchungen von Frenzel [79] zeigten, dass der Brenner auch bei Geschwindigkeiten von 5 cm/s eine in axialer Richtung eindimensionale Flamme ausbildet und daher auch für Kaltgasgeschwindigkeiten < 10 cm/s geeignet ist. Die aktive Kühlung des Brennerkopfes begünstigt den Wärmestrom von der Flamme hin zur Brennerplatte, wodurch keine adiabaten Zustände erreicht werden können.

Ein weiterer Modellbrenner zur Erzeugung flacher vorgemischter Flammen ist der von van Maaren und deGoey entwickelte Heat-Flux-Brenner [82,83]. Dieser kann als eine Weiterentwicklung der von Powling [84] sowie von Botha und Spalding [85] entwickelten Flachflammenbrenner zur Ermittlung von laminaren Flammgeschwindigkeiten s_L angesehen werden. Wie bei dem McKenna-Brenner, stabilisiert sich die Flamme mittels Wärmeabgabe an die Brennerplatte. Diese ist mit einem hexagonalen Bohrungsmuster mit

Durchmesser $d_B = 0,5 \text{ mm}$ und dem Abstand zwischen zwei Bohrungen $s = 0,7 \text{ mm}$ versehen. Der Unterschied zu den vorherigen Ansätzen ist die Temperierung der Brennerplatte auf eine Temperatur ($\Delta T \geq 60 \text{ K}$) über der des Frischgases. Das unverbrannte Gasgemisch wird beim Durchströmen der Brennerplatte erwärmt, wodurch die Wärmeabfuhr der Flamme an die Brennerplatte kompensiert werden kann. Das Prinzip der Heat-Flux-Methode zur Messung von s_L unter adiabaten Bedingungen ist die Bestimmung des Netto-Wärmestroms der Flamme an den Brenner. Dabei ist die variable Größe die Frischgasgeschwindigkeit $u_{\text{Frischgas}}$, die so angepasst wird, dass kein netto Wärmestrom beobachtet wird. Im Gegensatz zu anderen Flachflammenbrennern ist es möglich, adiabate eindimensionale Flammen an einem HFB zu stabilisieren.

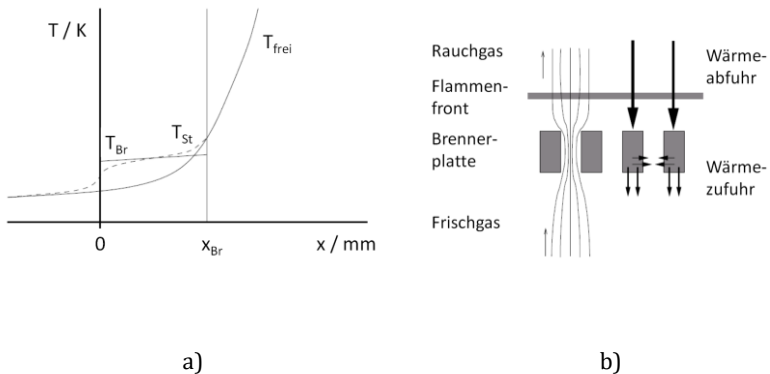


Abbildung 6: Funktionsprinzip der Heat-Flux-Methode, nach [86]. a) Vergleich von Temperaturprofilen einer frei brennenden (durchgezogene Linie) und einer am Heat-Flux-Brenner stabilisierten adiabaten Flamme. b) Strömungsprofil (links) und Enthalpieströme in der Brennerplatte eines HFB.

Abbildung 6 a) zeigt den Vergleich der Temperaturprofile einer adiabaten frei brennenden Flamme T_{frei} (durchgezogene Linie) mit der an einem Heat-Flux-Brenner stabilisierten adiabaten Flamme T_{St} (gestrichelte Linie) für

$u_{\text{Frischgas}} = s_L$. Aufgetragen ist die Temperatur über der Ortskoordinate x . Die Brennerplatte erstreckt sich von $x = 0$ bis $x = x_{\text{Br}}$. Das Temperaturprofil der Brennerplatte T_{Br} ist als durchgezogene gerade Linie gekennzeichnet.

Abbildung 6 b) zeigt einen Ausschnitt aus der Brennerplatte. Im linken Teil sind Stromlinien des Gases skizziert und im rechten Teil die in der Brennerplatte auftretenden Wärmeströme. Daraus ergibt sich der Gradient der Temperatur der temperierten Brennerplatte. Am flammenseitigen Ende der Brennerplatte überwiegt der Wärmetransport von der Flamme an die Brennerplatte, was eine Erhöhung der Temperatur mit sich führt. Am frischgasseitigen Ende findet eine Wärmeabgabe an das Frischgas statt.

Ein Vergleich der Temperaturprofile T_{frei} und T_{st} zeigt nur im Bereich der Brennerplatte selbst Unterschiede. Aufgrund der höheren Temperatur der Brennerplatte erwärmt sich das Frischgas bereits vor Eintritt in die Brennerplatte leicht und erwärmt sich beim Durchströmen auf die Austrittstemperatur. Durch den zusätzlichen Wärmestrom von der Flamme hin zur Brennerplatte und an das Frischgas am Brennerplattenausstritt übersteigt die Frischgastemperatur am Austritt die Temperatur der Brennerplatte. Stromab der Brennerplatte gleichen sich die Temperaturprofile der adiabaten freibrennenden und der brennerstabilisierten adiabaten Flamme.

Der adiabate Zustand wird durch die Ermittlung des radialen Temperaturprofils der achsen-symmetrischen Brennerplatte bestimmt. Hierfür werden Thermoelemente spiralförmig über die Brennerplatte verteilt. Für $u_{\text{Frischgas}} \neq s_L$ ergibt sich ein parabelförmiges Temperaturprofil in der Brennerplatte. Der Parabelkoeffizient α^2 nimmt, je nach Abstand der Flamme zur Brennerplatte, positive oder negative Werte an und gibt Auskunft über einen sub- oder super-adiabaten Zustand der Flamme. Für $\alpha^2 < 0$ ($u_{\text{Frischgas}} < s_L$) ist ein netto Wärmestrom von der Flamme an die Brennerplatte vorhanden (sub-adiabater Zustand) und für $\alpha^2 > 0$ ($u_{\text{Frischgas}} > s_L$) ein netto Wärmestrom von der Brennerplatte an das Frischgas (super-adiabater Zustand). Für $\alpha^2 = 0$ ($u_{\text{Frischgas}} = s_L$) ist kein netto Wärmestrom

im System Flamme, Brennerplatte und Frischgas zu beobachten. Die brennerstabilisierte Flamme ist somit adiabat.

Für weiterführende Informationen bezüglich der Anwendungen der Heat-Flux-Methode wird auf die Arbeiten von van Maaren [82,83,87] und Boschaart [88,89] verwiesen.

Der Einsatz der Heat-Flux-Methode zur Ermittlung von laminaren Flammgeschwindigkeit von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen ist weit verbreitet. Beispiele hierfür sind: [83,86,87,89–99].

Neben der Ermittlung der laminaren Flammgeschwindigkeiten eignet sich der HFB ebenfalls zur Ermittlung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen in adiabaten Flammen mit definierten Randbedingungen. Für diesen Fall ist ein direkter Vergleich mit 1D Simulationen frei brennender Flammen und somit eine Validierung von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen möglich.

2.5 Chemie extrem brennstoffreicher Vormischflammen und super-adiabate Flammentemperaturen

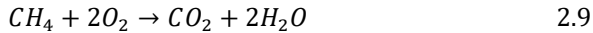
Im Gegensatz zu stöchiometrischen ($\phi = 1$), oder brennstoffarmen ($\phi < 1$) KWS/O₂-Flammen, liegen bei brennstoffreichen ($\phi > 1$) Flammen neben den Hauptprodukten der vollständigen Verbrennung (CO₂ und H₂O) auch Zwischenprodukte (H₂, CO, KWS und besonders PAK) am Ende der Ausbrand- bzw. Refomierungszone vor.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten brennstoffreichen Vormischflammen ($\phi \geq 2,5$) setzt sich das Abgas zu einem großen Teil (> 65%) aus Zwischenprodukten zusammen.

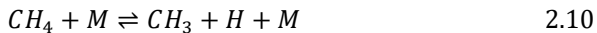
Die in Gleichung 2.9 gezeigte Gesamtreaktion besteht aus einer großen Zahl an Elementarreaktionen, die nur mit komplexen Reaktionsschemata beschrieben werden können. Dennoch konnten bereits in den 1960er und

1980er Jahren in Untersuchungen bezüglich der Struktur von vorgemischten CH_4/O_2 -Flammen, die wichtigsten Reaktionen für die Bildung der Hauptspezies identifiziert werden [100,101]:

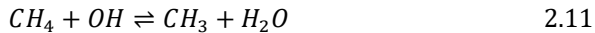
Gesamtreaktion



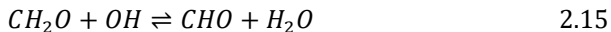
Startreaktion



CH_4 -Abbau



CH_2O -Reaktionen



CO -Abbau



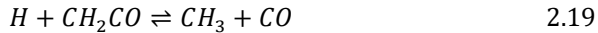
Im Falle einer laufenden Reaktion erfolgt der Abbau des Methans durch die Reaktion mit OH -, H - und O -Radikalen über die Bildung von Methylradikalen, H_2O , H_2 und OH -Radikalen (Gleichungen 2.11 - 2.13). Gleichung 2.12 spielt dabei besonders bei brennstoffreichen Gemischen eine Rolle. Die Oxidation eines CH_3 -Radikals bildet Formaldehyd und ein OH -Radikal (Gleichung 2.14). Diese Reaktionspartner reagieren zu einem CHO -Radikal und Wasser (Gleichung 2.15) weiter. Gleichung 2.16 zeigt, wie in einem weiteren Schritt CHO - und OH -Radikale zu CO und H_2O reagieren. Der Abbau des CO -Moleküls zu CO_2 erfolgt nach Gleichung 2.17. In brennstoffreichen Flammen kommen noch weitere Reaktionen des C_2 -Pfad hinzu.

Dieser vereinfachte Reaktionspfad kann auch für höhere KWS angewendet werden, wobei zunächst eine C-H Bindung durch ein H-, O- oder OH-Radikal aufgespalten wird und ein Radikal entsteht. Dieses zersetzt sich thermisch zu einem Alken und einem kurzkettigeren Radikal. Dieser Vorgang wiederholt sich bis sich die relativ stabilen CH₃- und C₂H₅-Radikale bilden und die Reaktionen nach Gleichungen 2.10 - 2.17 ablaufen. [77]

H₂-Bildung



CO-Bildung



Bei der in dieser Arbeit untersuchten brennstoffreichen CH₄/O₂-Flammen im POX-Bereich spielen zusätzlich die Bildungsreaktionen des Synthesegases stromab der Flammenfront (Gleichungen 2.18 - 2.21) eine wichtige Rolle. Global betrachtet lassen sich diese als Reformierungsreaktionen von CO₂ und H₂O und die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) beschreiben. Bei der Analyse der Elementarreaktionen kann die Wasserstoffbildung hauptsächlich auf die Reaktion von H-Radikalen mit H₂O zurückgeführt werden (Gleichung 2.18 in umgekehrter Richtung). Dies zeigt die enge und direkte Verknüpfung des H₂O-Abbaus mit der H₂-Zunahme in der Reformierungszone von POX-Flammen, da auch hier Gleichung 2.18 der maßgebliche Treiber ist. Die CO-Bildung erfolgt in erster Linie über das Ethenon(Keten)-Molekül (CH₂CO) und C₂H₂ (Gleichungen 2.19 - 2.21). Die CO-Abbaureaktion (Gleichung 2.17) ist dabei gleichzeitig die Hauptreaktion der CO₂-Bildung.

Des Weiteren werden chemische Reaktionspfade mit langsamen chemischen Zeitskalen aktiviert, welche zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe führen. Solche Effekte sind bei extrem brennstoffreichen Flammen sehr ausgeprägt. Im Nachfolgenden soll auf ausgewählte Untersuchungen von

brennstoffreichen vorgemischten laminaren flachen KWS/O₂-Flammen genauer eingegangen werden, welche sich unter anderem mit diesen Effekten befassen. Ein Großteil der in der Literatur beschriebenen durchgeführten Untersuchungen befassen sich mit dem Verständnis bezüglich der Bildung von Rußvorläufern und Ruß.

Castaldi et al. [102,103] untersuchten die Struktur von CH₄/O₂/Ar- [102] ($\phi = 2,6$) und C₂H₄/O₂/Ar-Flammen [103] ($\phi = 3,06$) unter atmosphärischen Bedingungen experimentell und numerisch. Durch die invasive Probenentnahme aus der Flamme und anschließender direkter Analyse mittels GC/MS konnten über 40 Verbrennungsprodukte identifiziert und quantifiziert werden. Diese reichen von den Hauptprodukten der Verbrennung über Aromaten und substituierte Aromaten hin zu PAKs (z.B. C₂₀H₁₂). Durch die Änderung der axialen Position der Sonde wurden die Strukturen der untersuchten Flammen detailliert erfasst. Eine zusätzliche durchgeführte numerische Betrachtung der Ethylen-Flamme zeigte, dass besonders das Cyclopentadienyl bei der Bildung von PAKs und der Rußbildung eine zentrale Rolle einnimmt.

Senkan [104] stellte bei der experimentellen Untersuchung (GC/MS und Extinktionsmessungen) von brennstoffreichen ($\phi = 2,5$) vorgemischten flachen CH₄, C₂H₆ und C₃H₈/O₂/Ar-Flammen unter atmosphärischen Bedingungen fest, dass, obwohl die Methan-Flamme das größte H/C- und das geringste C/O-Verhältnis aufweist, die Anzahl an Aromaten und PAK in der Flamme signifikant höher waren als bei der Ethen-Flamme und auf dem gleichen Niveau wie die Propan-Flamme liegen. Gleichzeitig weist die CH₄-Flamme die kleinsten Mengen an Acetylen und Ruß auf. Es wurde daraus gefolgert, dass Spezies mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen eine wichtige Rolle in der Bildung von PAK in CH₄-Flammen einnehmen.

Xu et al. [20,21] untersuchten atmosphärische CH₄/O₂/N₂-Flammen an einem McKenna-Brenner für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 2,20$ bis $\phi = 2,77$. Die Ermittlung der Hauptverbrennungsprodukte erfolgte mittels isokinetischer Probenentnahme und Gaschromatographen. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen detaillierter Reaktionsme-

chanismen verglichen. Die Untersuchungen zeigten, dass die numerisch ermittelten Konzentrationen der Hauptprodukte mit den experimentellen Daten übereinstimmten. Für brennstoffreichere Flammen wurde jedoch die CH_4 - und C_2H_4 -Konzentrationen von den verwendeten Mechanismen (Leung und Lindstedt [105] und Frenklach et al. [106,107] unterschätzt.

Lamprecht et al. [108] ermittelten Konzentrationsprofile in C_3H_6 ($\phi = 1,8$ und $\phi = 2,33$) und $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flammen ($\phi = 1,93$) unter Unterdruckbedingungen ($p = 50$ mbar). Ziel war, neben der Ermittlung der Hauptverbrennungsprodukte, ein besseres Verständnis über die Bildung von C_6 -Spezies, insbesondere Benzol, zu erlangen. Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten mittels MBMS („Molecular beam mass spectroscopy“). Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Entstehung von Benzol kein dominanter Pfad identifiziert werden konnte, sondern die Benzolbildung stark vom eingesetzten Brennstoff und den entstehenden Pyrolyseprodukten abhängt.

Bei den experimentellen Untersuchungen von CH_4/Luft -Flammen ($1,26 \leq \phi \leq 1,75$, $T_v \leq 630$ K, $p = 1$ bar_a) hinsichtlich des Einflusses der Vorwärmtemperatur T_v auf die Synthesegas-Produktion [109] konnte kein Einfluss von T_v festgestellt werden. Ein Vergleich mit einem detaillierten Reaktionsmechanismus (GRI3.0, welcher für überstöchiometrische Verbrennung entwickelt wurde) zeigt, dass dieser für die gegebenen Randbedingungen genaue Ergebnisse der Synthesegaszusammensetzung liefert.

Gibson et al. [110] betrachteten ebenfalls den Einfluss der Vorwärmtemperatur auf die Synthesegas-Zusammensetzung von brennstoffreichen vorge-mischten CH_4/Luft -Flammen ($1,33 \leq \phi \leq 2,7$, 200 K $\leq T_v \leq 1000$ K, $p = 1$ bar_a) numerisch und experimentell. Die Analyse der Ergebnisse zeigt, dass das Verhalten der untersuchten Flammen auf eine charakteristische Temperatur, welche eine Funktion des Eingangsmassenstroms ist, zurückgeführt werden kann.

Alfè et al. [111] ermittelten den Einfluss der Temperatur auf die Abgaszusammensetzung in vorgemischten CH_4/O_2 -Flammen ($\phi = 2,4$) experimentell an einem McKenna-Brenner. Neben den Hauptprodukten der Verbrennung

wurden auch stabile C₁-C₆ Kohlenwasserstoffe mittels GC/MS quantifiziert. Die Untersuchungen zeigten, dass höhere Temperaturen zu einer bevorzugten Bildung von H₂, C₂H₂ und C₄H₂ (Diacetylen) in der Flammenfront führen und damit die Bildung von Benzol und weiteren Rußvorläufern hemmen.

Eine weitere Besonderheit in der Chemie extrem brennstoffreicher Vormischflammen ist, dass der Unterschied in den Zeitskalen der schnellen Oxidationsreaktionen und der langsamen endothermen Bildung von Synthesegas zu den so genannten super-adiabaten Flammentemperaturen (SAFT – „super adiabatic flame temperature“) führt (siehe Abbildung 5). Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten CH₄/O₂-Flammen überschreiten die Spitzentemperaturen in der Flamme die Gleichgewichtstemperatur um bis zu mehrere hundert Kelvin.

Das Phänomen SAFT wurde erstmals von Meeks et al. [112] bei der numerischen Untersuchung von atmosphärischen C₂H₂/O₂/H₂-Prallflammen, mittels eines von Miller und Melius [113] entwickelten Reaktionsmechanismus für C₂H₂/O₂/H₂-Flammen beobachtet. Diese numerischen Ergebnisse konnten Bertagnolli et al. [114,115] experimentell bestätigen. Die Temperaturmessungen erfolgten mittels H₂-CARS („Coherent anti-Stokes Raman scattering“) für zwei Äquivalenzverhältnisse ($\phi = 2,8$ und $\phi = 2,9$) und zwei Einlassgeschwindigkeiten (40 m/s und 55 m/s). Der maximale Temperaturüberschuss lag bei $\Delta T = T_{max} - T_{GGW} = 300 \text{ K}$.

Glumac [116] konnte SAFT erstmals numerisch und experimentell in brennstoffreichen C₂H₂/O₂-Flammen unter Unterdruckbedingungen ($\phi = 1,67$, $p = 30 \text{ Torr}$) bestimmen. Die experimentellen Temperaturmessungen erfolgten mittels OH-LIF und zeigte einen maximalen Überschwingen der Temperatur um $\Delta T = T_{max} - T_{GGW} = 250 \text{ K}$. Zur Ermittlung der Temperatur wurden sieben Fluoreszenzsignale untersucht. Die Übergänge wurden so gewählt, dass der Grad der Sättigung für alle Übergänge nahezu identisch ist und ein linearer Zusammenhang zwischen den einzelnen Linien besteht. Die Analyse der numerischen Daten zeigte, dass das Phänomen SAFT auf einen in diesem Bereich vorliegenden H₂O Überschuss zurückgeführt werden kann.

Kim et al. [117] ermittelten numerische und experimentelle Temperaturprofile in brennstoffreiche CH_4/O_2 - ($\phi = 1,58$, $p = 100$ Torr), $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ - ($\phi = 2,35$, $p = 50$ Torr) und $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flammen ($\phi = 2,31$, $p = 42$ Torr). Die experimentellen Untersuchungen erfolgten mittels Thermoelement und OES („optical emission spectroscopy“) des CH-Radikals. Sowohl für $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ - als auch für $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flammen konnte auf diese Weise SAFT ermittelt werden.

Liu et al. [53,118,119] untersuchten das Phänomen SAFT für eine Vielzahl von brennstoffreichen Kohlenwasserstoff/Oxidator- und H_2/O_2 -Gemischen bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen ($1,3 \leq \phi \leq 2,0$) numerisch mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus GRI3.0 [120]. Die Untersuchungen zeigten, dass SAFT auf einen lokalen Konzentrationsüberschuss von Kohlenwasserstoffen und Wasser und der in der Reformierungszone endothermen Dissoziation dieser Komponenten zurückzuführen ist. Eine Untersuchung des Einflusses der Diffusion von H_2 und H-Radikalen auf SAFT [118] zeigte, anders als von Zamashchikov et al. [121] postuliert, dass der relative Mangel an H-Radikalen am Ende der Reaktionszone direkt mit der SAFT korreliert werden kann und nicht die Diffusion von H_2 treibend ist. Zusätzlich wurde der Einfluss der Vorwärmtemperatur und des Drucks [119] auf SAFT in CH_4/O_2 -Flammen untersucht. Eine erhöhte Vorwärmtemperatur verringert SAFT, da erhöhte Verbrennungstemperaturen den H_2O -Überschuss mindern. Eine Druckzunahme hingegen führt zu verstärkenden Effekten.

Kumagami et al. [122] führten numerische Untersuchungen an $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Flammen ($0,4 \leq \phi \leq 3,0$) bei erhöhten Vorwärmtemperaturen ($T_v = 500$ K), Drücken ($1 \leq p \leq 30$ bar) und unterschiedlicher Wasserverdünnung durch. Es wurden zwei unterschiedliche SAFT-Regime identifiziert. Das erste Regime tritt für geringe Wasserverdünnungen bei $1,0 \leq \phi \leq 2,0$ auf und wird hauptsächlich durch die Diffusion von H-Radikalen von der Flamme in die Vorwärmzone getrieben und nimmt mit zunehmendem Druck ab. Das zweite Regime gilt für $\phi \geq 2,5$, ist unabhängig von der Wasserverdünnung und tritt bei allen untersuchten Drücken auf.

Takagi et al [123] zeigten mittels numerischer Untersuchungen, dass SAFT in nicht vorgemischten Flammen ebenfalls in einer Beziehung mit der Diffusion von H-Radikalen und H_2 steht.

Stelzner et al. [23] führten eine numerische Parameterstudie bezüglich SAFT für eine Vielzahl von $CH_4/O_2/N_2$ -Flammen über einen weiten Bereich ($0,5 < \phi < 3,0$) durch. Des Weiteren wurde der Einfluss der Vorwärmtemperatur ($T_v \leq 700$ K) und Druck ($p \leq 10$ bar_a) untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass für alle brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen SAFT auftritt und zwei SAFT-Regime vorliegen. Das Maximum des ersten Regimes liegt bei $\phi = 1,5$ mit $\Delta T_{max} \approx 150$ K. Im zweiten Regime ($\phi > 2,1$) liegt eine Zunahme von SAFT mit zunehmenden Äquivalenzverhältnissen vor, wobei die C_2 -Chemie eine dominierende Rolle einnimmt. In dieser Arbeit konnten beide Regime des SAFT-Phänomens brennstoffreicher Flammen mit einem lokalen H_2O -Konzentrationsmaximum und der Diffusion von H-Radikalen korreliert werden. Beim Übergang von reinem Sauerstoff hin zu Luft als Oxidator nimmt der Anteil von SAFT im ersten Regime ab und verschwindet komplett bei einem Sauerstoffanteil von ca. 0,4. Im zweiten Regime ist SAFT für jeden Oxidator vorhanden, es ist jedoch eine Verschiebung hin zur Stöchiometrie zu beobachten. Eine Erhöhung der Vorwärmtemperatur verursacht einen Anstieg von SAFT im ersten und einen Abfall im zweiten Regime, wohingegen sich eine Druckerhöhung genau gegenläufig auswirkt.

Die in dieser Arbeit untersuchten brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen sind in Regime 2 einzuordnen. Bereits durchgeführte numerische Untersuchungen zeigen, dass sowohl die Temperatur als auch die H_2O -Konzentration zu vielversprechenden, experimentell zugänglichen Markern für die globale Divergenz zweier chemischer Zeitskalen, der schnellen Hochtemperaturoxidation und der langsamen endothermen Synthesegaserzeugung, gehören.

Die experimentelle Bestimmung der Temperatur in brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen ($\phi \geq 2,5$) stellt eine Herausforderung dar. Zum Einen liegen die erwarteten Maximaltemperaturen ($T_{max}(\phi = 2,5) \approx 2200$ K) selbst über den Maximalwerten eines in der Verbrennungsforschung weit verbreiteten Typ-S Thermoelements ($T_{max}(Typ - S) \approx 2000$ K). Zum anderen

beeinflussen Rußablagerungen am Thermoelement durch Änderung des Emissionskoeffizienten ϵ und des Durchmessers die Temperaturmessungen. Dieser Einfluss wird in Abbildung 7 dargestellt. Aufgetragen ist die nach dem Ansatz von Shaddix [124] strahlungskorrigierte Temperatur einer vom Thermoelement gemessenen Temperatur von $T = 1673 \text{ K}$ über dem Durchmesser des Thermoelements. Die Strahlungskorrektur wird für $\epsilon = 0,2$ (Pt/Pt-Rh) und $\epsilon = 0,9$ (Ruß) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Strahlungskorrektur mit zunehmendem Thermoelementdurchmesser d_T ansteigen. Für $d_T = 0,01 \text{ mm}$ beträgt die Temperaturdifferenz 20 K , welche auf 320 K für $d_T = 0,3 \text{ mm}$ anwächst. Bei dem Einsatz von Thermoelementen in stark rußenden Flammen ändert sich während der Erfassung von axialen Temperaturprofilen sowohl ϵ als auch d_T , was eine präzise Bestimmung der Temperatur erschwert.

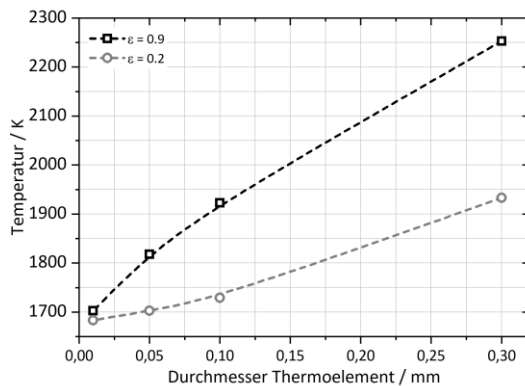


Abbildung 7: Einfluss des Durchmessers eines Typ-S (Pt/Pt-Rh) Thermoelements auf die Strahlungskorrektur bei einer gemessenen Temperatur von $T_T = 1673 \text{ K}$ und zwei Emissionskoeffizienten $\epsilon = 0,2$ (Pt/Pt-Rh) und $\epsilon = 0,9$ (Ruß).

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine berührungslose optische in-situ absorptionspektroskopische Messtechnik für die Ermittlung von Temperaturprofilen in Flammen eingesetzt, welche im nachfolgenden Abschnitt

detailliert erläutert wird. Diese bietet gleichzeitig die Möglichkeit der direkten Bestimmung von H₂O-Konzentrationsprofilen und somit der lokalen Wasser-Überproduktion welche mit dem SAFT Phänomen einhergeht.

2.6 Absorptionsspektroskopie in der Verbrennungsdiagnostik

Der Einsatz von absorptionsspektroskopischen Verfahren in der Verbrennungstechnik ist weit verbreitet, da berührungslose, optische Verfahren Erkenntnisse über physikochemische Vorgänge liefern, ohne die Flamme durch Fremdkörper zu stören oder zu verändern.

In den folgenden Abschnitten werden die zum Verständnis dieser Arbeit wichtigen Grundlagen der Absorptionsspektroskopie (Abschnitt 2.6.1) und Grundlagen der eingesetzten optischen Messtechnik TDLAS (Abschnitt 2.6.2) detailliert erläutert.

2.6.1 Grundlagen der Absorptionsspektroskopie

Dieser Abschnitt widmet sich den Grundlagen der Absorptionsspektroskopie, auf welchen die eingesetzte optische Messtechnik (Abschnitt 2.6.2) beruht, und bezieht sich in Struktur und Inhalt auf die Lehrbücher von Ebert et al. [125] und Demtröder [126].

In der Absorptionsspektroskopie wird die Abschwächung eines emittierten Lichtstrahls durch dessen Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen mittels eines Detektors gemessen und analysiert. Sie ist eine der ältesten Methoden zur berührungslosen Untersuchung von Gasen. [125]

Die Absorptionsspektroskopie basiert auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz, welches die Extinktion der einfallenden Lichtintensität I_0 in einem Medium entlang der Laserstrecke mit der Raumkoordinate l_a wie folgt beschreibt:

$$I(l_a) = I_0 \exp(-\epsilon(\tilde{\nu}) \cdot l_a) \quad 2.22$$

$I(z)$ ist die nach dem Austritt aus dem Medium erfasste Intensität. Der wellenzahlabhängige Extinktionskoeffizient $\epsilon(\tilde{\nu})$ kann in die Absorption $\alpha(\tilde{\nu})$ und Streuung unterteilt werden. In Bezug auf die Absorptionsspektroskopie in Gasen kann der Prozess der Lichtstreuung jedoch vernachlässigt werden [127], womit $\epsilon(\tilde{\nu}) = \alpha(\tilde{\nu})$ gilt.

2.6.1.1 Linienposition

Die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Photonen führt auf Grund der Quantennatur der Energiezustände zu einem diskreten Absorptionsspektrum (Linienpektrum), welches bei definierten Frequenzen ν_{ik} Maxima aufweist. Diese werden durch Übergänge verschiedener, gebundener Energieniveaus erzeugt [126]:

$$h\nu_{ik} = E_k - E_i \quad 2.23$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h und den Energieniveaus E_k und E_i .

Mittels Gleichung 2.24 können die diskreten Frequenzen in diskrete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{ik}$ umgewandelt werden.

$$\tilde{\nu}_{ik} = \frac{1}{\lambda_{ik}} = \frac{\nu_{ik}}{c} \quad 2.24$$

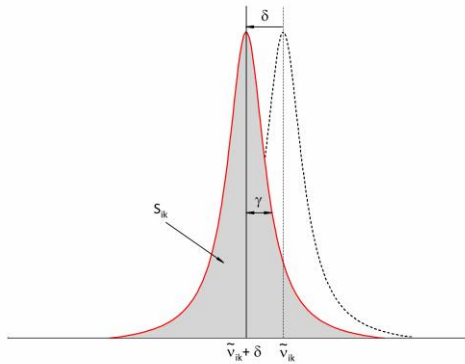


Abbildung 8: Illustration der wichtigsten Einflussgrößen auf die Position und Form eines Absorptionspeaks nach [128].

Abbildung 8 zeigt die wichtigsten Einflussgrößen auf Absorptionslinien bei einer diskreten Wellenzahl $\tilde{\nu}_{ik}$. Die Mechanismen der Linienverbreiterung γ (Abschnitt 2.6.1.2) formen aus einer diskreten Linie einen Absorptionspeak mit der Linienstärke S_{ik} (graue Fläche, Abschnitt 2.6.1.3). Die Druckverschiebung δ führt zu einer Verschiebung der zentralen Wellenlänge und ist gegeben durch:

$$\tilde{\nu}_{ik}^* = \tilde{\nu}_{ik} + \delta(p_{ref})p \quad 2.25$$

mit dem Referenz- p_{ref} und Systemdruck p .

Für weiterführende Informationen über die verwendeten quantenmechanischen Ansätze wird auf folgende Werke verwiesen: [125,126,129–131]

2.6.1.2 Linienverbreiterung und Linienform

Bei der Betrachtung einer isolierten Absorptionslinie wird der lineare Absorptionskoeffizient mittels der wellenzahlunabhängigen Linienstärke und der Formfunktion wiedergegeben:

$$\alpha(\tilde{\nu}_{ik}) = S_{ik} \cdot f(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0, \gamma) \quad 2.26$$

Die Formfunktion wird so gewählt, dass das Integral $\int f(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0, \gamma) d\tilde{\nu} \stackrel{\text{def}}{=} 1$ ergibt.

Im Nachfolgenden sollen drei verschiedene Verbreiterungsmechanismen und deren Einfluss auf die Form des Absorptionsspeaks erläutert werden. Dabei bezieht sich die Linienbreite γ immer auf HWHM („half width at half maximum“).

Natürliche Linienverbreiterung γ_{nat}

Die Heisenberg'sche Unschärferelation besagt, dass der Übergang von einem Energieniveau zum anderen nicht exakt monochromatisch ist. Dies führt zu einer natürlichen Verbreiterung γ_{nat} der Absorptionsmaxima um eine diskrete Wellenzahl $\tilde{\nu}_{ik}$:

$$\gamma_{nat} = \frac{A_{ik}}{\pi} = \frac{1}{\pi \cdot \tau_{ik}} \quad 2.27$$

mit dem Einsteinkoeffizienten für spontane Emission A_{ik} und Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_{ik}

Die Formfunktion, durch welche der Einfluss der natürlichen Linienverbreiterung beschrieben werden kann, ist die Lorentzfunktion:

$$f_L(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{nat}}{\gamma_{nat}^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2} \quad 2.28$$

mit der zentralen Wellenlänge $\tilde{\nu}_0$ des Absorptionsspeaks.

Stoß-/Druckverbreiterung γ_{st}

Die Stoßverbreiterung von Spektrallinien ist auf Änderungen der Wechselwirkung zwischen Photon und Absorber, verursacht durch das umgebende Medium, zurückzuführen. Durch Stöße zweier Moleküle kann ein angeregter Zustand wieder in den niedrigeren Energiezustand fallen, was zu einer Verkürzung der Lebensdauer dieses Zustandes führt. Dies bewirkt eine Verbreiterung des Übergangs γ_{st} . Der Stoßverbreiterungsmechanismus ist von der molekularen Wechselwirkung, den Quantenzuständen von Absorber und Stoßpartner, Temperatur und Druck abhängig. [125]

Ein Beispiel für die Stoßverbreiterung ist die Druckverbreiterung. Die spektrale Linienbreite nimmt linear mit der Teilchenanzahldichte N zu, welche über $pV = Nk_B T$ mit dem Druck verknüpft ist [126]. Für Stöße zwischen zwei gleichen Molekülen spricht man von der Eigendruckverbreiterung. In Gasgemischen ist die Fremddruckverbreiterung (Stöße zwischen zwei ungleichen Molekülen) ebenfalls zu berücksichtigen. Die temperatur- und druckabhängige Stoßverbreiterung lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\gamma_{St} = \left(\gamma_{St,Eigen}^0 \cdot p_{Eigen} + \gamma_{St,Fremd}^0 \right) \cdot \left(1 - p_{Eigen} \right) \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_{Luft}} \quad 2.29$$

mit den Druckverbreiterungskoeffizienten $\gamma_{St,Eigen}^0$ und $\gamma_{St,Fremd}^0$, dem Partialdruck der Komponente p_{Eigen} , der Standard- T_{ref} und Fluidtemperatur T und dem Koeffizienten n_{Luft} des Potenzansatzes der Temperaturabhängigkeit.

Die Formfunktion ist, wie bei der natürlichen Linienverbreiterung, eine Lorentzfunktion und kann mit Gleichung 2.28 durch Ersetzen von γ_{nat} mit γ_{St} berechnet werden.

Doppler Verbreiterung $\gamma_{Doppler}$

Die thermische Bewegung (Brown'sche Bewegung) der Moleküle mit einer Masse m in einem Gas im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T wird durch eine Maxwell-Boltzmann Verteilung beschrieben. Die wahrscheinlichste Gasgeschwindigkeit $u = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$ folgt aus der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion. Auf Grund des Doppler-Effekts kommt es zu einer geschwindigkeitsabhängigen Verschiebung der Spektrallinie. Die daraus resultierende Dopplerverbreiterung γ_D lässt sich folgendermaßen bestimmen:

$$\gamma_D = \frac{\tilde{\nu}_{ik}}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad 2.30$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c und der Boltzmann-Konstante k_B .

Die Formfunktion der Dopplerverbreiterung kann mittels einer gaußförmigen Formfunktion beschrieben werden:

$$f_G(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_{ik}, T) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi \gamma_D^2}} \exp\left(-\frac{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ik})^2 \ln 2}{\gamma_D^2}\right) \quad 2.31$$

Voigt-Profil

Bei Untersuchungen bei mittleren Drücken, ist keiner der oben genannten Verbreiterungsmechanismen dominant, sodass alle zu berücksichtigen sind. Das bedeutet, dass für eine genaue Anpassung eines Absorptionspeaks weder ein reines Lorentz- noch ein reines Gaußprofil geeignet ist. Zur Beschreibung der vorliegenden Peakform wird eine Faltung der Lorentz- und Gaußprofile, das sogenannte Voigt-Profil verwendet [125].

Das Voigt-Profil ist analytisch nicht direkt bestimmbar, kann jedoch abgeschätzt werden. In dieser Arbeit wird der empirische Ausdruck der Gesamtbreite des Voigt-Profiles γ_{Voigt} von Olivero und Longbothum [132] angewandt

$$\gamma_{Voigt} = 0,0535\gamma_L + \sqrt{0,2166\gamma_L^2 + \gamma_G} \quad 2.32$$

auf der Gesamtbreite der Lorentz-Profile, berechnet nach dem Superpositionsprinzip aus γ_{nat} und γ_{St} und der Breite des Gaußprofils $\gamma_G = \gamma_D$.

Die Voigtfunktion wird mittels einer pseudo-Voigt-Funktion (Gleichung 2.33) mit dem Gewichtungsfaktor η ($0 \leq \eta \leq 1$) approximiert.

$$f_V(\tilde{\nu}) = \eta f_L(\tilde{\nu}) + (1 - \eta) f_G(\tilde{\nu}) \quad 2.33$$

2.6.1.3 Linienstärke

Die Linienstärke S_{ik} (Gleichung 2.26) gibt Auskunft über die Stärke eines gegebenen Übergangs. In der Absorptionsspektroskopie werden häufig die druck- oder teilchenanzahldichtenormalisierte Form der Linienstärke angegeben.

In dieser Arbeit wird die teilchenanzahldichtenormalisierte Form der Linienstärke $S_{ik}^N = S_{ik}/N = S(T)$ genutzt. Sie ist gegeben durch Gleichung 2.34 [128]:

$$S(T) = S(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref}) \exp\left(-\frac{c_2 E_0}{T}\right)}{Q(T) \exp\left(-\frac{c_2 E_0}{T_{ref}}\right)} \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{c_2 \tilde{\nu}}{T}\right)\right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{c_2 \tilde{\nu}}{T_{ref}}\right)\right]} \quad 2.34$$

mit der Fluid- T und Referenztemperatur T_{ref} , der Zustandssumme Q und dem unteren Energieniveau E_0 . Die zweite Strahlungskonstante c_2 errechnet sich aus dem Planck'schen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Boltzmann Konstanten k_B : $c_2 \equiv \frac{hc}{k_B}$.

Die HITRAN [133] und HITEMP [134] Datenbanken liefern die spektralen Moleküldaten bei der Referenztemperatur $T_{ref} = 296$ K [134,135]. Weitere Details zur Definition der temperaturabhängigen Spektrallinienintensität $S(T)$ (Gleichung 2.34) sind in [133,135–139] enthalten.

2.6.2 Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)

Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) ist eine optische in-situ integrale (entlang des Laserstrahls) Messtechnik, welche nicht kalibriert werden muss. TDLAS wird zur experimentellen Bestimmung von Spezieskonzentration und Temperatur, auch unter schwierigen Flammenbedingungen, genutzt. Gegebenenfalls auftretende Rußstrahlung hat nur auf das Signal-Rausch-Verhältnis negativen Einfluss, ohne einen systematischen Fehler zu verursachen. In der Literatur wird TDLAS, in Form der direkten Absorptions-(DA) oder Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS), für Temperaturmessungen und Ermittlung von Spezieskonzentrationen an verschiedenen Brennerkonfigurationen eingesetzt. Diese reichen von Laborbrennern [140–

148] über Pilotanlagen [149–151] bis hin zu Brennkammern im industriellen Maßstab [152]. Für die Bestimmung von Temperaturprofilen erweist sich neben der Detektion von H_2O -Molekülen [140,141,143,145–153] auch das CO -Molekül [144] als geeigneter und störungsfreier Marker in Flammenumgebung. In dieser Arbeit wird das Verfahren der direkten Absorption (DA) am H_2O -Molekül angewandt.

Die Geschichte, Grundlagen und unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten von TDLAS in der Verbrennungsdiagnostik werden beispielsweise von Goldenstein et al. [154] und Bolshov et al. [155] detailliert beschrieben.

Abbildung 9 zeigt das TDLAS Messprinzip. Der obere Graph zeigt ein berechnetes H_2O Absorptionsspektrum (schwarze Linie) aufgetragen über der Wellenzahl. Durch Anpassen der Laserdiodentemperatur wird die emittierte Wellenlänge ungefähr auf die Wellenzahl des Absorptionspeaksmaximums des zu untersuchenden Peaks eingestellt und konstant gehalten (Verschiebung der axialen Position des blauen Scanbereichs). Im zweiten Schritt wird der Absorptionspeak, durch Modulation der Dioden Stromstärke in Form eines Sägezahnprofils (bis hin zum MHz-Bereich [156]) und der damit einhergehenden emittierten Ausgangsleistung und -wellenzahl, abgetastet (blaue Fläche). Den resultierenden Signalverlauf zeigt der untere Graph von Abbildung 9. Das gemessene Detektorsignal wird über die Messzeit aufgetragen. Diese ist über die Modulationsfrequenz direkt mit der Stromstärke des Dioden Lasers verknüpft. Die blau gestrichelte Linie stellt das Detektorsignal ohne absorbierendes Gas dar (I_0 , Baseline). Der gemessene Signalverlauf des Laserscans (schwarze Linie) zeigt eine Abweichung von der Baseline an der Position des Absorptionspeaks.

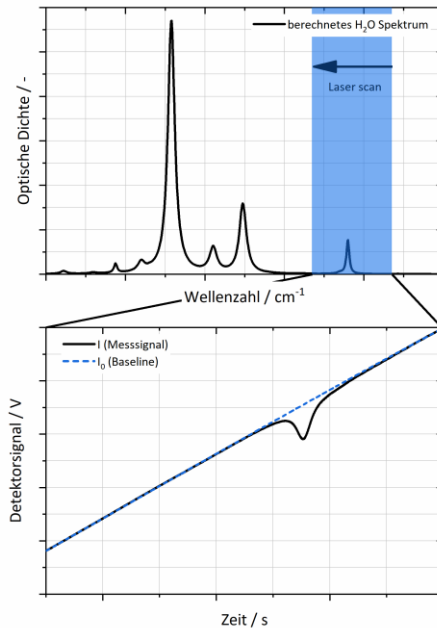


Abbildung 9: TDLAS Messprinzip. Die obere Abbildung illustriert die Selektion des zu scannenden Absorptionspeaks durch Einstellen der Dioden Temperatur. Die untere Abbildung zeigt den resultierenden Signalverlauf durch die Modulation des Diodenstroms.

Die optische Dichte OD oder Extinktion $E_{\tilde{\nu}}$ (Gleichung 2.35), gegeben durch die Umformung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gleichung 2.22), wird zur Bestimmung der Spezieskonzentration verwendet und aus dem negativen Logarithmus des Verhältnisses des Messsignals zur Baseline ermittelt:

$$OD = -\ln\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}\right) = S(T) \cdot f(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0, \gamma) \cdot N \cdot l_a \quad 2.35$$

dabei ist $S(T)$ die Intensität der Spektrallinie, f die Formfunktion des Absorptionspeaks, in Abhängigkeit von der Linienposition $\tilde{\nu}_0$ und -breite γ , die Anzahl der Absorber N und die Absorptionslänge l_a .

Die Ermittlung der Konzentration und der Temperatur aus dem Messsignal wird in den nachfolgenden Abschnitten 2.6.2.1 bis 2.6.2.3 erläutert.

2.6.2.1 Ermittlung der Konzentration

Zur Bestimmung der Spezieskonzentration aus dem Messsignal wird im ersten Schritt die Anzahl der Absorber N durch Verwendung von Gleichung 2.34 folgendermaßen berechnet:

$$N = \frac{1}{S(T)l_a} \int -\ln\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}\right) d\tilde{\nu} = \frac{A_p}{S(T)l_a} \quad 2.36$$

Das Integral der optischen Dichte entspricht der Fläche des experimentell gemessenen Absorptionsspeaks A_p . Zusätzlich zu $S(T)$ ist Kenntnis der Absorptionslänge l_a notwendig, um N bestimmen zu können. In dieser Arbeit wird l_a mittels graphischer Analyse von Bildern der Flammen, aufgenommen mit einer CCD Kamera (siehe Abschnitt 4.6.1), ermittelt.

Die Volumenkonzentration y (Gleichung 2.37) der untersuchten Spezies wurde mittels des idealen Gasgesetzes bestimmt.

$$y = N \cdot \frac{k_b T}{p} \quad 2.37$$

Hierfür ist neben Kenntnis des Fluiddrucks p auch Kenntnis über die Fluidtemperatur T notwendig.

2.6.2.2 Ermittlung der Temperatur

Die Bestimmung der Gastemperatur bei der Untersuchung von brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen ($\phi \geq 2.5$) stellt eine Herausforderung dar. Invasive Messmethoden (Thermoelement) sind auf Grund der hohen Maximaltemperaturen ($T_{\max} \geq 2500 \text{ K}$) und der rußenden Flammen (Änderung der Emissivität und des Durchmessers) zur Bestimmung der Temperatur ungeeignet (siehe Abschnitt 5.2).

Ein Ansatz ist die Ermittlung der Temperatur mittels TDLAS in Form der zwei-Linien-Thermometrie anhand des H_2O -Moleküls. Jeder einzelne Zustandsübergang des H_2O -Moleküls hat eine individuelle Temperaturabhängigkeit.

Diese wird genutzt, um aus dem Verhältnis R_S der optischen Dichten (Gleichung 2.38) von zwei Spektrallinien die Temperatur zu ermitteln.

$$R_S = \frac{A_{p1}}{A_{p2}} = \frac{S_1(T)}{S_2(T)} \quad 2.38$$

$$= \frac{S_1(T_0)}{S_2(T_0)} \exp \left[-c_2(E_{1,0} - E_{2,0}) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

Da die Messungen der Absorptionspeaks an derselben Position in der Flamme durchgeführt werden, gleichen sich in beiden Fällen N und l_a . Dies ermöglicht die Temperaturbestimmung (Gleichung 2.39) aus dem Verhältnis der Linienstärken, das den experimentell ermittelten Flächenverhältnissen der Absorptionspeaks entspricht.

$$T = \frac{c_2(E_{1,0} - E_{2,0})}{\frac{c_2}{T_0}(E_{1,0} - E_{2,0}) + \ln(R_S) + \ln\left(\frac{S_1(T_0)}{S_2(T_0)}\right)} \quad 2.39$$

Abbildung 10 illustriert das Verfahren der Zwei-Linien-Thermometrie für ein geeignetes Hochtemperatur-Linienpaar (800 K bis 2500 K). In der linken Abbildung ist die optische Dichte eines berechneten H_2O Spektrums über der Wellenzahl aufgetragen und die Flächen der ausgewählten Absorptionspeaks A_{p1} und A_{p2} sind rot und blau markiert. Die rechte Abbildung zeigt den Verlauf der Linienstärken $S_1(T)$ (rot gestrichelt) und $S_2(T)$ (blau gepunktet) als Funktion der Temperatur (linke Y-Achse), sowie das Verhältnis der Linienstärken $R_S(T)$ (rechte Y-Achse). Als Verhältnis der unterschiedlichen temperaturabhängigen Linienstärken ergibt sich der Verlauf von $R_S(T)$ über den gezeigten Temperaturbereich.

Am Beispiel von $S_1(T)$ ist zu erkennen, dass die Linienstärke kein monotonen Verhalten über der Temperatur aufweist, da einem Wert von $S_1(T) \approx 1,25 \cdot 10^{-22}$ zwei Temperaturen ($T_1 \approx 1000 \text{ K}$ und $T_2 \approx 1750 \text{ K}$) zugeordnet werden können. $S_2(T)$ zeigt ein ähnliches Verhalten. $R_S(T)$ ist den gesamten Temperaturbereich streng monoton fallend, so dass jedem Wert von $R_S(T)$ genau eine Temperatur zugeordnet werden kann.

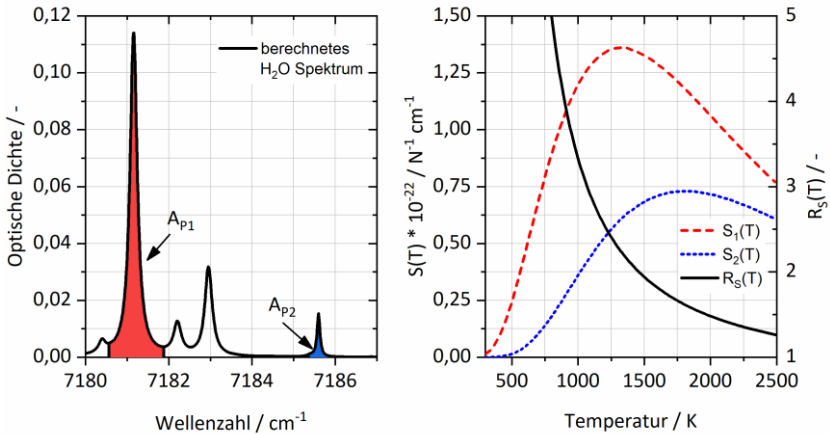


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Zwei-Linien-Thermometrie. Der linke Graph zeigt ein berechnetes H₂O-Spektrum inklusive der Auswahl von zwei farblich markierten Absorptionspeaks. Der rechte Graph veranschaulicht die Temperaturabhängigkeit der Linienstärken der gewählten Peaks (linke Y-Achse), sowie das Verhältnis der beiden Linienstärken $R_S(T)$ (rechte Y-Achse).

Der Anwendung der Zwei-Linien-Thermometrie geht ein sorgfältiger Auswahlprozess geeigneter Linienpaare voraus. Ein Maß für die Eignung von Linienpaaren ist die relative Sensitivität [141] von $R_S(T)$:

$$\frac{\frac{dR_S}{R_S}}{\frac{dT}{T}} = \frac{hc}{k_B} \frac{|E_{1,0} - E_{2,0}|}{T} \quad 2.40$$

Gleichung 2.40 zeigt, dass die Sensitivität nur von den tiefer gelegenen Energieniveaus $E_{x,0}$ der untersuchten Absorptionslinien abhängig ist. Für einen Wert von $\frac{dR_S}{R_S} / \frac{dT}{T} = 1$ ergibt sich bei einer Unsicherheit von 1% im gemessenen Verhältnis der optischen Dichten R_S eine Unsicherheit von 1% in der ermittelten Temperatur.

2.6.2.3 Boltzmann-Plot Analyse

Bei der Untersuchung multipler Absorptionslinien ermöglicht die Boltzmann-Plot Analyse die direkte Bestimmung der Temperatur und Spezieskonzentration unter Einbeziehung aller verwendeten Absorptionslinien, was gegenüber der Zwei-Linien-Thermometrie zu einer erhöhten Messgenauigkeit führt.

Hierfür wird die optische Dichte (Gleichung 2.35) über den Wellenzahlbereich der Absorptionslinie integriert und in die temperaturabhängige Linienstärke (Gleichung 2.34) eingesetzt. Es ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$S(T) = \ln \left(\frac{A_P}{S_{ref}} \exp \left(-\frac{c_2 E_0}{T_{ref}} \right) \cdot \left(1 - \exp \left(-\frac{c_2 \tilde{\nu}}{T_{ref}} \right) \right) \right) \quad 2.41$$

Durch Einsetzen des Flächeninhalts der Absorptionslinie $A_P = S(T) \cdot N \cdot l_a$ ergibt sich:

$$S(T) = -\frac{c_2 E_0}{T} + \ln \left(\frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} N l_a \right) + \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{c_2 \tilde{\nu}}{T} \right) \right) \quad 2.42$$

Die stimulierte Emission ($\ln(1 - \exp(-c_2 \tilde{\nu}/T))$) ist für die Übergänge des H₂O-Moleküls im untersuchten Temperaturbereich null, was in Kombination der Gleichungen 2.41 und 2.42 zu folgendem Ausdruck führt:

$$\ln \left(\frac{A_P}{S_{ref}} \exp \left(-\frac{c_2 E_0}{T_{ref}} \right) \right) = -\frac{c_2 E_0}{T} + \ln \left(\frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} N l_a \right) \quad 2.43$$

Für das Erstellen des Boltzmann-Plots wird der integrierte Flächenterm [157] (Gleichung 2.41) über E_0 aufgetragen. Ein Beispiel zeigt Abbildung 11 für die sieben in dieser Arbeit verwendeten Absorptionslinien (Symbole).

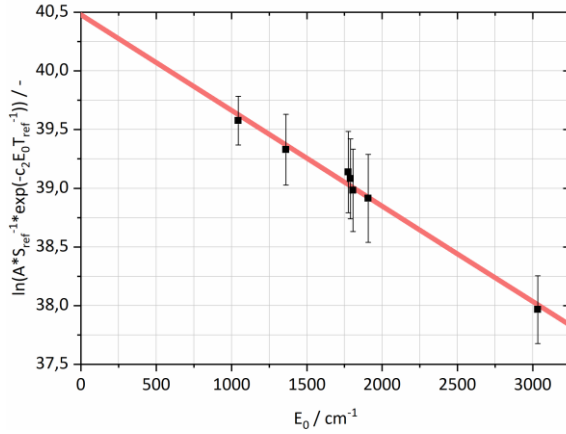


Abbildung 11: Boltzmann-Plot Analyse. Der integrierte Flächenterm [157] ist über dem unteren Energieniveau geeigneter Spektrallinien (Symbole) aufgetragen und linear angepasst (Linie).

Mittels einer linearen Regression (Gleichungen 2.44 und 2.45) kann aus den gegebenen Größen die Temperatur und Anzahl der Absorber (Gleichungen 2.45, 2.46 und 2.47) und mit Gleichung 2.37 die Spezieskonzentration berechnet werden.

$$y = a_1 x + a_0, \text{ mit } x = E_0, \quad 2.44$$

$$y = \ln \left(\frac{A_p}{S_{ref}} \exp \left(-\frac{c_2 E_0}{T_{ref}} \right) \right)$$

$$a_1 = -\frac{c_2}{T}, a_0 = \ln \left(\frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} N l_a \right) \quad 2.45$$

$$T = -\frac{c_2}{a_1} \quad 2.46$$

$$N = \frac{\exp(a_0)}{l_a} \left(\frac{Q(T)}{Q(T_{ref})} \right) \quad 2.47$$

Wie für die Zwei-Linien-Thermometrie sind im Vorfeld für den Boltzmann-Plot geeignete Absorptionslinien zu identifizieren. Diese sollten über einen großen Bereich von unteren Energieniveaus verteilt sein, um Unsicherheiten durch die lineare Regression zu minimieren. Der Auswahlprozess für die in dieser Arbeit verwendeten Absorptionslinien ist in Abschnitt 3.3.1 detailliert beschrieben.

2.6.2.4 Einfluss von Druck und Temperatur auf das H₂O-Spektrum

In dieser Arbeit werden alle absorptionsspektroskopischen Untersuchungen am Wassermolekül durchgeführt. Der Einfluss von Druck und Temperatur, in dem für diese Arbeit relevanten Bereich, zeigt Abbildung 12. Dafür werden theoretisch berechnete Spektren für einen der verwendeten Absorptionspeaks bei $\tilde{\nu}_o = 7447,48 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abschnitt 3.3.1) bei konstanter H₂O-Konzentration von 25 Vol.-% analysiert.

Die optische Dichte ist in den vier Graphen über der Wellenzahl aufgetragen. In den beiden oberen und unteren Graphen wird der Druck von $p = 1 \text{ bar}_a$ auf $p = 5 \text{ bar}_a$ bei konstanten Temperaturen von jeweils $T = 300 \text{ K}$ und $T = 1900 \text{ K}$ erhöht. Es ist zu beachten, dass die Y-Achse der einzelnen Graphen variiert. Im oberen linken Graph ist der Absorptionspeak bei $p = 1 \text{ bar}_a$ und $T = 300 \text{ K}$ gezeigt. Im Maximum erreicht $OD_{Max} = 0,0037$ und die Peakbreite $\gamma_V = 0,25 \text{ cm}^{-1}$. Bei einer Erhöhung des Druckes ($p = 5 \text{ bar}_a$) bei konstanter Temperatur (oben rechts) verringert sich OD_{Max} um den Faktor 5, während sich die Breite auf $\gamma_V = 0,75 \text{ cm}^{-1}$ erhöht.

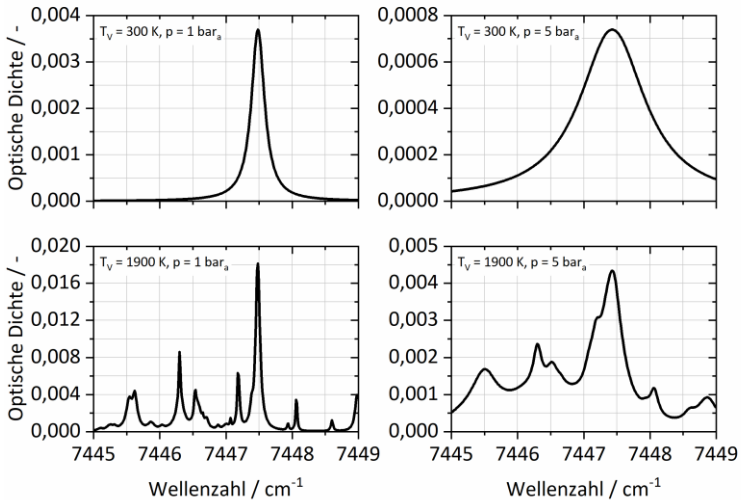


Abbildung 12: Einfluss von Temperatur und Druck auf Spektraldaten am Beispiel der H₂O-Absorptionslinie bei 7447,48 cm⁻¹. Für Temperaturen von 300 K (obere Graphen) und 1900 K (untere Graphen) wurde der Druck zwischen 1 bar_a (links) und 5 bar_a (rechts) variiert.

Bei einem Anstieg der Temperatur anstelle des Drucks (unten links) erhöht sich OD_{Max} um etwa einen Faktor 5 und die Breite sinkt auf $\gamma_V = 0,05 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich sind bei erhöhter Temperatur weitere Absorptionslinien zu berücksichtigen. Bei einer Kombination von hohen Temperaturen und Drücken (unten rechts) eliminieren sich die gegenläufigen Temperatur- und Druckeffekte der optischen Dichte und Peakbreite. Sowohl OD_{Max} , als auch γ_V bleiben nahezu unverändert (verglichen mit $T = 300 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}_a$). Die durch die höheren Temperaturen aktiven Absorptionslinien führen zu Überlagerungen, sodass kein isolierter Peak vorhanden ist.

Zur Minimierung der Unsicherheiten bei der Auswertung der Messsignale wird der Einfluss von Temperatur und Druck auf das Absorptionsspektrum bei der Entwicklung eines Auswerteprogramms (Abschnitt 3.3.4) berücksichtigt.

2.7 Ex-situ Diagnostik mittels invasiver Probenentnahme

Neben optischer in-situ sind invasive ex-situ Messmethoden in der Verbrennungsdiagnostik zur experimentellen Bestimmung von Flammencharakteristika weit verbreitet, da das Entnehmen von Gasprobe aus Flammen die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung multipler Komponenten bietet. Besonders bei der Untersuchung von 1D laminaren Flammen, auch speziell in brennstoffreichen Flammen, ist der Einsatz invasiver Messtechniken wie Gaschromatographen (GC) und Massenspektrometern (MS) ein viel genutzter Ansatz. Einen Überblick über den Fortschritt und die Herausforderungen beim Einsatz von invasiver Messtechnik zur Ermittlung von Flammencharakteristika liefert der Review-Artikel von Egolfopoulos et al. [72]. Im Nachfolgenden werden ausgewählte Arbeiten, welche sich mit der Untersuchung brennstoffreicher laminarer 1D Vormischflammen in Kombination mit GC und GC/MS Messungen beschäftigen, vorgestellt. Die Art und Anzahl der in diesen Arbeiten untersuchten Komponenten hängt von den verbauten Säulen und Detektoren des Systems ab. Für weiterführende Informationen bezüglich der Grundlagen der Gaschromatographie und Massenspektrometrie wird auf die Lehrbücher von K. Dettmer-Wilde et al. [158] und O.D. Sparkman [159] verwiesen.

Li et al. [18] untersuchten CH_4/O_2 -Flammen an einem McKenna Brenner für Äquivalenzverhältnisse von $3,08 \leq \phi \leq 3,64$ mit dem Ziel der Ermittlung von Temperatur- und Spezieskonzentrationsprofilen. Die eingesetzten invasiven Messtechniken sind Thermoelemente zur Temperaturbestimmung und ein Massenspektrometer zur Ermittlung der Edukte, Hauptprodukte der Verbrennung und höherer Kohlenwasserstoffe (KWS). Zur Probenentnahme wurde eine Quarzsonde mit einem Öffnungsdurchmesser von 0,5 mm eingesetzt.

Xu et al. [19] nutzten einen GC in Kombination mit einer Edelstahlsonde mit einem Öffnungsdurchmesser von 2,1 mm für die Untersuchung von $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Luft}$ -Flammen ($2,34 \leq \phi \leq 2,94$) an einem McKenna Brenner. Es werden

Konzentrationsprofile der Edukte, Hauptprodukte und KWS gezeigt. Zur weiteren Charakterisierung der Flamme kamen optische Messtechnik (Rußvolumenbruch) und Thermoelemente zum Einsatz.

Melton et al. [80] untersuchten die Bildung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Ruß in $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flammen ($2,0 \leq \phi \leq 2,4$) an einem McKenna Brenner. Neben den PAK wurden auch die Hauptprodukte und KWS mittels GC/MS bestimmt. Die Probenentnahme erfolgte mittels einer Quarzsonde mit Öffnungsdurchmesser von 0,1 mm.

Frenzel [79] verwendete eine Quarzsonde (Öffnungsdurchmesser von 1 mm), um unter anderem die Hauptprodukte der Verbrennung und KWS mittels GC in $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flammen bei Äquivalenzverhältnissen von $2,07 \leq \phi \leq 2,37$ an einem McKenna Brenner zu bestimmen. Weitere eingesetzte invasive Messtechniken zur Charakterisierung der Flammen waren das SMPS zur Bestimmung von Rußvolumenbrüchen und Thermoelementmessungen.

Dyakov et al. [160,161] untersuchten vorgemischte adiabate laminare 1D CH_4/Luft und $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Luft}$ Flammen ($0,7 \leq \phi \leq 1,5$), die an einem Heat-Flux-Brenner stabilisiert wurden. Zur Probenentnahme wurden mehrere Quarzsonden (4 mm Innendurchmesser) mit Öffnungsdurchmessern von 0,9 mm bis 1,2 mm eingesetzt. Der Fokus der Untersuchungen lag in der Ermittlung von Konzentrationsprofilen der Permanentgase O_2 , CO_2 , CO und NO .

2.7.1 Einfluss der Sonde auf die Flammenstruktur

Eine zentrale Rolle bei der Ermittlung von Spezieskonzentrationen aus Flammen spielt die Wahl einer geeigneten Sonde zur Probenentnahme. Für GC/MS-Messungen werden hauptsächlich zwei Arten von Sonden eingesetzt.

Die erste Variante sind Sonden, welche für die Molekularstrahl-Massenspektrometrie (MBMS – „molecular beam mass spectrometry“) entwickelt wurden [162–165]. Eine detaillierte Übersicht über die Funktion

und den Einsatz von MBMS in der Verbrennungsforschung gibt die Arbeit von Biordi [166]. Bei dieser Methode wird eine mehrstufige Probenentnahme genutzt, um einen Molekularstrahl zu erzeugen. Die Gasprobe wird mittels einer konischen Quarzsonde, mit typischen Öffnungsdurchmessern im Bereich von 100 μm , aus der Flamme entnommen. In der ersten Stufe wird durch eine Vakuumpumpe ein Druck von 10^{-3} bis 10^{-6} mbar eingestellt. Auf Grund der Druckdifferenz zwischen Flamme und erster Stufe erfolgt das Quenchen der Gasprobe mittels Überschallexpansion. Über einen weiteren Konus gelangt die Probe dann in die zweite Kammer, welche einen Druck von 10^{-6} bis 10^{-7} mbar aufweist. [167] Der Einsatz des zweiten Konusses ermöglicht die Selektion des zentralen Molekularstrahls aus der Sonde für die Analyse. Dieser Ansatz der Probenentnahme ermöglicht neben der Ermittlung von Hauptkomponenten auch die Bestimmung von instabilen Spezies und Radikalen.

Die zweite Variante, die in dieser Arbeit eingesetzt wird, sind einstufige Mikrosonden. Im Gegensatz zu MBMS erfolgt das Abkühlen der Probe durch indirekte Wärmeabgabe (aktiv temperierte Sonde). Da in diesem Fall die Abkühlraten geringer sind, ist bei dieser Messtechnik die Ermittlung von Radikalen nicht möglich. Die Geometrien (Öffnungs- und Innendurchmesser) der in der Literatur eingesetzten Sonden unterscheiden sich stark. Diese reichen von sub-Millimeter Bereich [18,80] bis hin zu mehreren Millimetern [19,160,161].

In der Literatur wurde der Einfluss der Sonde auf die Charakteristika der Flamme wie das Strömungsfeld [168–170], die Flammentemperatur in unmittelbarer Umgebung der Sonde [163,170–174] und ermittelte Konzentrationsprofile [163–165,172,175–186] detailliert untersucht. Des Weiteren wurden Ansätze zur Minimierung des Einflusses auf die Messergebnisse ermittelt. Im Nachfolgenden soll auf die Ergebnisse ausgewählter Arbeiten genauer eingegangen werden.

Der Einfluss der Sonde auf die Temperatur wurde von Struckmeier et al. [163], Skovorodko et al [172], Korobeinichev et al. [173] und Biordi et al. [174] mittels Thermoelementmessungen untersucht. Hierfür wurden Profile

der ungestörten Flamme mit Temperaturmessungen unmittelbar unter der Sondenspitze verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Sonde in der Flammenfront am größten ist. Hier werden Temperaturdifferenzen von 200 K [163] bis zu 600 K [172] beobachtet. In der Ausbrandzone sinkt die Differenz auf 100 K [163] bis 350 K [172]. Hartlieb et al. [171] nutzen NO- und OH-LIF zur berührungslosen Temperaturermittlung mit dem Ergebnis einer maximalen Differenz von 500 K in der Flammenfront. Numerische Untersuchungen von Gururanjan et al. [170] zeigten ebenfalls einen Temperaturabfall von mehreren 100 K durch das Einführen der Sonde in die Flamme. Einflussfaktoren für den Temperaturabfall sind, dass die Sonde selbst als eine Wärmesenke fungiert und zusätzlich das Strömungsprofil im direkten Umfeld beeinflusst. Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Entnahme von Gasproben lediglich der Einfluss der Sonde auf den Bereich stromauf der Sondenspitze von Bedeutung ist.

Auch der Einfluss auf Konzentrationsprofile, welche mittels invasiver Probenentnahme ermittelt wurden, wurde ausgiebig untersucht. Struckmeier et al. [163] konnten eine Verschiebung des Konzentrationsprofils, von bis zu 3 mm, in Abhängigkeit des Öffnungsdurchmessers und Winkels des Konus beobachten. Gersaimov et al. [164], Korobeinichev et al. [186], Skovorodko et al. [172,175], McEnally et al. [177] und Frassoldati et al. [181] stellten bei dem Vergleich von experimentellen und numerischen Ergebnissen ebenfalls eine Verschiebung des Profils von 0,1 mm [186] bis hin zu 6 mm [177] fest. Yi et al. [182] und Gersen et al. [180] verglichen Ergebnisse invasiver Probenentnahme mit absorptionsspektroskopischen Untersuchungen. Auch hier wurde eine Verschiebung von fünf Öffnungsdurchmessern der Sonde [182] bzw. 1,3 mm [180] festgestellt. Der Einfluss von Sonden auf das Konzentrationsprofil ist eng verknüpft mit der Änderung des Temperaturprofils. Zusätzlich dazu ist jedoch das Quenchen von Radikalen (Rekombinationsreaktionen) an der Sondenwand zu berücksichtigen [171,183]. Eine auftretende Verschiebung des Konzentrationsprofils kann auf eine zu geringe Abkühlrate der entnommenen Gasprobe im Inneren der Sonde zurückgeführt werden. Fortlaufende Reaktionen verändern die Gaszusammensetzung, was

besonders die Zusammensetzung im Bereich der Flammenfront (steile Gradienten) beeinflusst. Dies zeigen die Untersuchungen von Skovorodko et al. [172] und Struckmeier et al. [163]. Die steilen Gradienten der Flammenfront können mittels invasiver Probenentnahme nicht exakt aufgelöst werden und die Messergebnisse zeigen eine verbreiterte Flammenfront.

Diese Ergebnisse, die an einer Vielzahl von Flammen und Sonden durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die ideale Sonde zur invasiven Probenentnahme aus Flammen zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht entwickelt wurde [72]. Dies ist bei der Interpretation der Messergebnisse zu berücksichtigen. Trotz der hier genannten Einflüsse können mittels invasiver Messtechnik ermittelte absolute Konzentrationsprofile sehr genau sein, wenn die durch die Sonde verursachten Effekte minimiert werden. Hier ist besonders der Öffnungswinkel der Sondenspitze zu erwähnen, welcher ausreichend klein ($< 65^\circ$) sein sollte. Der Öffnungsdurchmesser der Sonde hingegen spielt nur eine untergeordnete Rolle [163].

3 Voruntersuchungen

In diesem Kapitel werden die Voruntersuchungen bezüglich der in dieser Arbeit untersuchten brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen detailliert beschrieben. Dies beinhaltet die Auswahl geeigneter Reaktionsmechanismen, welche für einen Vergleich experimenteller und numerischer Ergebnisse und zur Auslegung der entwickelten Druckanlage eingesetzt wurden (Abschnitt 3.1). Zusätzlich wurde ein neuartiger Heat-Flux-Brenner (Abschnitt 3.2) zur experimentellen Ermittlung der laminaren Flammgeschwindigkeiten und zur Durchführung der atmosphärischen Versuchsreihen (Kapitel 5) entwickelt. Bezüglich der eingesetzten Messtechnik werden die Entwicklung des TDLAS-Systems (Abschnitt 3.3) und die Bestimmung einer geeigneten Sonden­geometrie (Abschnitt 3.4) für den Einsatz der invasiven GC/MS Messungen beschrieben.

3.1 Auswahl geeigneter Reaktionsmechanismen

Zur detaillierten Analyse der experimentellen Daten wurden die Messwerte mit gängigen Reaktionsmechanismen verglichen. Die numerische Betrachtung der untersuchten Flammen erfolgte mit Chemkin Pro 19.0 der Firma ANSYS, Inc. in Kombination mit dem PREMIX Code [187] für frei brennende adiabate vorgemischte Flammen. Die verwendete Reaktorlänge von 10 cm wurde mit 300 Gitterpunkten aufgelöst. Für die Modellierung der frei brennenden Flammen wurden Multikomponenten- und Thermodiffusion (Soret Effekt) berücksichtigt.

Fünf unterschiedliche Reaktionsmechanismen wurden näher betrachtet. Die Mechanismen unterscheiden sich sowohl in der Anzahl der berücksichtigten Komponenten und Reaktionen als auch in der maximal berücksichtigten Kettenlänge einzelner Kohlenwasserstoff-Moleküle. In den untersuchten

brennstoffreichen Oxy-Fuel Flammen spielen besonders die Reaktionen langkettiger Kohlenwasserstoffe eine wichtige Rolle bei der Ermittlung der physikalisch-chemischen Flammeneigenschaften [23,188]. Im Nachfolgenden werden die ausgewählten Reaktionsmechanismen näher betrachtet:

Der GRI3.0-Mechanismus wurde von Smith et al. [120] mit dem Ziel der Modellierung von über- bis nahstöchiometrischen Erdgas/Luft Flammen inklusive der Bildung von NO entwickelt. Zur Berechnung der Flammen werden 53 Spezies in Kombination mit 325 Reaktionen verwendet. Dieser weit verbreitete und vielfach genutzte Mechanismus diente in dieser Arbeit als Standard/Referenz.

Wang et al. [189] entwickelten den USC II Mechanismus mit dem Ziel ein Modell für Hochtemperatur Verbrennungsprozesse von $H_2/CO/C_1-C_4$ Komponenten bereitzustellen. Die Basis bildet der GRI3.0, welcher um ein optimiertes kinetisches Modell der H_2/CO -Verbrennung [190] und Modelle der C_2 - [191], C_3 - [192] und C_4 -Chemie [193] erweitert wurde. Es werden 111 Spezies und 784 Reaktionen berücksichtigt.

Der von Appel et al. [194] publizierte ABF-Mechanismus wurde speziell für das Modellieren der Rußbildung in laminar vorgemischten C_2H_x -Flammen entwickelt. Der ABF kombiniert neben den Gasphasenreaktionen (inklusive Aromaten) auch die Koagulation und Aggregation von Rußpartikeln. Die Basis dieses Mechanismus bildet der von Wang et al. [191] entwickelte C_2 -Mechanismus. Der ABF berücksichtigt 101 Spezies und 544 Reaktionen.

Blanquart et al. [47,48,195,196] entwickelten den CalTech2.3 mit dem Ziel der Modellierung der Bildung von PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) unter Berücksichtigung aller Hauptbildungspfade. Wie beim USC II bildet der GRI3.0 die Basis des CalTech2.3. Die Erweiterung stellt die Einbeziehung von Rußvorläufern (C_2H_2 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_4H_6 , C_6H_6 und PAK) dar, welche alle anhand experimenteller Daten validiert wurden. Es werden 174 Spezies und 1896 Reaktionen berücksichtigt.

Der DLR-Mechanismus wurde von Slavinskaya et al. [14,197] ebenfalls mit dem Ziel der Vorhersagen zur Bildung von PAK entwickelt. Der Mechanismus

basiert auf dem erweiterten Leeds-Mechanismus [198,199] für die Oxidation von Methan. Der DLR-Mechanismus berücksichtigt 93 Spezies und 729 Reaktionen.

Tabelle 1: Einteilung der untersuchten Mechanismen.

Mechanismus	Maximale Kettenlänge	Spezies	Reaktionen	Referenzen
GRI3.0	C3	53	325	[120]
USC II	C7	111	784	[189]
ABF	C16	101	544	[194]
CalTech2.3	C16	174	1896	[47,48,195,196]
DLR	C20	93	729	[14,197]

In Tabelle 1 sind die näher betrachteten Mechanismen, inklusive der maximalen Kettenlänge der berücksichtigten Kohlenwasserstoff-Moleküle und der Anzahl von verwendeten Spezies und Reaktionen, aufgeführt.

Abbildung 13 zeigt die berechneten Konzentrationsverläufe der Hauptprodukte der Verbrennung über der Ortskoordinate einer vorgemischten CH_4/O_2 -Flamme ($\phi = 2,9$, $T_v = 573 \text{ K}$ und $p = 5 \text{ bar}_a$) aller fünf Mechanismen. Die Konzentrationsprofile wurden dabei so verschoben, dass für alle Mechanismen die Wendepunkte im Temperaturanstieg der Ortskoordinate 0 mm entspricht.

Während die Gradienten der Flammenfront von allen Mechanismen nahezu identisch beschrieben werden, unterscheiden sich die Konzentrationsverläufe der Hauptspezies in der Reformierzone (Ortskoordinate $> 0 \text{ mm}$) erheblich für die einzelnen Mechanismen. Bei einer Ortskoordinate von 6 mm liegen die maximalen relativen Abweichungen in der Spezieskonzentration bei etwa 13%, 37% und 18% für H_2 , H_2O und CO .

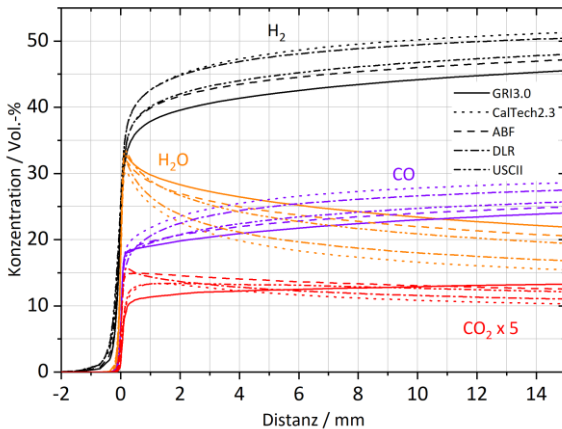


Abbildung 13: Vergleich der Konzentrationsprofile von H_2 , H_2O und CO für fünf Mechanismen für $\phi = 2,9$, $T_V = 573\text{ K}$ und $p = 5\text{ bar}_a$.

Der GRI3.0 und der CalTech2.3 stellen jeweils die obere bzw. untere Grenze des berechneten Konzentrationsbereichs dar. Eine Ausnahme bildet der Verlauf der CO_2 -Konzentration in der Flammenfront, hier sind es der GRI3.0 und der DLR, die die Grenzwerte darstellen. Der DLR-Mechanismus ordnet sich für die gezeigten Konzentrationsprofile nahe den Werten des CalTech2.3 ein. Der USCII und ABF berechnen ähnliche Werte, die sich an den Werten des GRI3.0 anlehnen. Für die Einordnung der experimentellen Daten werden in dieser Arbeit der GRI3.0 und CalTech2.3 verwendet, da beide Mechanismen die maxi- bzw. minimalen berechneten Konzentrationsverläufe der untersuchten Spezies wiedergeben.

3.2 Ermittlung der laminaren Flammengeschwindigkeit mittels der Heat-Flux-Methode

Für die experimentelle Ermittlung von laminaren Flammengeschwindigkeiten wurde in dieser Arbeit die in Abschnitt 2.4 beschriebene Heat-Flux-Methode eingesetzt. Der Vorteil beim Einsatz eines solchen Brenners liegt in dem zugrundeliegenden Verfahren, welches die Untersuchung von adiabaten eindimensionalen Flammen ermöglicht [82,88,200] und somit einen direkten Vergleich mit numerisch simulierten freibrennenden Flammen zulässt. Die Entwicklung eines neuartigen Brennerkopfes, der sich von der gängigen Bauweise [82,86,88,89,200,201] in Form von Brennerplattendurchmesser und Konzept der thermischen Abkopplung der Brennerplatte unterscheidet, wird in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Die Validierung des neuartigen HFB anhand einer CH₄/Luft Flamme und die Ermittlung der laminaren Flammengeschwindigkeiten der brennstoffreichen POX-Flammen erfolgt in Abschnitt 3.2.2.

3.2.1 Entwicklung eines neuartigen Heat-Flux-Brenners für Oxy-Fuel Flammen

Für das Konzept und Design eines neuartigen Heat-Flux-Brenners (Abbildung 14) lag der Fokus auf der Optimierung der Temperaturrandbedingung des Brennerkopfes (Abbildung 15). Dies beinhaltete die Bestimmung der radialen Temperaturverteilung der Brennerplatte, die thermische Entkopplung des Brennerkopfes vom Plenum, den Einsatz verschiedener Brennerplatten und die Nutzung von optischer und invasiver Messtechnik zur Ermittlung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen am Brenner. Die thermische Entkopplung spielte für die Untersuchung von Oxy-Fuel Flammen eine besondere Rolle, da auf Grund der erhöhten Konzentration an strahlungsaktiven Molekülen die zur Kompensation benötigte Wärmezufuhr über die

Brennerplatte, gegenüber Flammen mit Luft als Oxidator, erhöht ist
 $(T_{BP,Oxy-Fuel} > T_{BP,Luft})$.

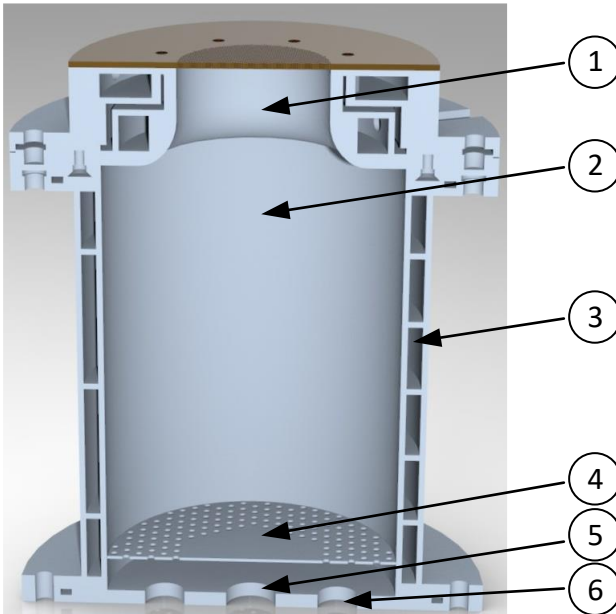


Abbildung 14: Schnittmodell des entwickelten Heat-Flux-Brenners. 1 Brennerkopf, 2 Plenum, 3 Temperiermantel des Plenums, 4 Prallplatte, 5 Gaszufuhr, 6 Druchführung ins Plenum.

Der Standard bei der Ermittlung der Temperaturverteilung in der Brennerplatte ist der Einsatz von radial verteilten Thermoelementen, die in einzelnen Bohrungen fixiert werden. Der Nachteil hierbei ist, dass durch den Verschluss einzelner Bohrungen das Strömungsfeld an den Stellen der Temperaturmessungen gestört wird. Eine Möglichkeit dies zu umgehen, ist der Einsatz einer Wärmebildkamera. Oberhalb der Brennerplatte kann diese auf Grund der Flammenstrahlung nicht eingesetzt werden. Um die Möglich-

keit der Positionierung der Kamera im Inneren des Plenums auf der Prallplatte zu realisieren, wurde der Durchmesser des Plenums von $d_{Pl,alt} = 90 \text{ mm}$ auf $d_{Pl,neu} = 100 \text{ mm}$ erweitert.

Abbildung 15 zeigt eine Schnittzeichnung des Brennerkopfes. Dieser setzte sich aus Brennerplatte, oberem Temperiermantel und Düse zusammen. Die drei Module wurden mittels Schraubverbindungen miteinander verbunden.

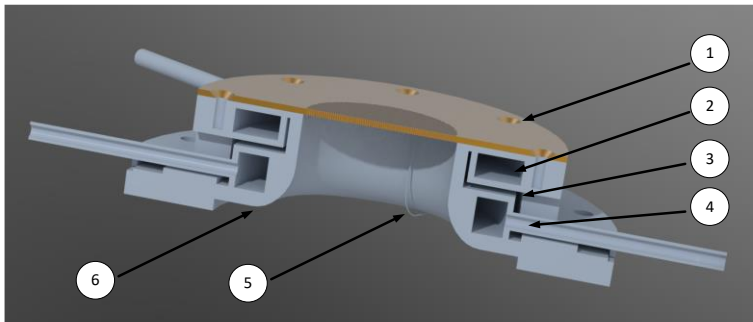


Abbildung 15: Schnittmodell des neuen Brennerkopfes des Heat-Flux-Brenners. 1 Brennerplatte aus Messing, 2 Temperierkreislauf der Brennerplatte, 3 Luftspalt zur thermischen Entkopplung, 4 Temperierkreislauf der Düse, 5 Thermoelement, 6 Düse

Wie bei der gängigen Bauweise der HFB bestand die Brennerplatte des neuartigen Konzeptes aus Messing. Der Durchmesser des perforierten Bereiches der Brennerplatte wurde von $d_{Br,alt} = 30 \text{ mm}$ auf $d_{Br,neu} = 50 \text{ mm}$ erhöht. In Bezug auf die TDLAS Messungen ergab diese Änderung eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses (signal to noise ratio – SNR) auf Grund der verlängerten Absorptionslänge. Die Brennerplatte wurde mittels Schraubverbindungen an dem oberen Temperiermantel befestigt. Dies ermöglicht einen einfachen Wechsel der Brennerplatte (bspw. anderes Material oder Lochmuster) für zukünftige Versuche.

Der obere Temperiermantel diente der Temperaturkonditionierung der Brennerplatte auf Temperaturen über der Frischgastemperatur ($\Delta T > 60 \text{ K}$). Anders als bei der gängigen Bauweise saß der Temperiermantel nicht am äußeren Rand der Brennerplatte, sondern befand sich unterhalb dieser, was zu einer vergrößerten Übertragungsfläche führte. Auf Grund der Erhöhung des Plattendurchmessers wurde dieser Einfluss auf den Temperaturgradienten der Brennerplatte für Temperaturen am Rand der Brennerplatte von $T_{\text{Br},1} = 373 \text{ K}$ und $T_{\text{Br},2} = 403 \text{ K}$ experimentell ermittelt. Für den ersten Fall betrug der maximale Temperaturgradient für beide Brennerplatten 1 K/cm . Für eine Plattentemperatur von 403 K stieg der Gradient beider Brennerplatten zu $1,7 \text{ K/cm}$ im Falle des alten Brenners bzw. $1,6 \text{ K/cm}$ für den Neuen. Diese Untersuchungen zeigten, dass die Einflüsse der veränderten Plattengeometrie gering ausfallen. Die thermische Trennung der ‚heißen‘ Brennerplatte vom ‚kalten‘ Plenum erfolgte in der alten Bauweise durch den Einsatz eines Keramikrings (Macor, $\lambda_w = 1,46 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Für den neuartigen Brenner wurde dieser durch eine Flachdichtung (Hochtemperatur-AES-Wolle, $\lambda_w = 0,11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) an den Kontaktpunkten mit dem Übergangsmul und einen Luftspalt ersetzt. Durch diese Maßnahmen wurde der Wärmeübergang vom oberen Heizmantel an das Frischgas unterhalb der Brennerplatte um 44% gegenüber dem alten Brenner verringert, was experimentell bestimmt wurde. Hierfür wurde die Frischgastemperatur unterhalb der Brennerplatte für unterschiedliche Heiztemperaturen der Brennerplatte gemessen.

Das Übergangsmul dient der Querschnittsverkleinerung des Übergangs vom Plenum ($d_{\text{Pl}} = 100 \text{ mm}$) hin zur Brennerplatte ($d_{\text{Bp}} = 50 \text{ mm}$). Die Düse wurde nach DIN EN ISO 5176-3 [202] ausgelegt. Zusätzlich wurde ein weiterer Temperiermantel zur Konditionierung des Frischgases in dieses Modul integriert.

Der neuartige Heat-Flux-Brenner wurde in dieser Arbeit für die experimentellen Untersuchungen an atmosphärischen POX-Flammen eingesetzt.

3.2.2 Experimentell ermittelte laminare Flammgeschwindigkeiten

Die Validierung des neuartigen Heat-Flux-Brenners erfolgte anhand CH_4/Luft -Flammen verschiedener Äquivalenzverhältnisse. In Abbildung 16 sind die experimentell ermittelten laminaren Flammgeschwindigkeiten s_L (schwarze Quadrate) über dem Äquivalenzverhältnis ϕ aufgetragen. Zusätzlich werden die Ergebnisse mit publizierten Daten von Bosschaart et al. [89], Hermanns et al. [94,203] und Goswami [204] und den numerischen Ergebnissen des GRI3.0 und CalTech2.3, verglichen.

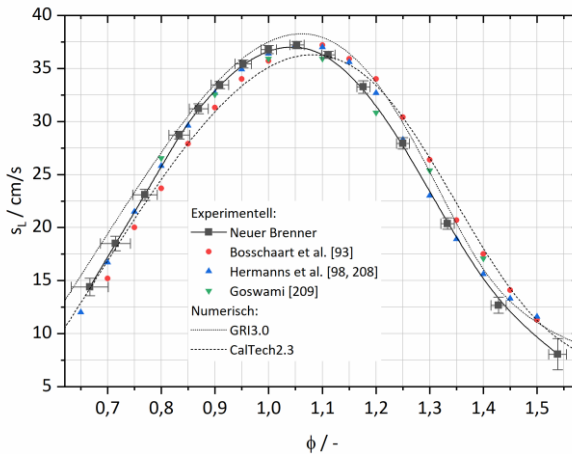


Abbildung 16: Validierung des entwickelten HFB anhand einer CH_4/Luft -Flamme für unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse, verglichen mit publizierten Messwerten und den Ergebnissen des GRI3.0 und CalTech2.3.

Der Vergleich der Literaturwerte zeigt, dass auch bei der Nutzung der etablierten Brennergeometrie Abweichungen in den experimentellen Daten auftreten. Diese sind für Gasgemische nahe der Stöchiometrie minimal ($\Delta s_L(\phi = 1) \leq 1 \text{ cm/s}$) und nehmen für unter- ($\Delta s_L(\phi = 0,7) \leq 1,5 \text{ cm/s}$)

bzw. überstöchiometrische ($\Delta s_L(\phi = 1,25) \leq 2,1 \text{ cm/s}$) Gemische zu. Die Werte des entwickelten HFB befinden sich innerhalb der Literaturwerte. Eine Ausnahme bilden brennstoffreiche Gemische ($\phi > 1,4$), hier zeigen die Ergebnisse leicht verringerte s_L .

Die experimentellen Unsicherheiten von s_L wurden nach den Vorgaben von Boschaart et al. [86,89] und Alekseev et al. [95] unter Berücksichtigung der Unsicherheiten der Thermoelemente und der Steigung der Anpassungsfunktion der Auswertung berechnet. Aus der Messgenauigkeit der verwendeten Massendurchflussregler (MFC) bestimmt sich die Unsicherheit in ϕ . Die maximalen Unsicherheiten treten in den Randbereichen auf und liegen bei $\Delta s_L = \pm 1,47 \text{ cm/s}$ und $\Delta \phi = \pm 0,03$ (Abbildung 16).

In einem zweiten Schritt wurde der Brenner eingesetzt, um s_L von den in dieser Arbeit untersuchten atmosphärischen brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen zu bestimmen. Für die in dieser Arbeit untersuchten POX Flammen sind in der Literatur keine aktuellen experimentellen Daten vorhanden. Lediglich Jahn [16] ermittelte bereits in den 30er Jahren des 20 Jahrhunderts unter anderem laminare Flammgeschwindigkeiten von atmosphärischen brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen mittels der Bunsenbrenner Methode bis zu einem maximalen Äquivalenzverhältnis von etwa 2,7. Der maximale O_2 -Gehalt im Oxidator betrug 98,5 Vol.-%.

In Tabelle 2 werden die experimentellen mit den numerischen Ergebnissen des GRI3.0 und CalTech2.3, für die Flammen P1 ($\phi = 2,5$), P2 ($\phi = 2,7$) und P3 ($\phi = 2,9$), verglichen. Für alle Flammen betrug die Vorwärmtemperatur $T_v = 300 \text{ K}$ und der Druck $p = 1 \text{ bar}_a$. Die relative Abweichung in s_L zwischen den beiden Mechanismen liegt für die drei Flammen zwischen 41% und 53%, wobei der CalTech2.3 niedrigere Flammgeschwindigkeiten errechnet. Dies zeigt, dass die Mechanismen neben den maximalen Abweichungen in den Konzentrationsprofilen (Abschnitt 3.1) bei diesen Bedingungen auch große Abweichungen in der laminaren Flammgeschwindigkeit aufweisen. Für P1 und P2 zeigen die Experimente, mit einer Abweichung von 14% bzw. 6%, langsamere s_L als die Ergebnisse des CalTech2.3. Im Falle von P3 ist das experimentelle Ergebnis größer, die Abweichung ist jedoch kleiner 1%.

Tabelle 2: Ermittelte laminare Flammgeschwindigkeiten s_L für die untersuchten atmosphärischen CH_4/O_2 -Flammen ($T_V = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}_a$).

Flamme	ϕ	$s_L / \text{cm/s}$			
		Jahn [16]	Exp.	CalTech2.3	GRI3.0
P1	2,5	≈ 41	24,1	27,5	38,9
P2	2,7	≈ 27	17,3	18,3	26,5
P3	2,9	-	12,8	12,7	19,4

Die ermittelten laminaren Flammgeschwindigkeiten werden als Einlassbedingungen für die atmosphärischen Untersuchungen (Kapitel 5) verwendet und dienen als Ausgangspunkt für die Ermittlung der Anströmgeschwindigkeiten bei erhöhten Drücken und Vorwärmtemperaturen in Abschnitt 6.2.

3.3 Entwicklung eines TDLAS Systems zur Ermittlung der Temperatur und Konzentration in POX Flammen

Dieser Abschnitt widmet sich der Entwicklung eines TDLAS Systems zur Ermittlung der Temperaturen und Konzentrationen in POX Flammen. Dies beinhaltet die Selektion geeigneter H_2O Absorptionslinien (3.3.1), die Charakterisierung der verwendeten Laserdioden (3.3.2), die Entwicklung eines Auswerteprogramms (3.3.4) und die Validierung des Messsystems anhand einer mageren CH_4/Luft -Flamme (3.3.5).

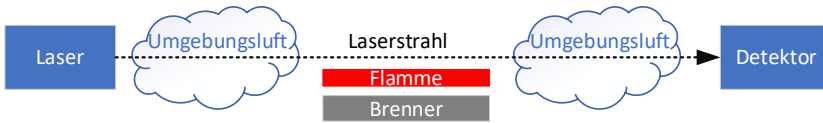


Abbildung 17: Schematische Darstellung des optischen TDLAS-Aufbaus.

Der optische Aufbau des Messsystems ähnelt sich für die in dieser Arbeit untersuchten Brenner und ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt. Der Glasfaserausgang der Dioden (Laser) und Detektor wurden an gegenüberliegenden Seiten der jeweiligen Brenner positioniert. Zum Schutz der Komponenten vor zu hohen Temperaturen wurden diese in einem Abstand zum Brenner aufgebaut, sodass der Laserstrahl sowohl vor dem Eintritt als auch nach dem Austritt aus der Flamme von Umgebungsluft umgeben war. Der Aufbau des TDLAS-Systems wird in den Kapiteln 4.6.1 (Druckbrennkammer) und 5.2 (atmosphärischer Heat-Flux-Brenner) detailliert beschrieben.

3.3.1 Selektion geeigneter H₂O-Absorptionslinien

Über den Spektralbereich bis 30.000 cm^{-1} sind mehr als 10^8 Absorptionslinien des Wassermoleküls aufgelistet [134]. Eine Literaturrecherche ergab, dass zur Bestimmung der Wasserkonzentration und Temperatur 13 verschiedene Absorptionslinien verwendet wurden, z.B. [141,142,145,149,153,157,205–207]. Zusätzlich zu den Empfehlungen aus der Literatur wurden mehrere Kriterien verwendet, um die am besten geeigneten Absorptionslinien zu identifizieren. Diese Kriterien werden im Nachfolgenden detailliert beschrieben.

Abbildung 18 zeigt mit ANSYS Chemkin 19.0 in Kombination mit dem PREMIX Code und dem CalTech2.3 Mechanismus berechnete Temperatur- und Wasserkonzentrationsverläufe der laminar vorgemischten POX-Flamme P1 ($\phi = 2,5$, $T_v = 300\text{ K}$ und $p = 1\text{ bar}_a$). Der Temperaturverlauf (schwarze Linie, linke Y-Achse) zeigt, dass der erwartete Temperaturbereich zwischen 300 K und 2250 K liegt. In diesem Temperaturbereich muss die Linienstärke

$S(T)$ ausreichend groß sein ($S(T) > 5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(N \text{ cm}^{-2})$). Dies ist notwendig, damit bei den gegebenen Absorptionslängen der in dieser Arbeit verwendeten Modellbrennern von 4 cm (Druckbrenner) und 5 cm (Heat-Flux-Brenner) ausreichend hohe Absorptionssignale vorliegen.

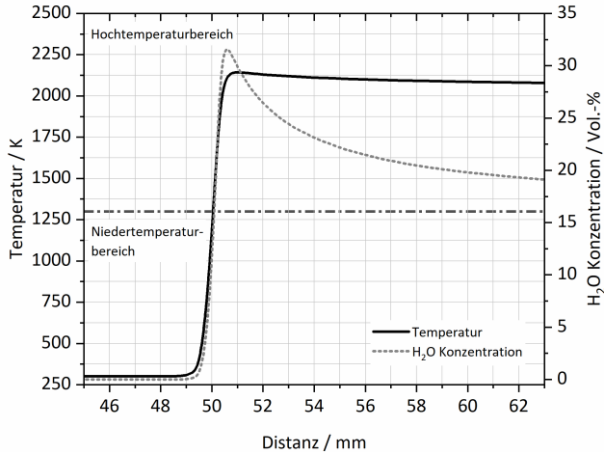


Abbildung 18: Mit dem CalTech2.3 berechnete Temperatur- (linke Y-Achse) und H₂O Konzentrationsverläufe (rechte Y-Achse) der Flamme P1 ($\phi = 2,5$, $T_V = 300 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}_a$) über der Distanz.

Für eine präzise Bestimmung der Wasserkonzentration soll die Temperaturabhängigkeit der Linienstärke $S(T)/T$ möglichst konstant sein, um Unsicherheiten aus der Ermittlung der Temperatur zu minimieren. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Vermeidung von Interferenzen mit den Absorptionsspektren anderer Verbrennungsprodukte (z.B. CO, CO₂) und die spektrale Trennung von anderen Wasserabsorptionspeaks.

Für die Bestimmung der Temperatur mittels der Zwei-Linien-Thermometrie war das Verhältnis der Linienstärken (Gleichung 2.38) und die Temperatursensitivität (Gleichung 2.40) für den gesamten Temperaturbereich zu analysieren.

sieren. Zur Identifikation geeigneter Linienpaare wurde zwischen einem Nieder- ($T \leq 1300$ K) und Hochtemperaturbereich ($T > 1300$ K) unterschieden. Dies ist durch die horizontale Linie in Abbildung 18 gekennzeichnet.

Der betrachtete Wellenlängenbereich wurde für die Linienselektion auf 1300 nm bis 2000 nm begrenzt, da hier eine Vielzahl fasergekoppelter Laserdioden und optischer Komponenten zur Verfügung stehen.

Tabelle 3: Zur Bestimmung der Temperatur und H₂O-Konzentration geeignete und verwendete Absorptionslinien

Laserdioden	$\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	$S(T_{ref}) / \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{N cm}^{-2}}$	E_0 / cm^{-1}
A	1	$2,178 \cdot 10^{-23}$	1774,75
	2	$2,516 \cdot 10^{-23}$	1806,67
	3	$8,956 \cdot 10^{-23}$	1360,24
B	4	$8,000 \cdot 10^{-22}$	1045,05
	5	$3,643 \cdot 10^{-23}$	1789,04
C	6	$1,226 \cdot 10^{-23}$	1908,01
	7	$7,846 \cdot 10^{-26}$	3032,69

Durch Anwendung des beschriebenen Linienauswahlverfahrens konnten mittels der HITRAN Datenbank sieben geeignete H₂O-Absorptionspeaks identifiziert werden. Tabelle 3 zeigt neben der zentralen Linienposition $\tilde{\nu}_0$, die Linienstärke bei der Referenztemperatur $S(T_{ref})$ und das untere Energieniveau E_0 der verwendeten Linien. Für die Nutzung aller Linien wurden drei fasergekoppelte Laserdioden (*NanoPlus GmbH*) bei den Zentralwellenlängen 1344,5 nm (A), 1392,3 nm (B) und 1853,5 nm (C) in dieser Arbeit eingesetzt. Ein weiterer Aspekt war der Einfluss der Luftfeuchte der Umgebungsluft (niedrige Konzentration bei niedriger Temperatur) auf das zu erwartende Spektrum, was am Beispiel des verwendeten atmosphärischen Heat-Flux-Brenners erläutert wird. In diesem Fall ist die Absorptionslänge in der Umgebungsluft um die Faktoren 8 (Dioden A und B) bzw. 14 (Diode C) gegenüber der Absorptionslänge in der Flamme erhöht.

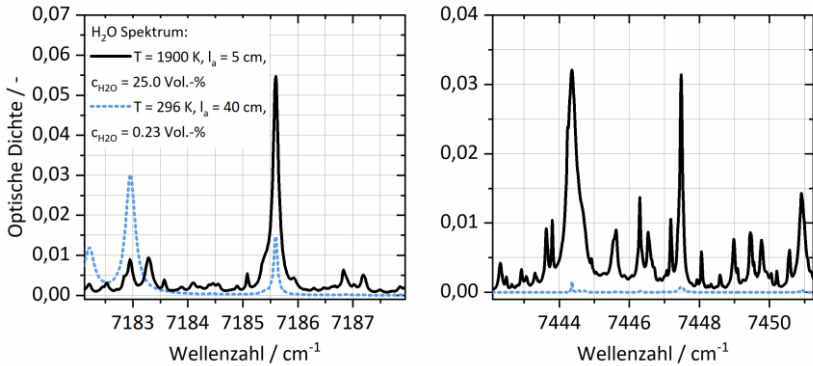


Abbildung 19: Untersuchte Wellenzahlbereiche der Laserdioden A (rechts) und B (links), inklusive berechneter Spektren bei Flammen- (durchgezogene Linie) und Umgebungsbedingungen (gestrichelte Linie).

Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die untersuchten Wellenzahlbereiche der verwendeten Laserdioden. Aufgetragen sind die optischen Dichten zweier theoretisch berechneter H₂O Spektren über der Wellenzahl. In allen drei Fällen illustriert die schwarze durchgezogene Linie das Absorptionsspektrum bei einer Temperatur $T = 1900\text{ K}$, einer Absorptionslänge $I_a = 5\text{ cm}$ und einer Konzentration $c_{\text{H}_2\text{O}} = 25,0\text{ Vol.-%}$. Die blau gestrichelte Linie zeigt das aus der Luftfeuchte ($T = 296\text{ K}$, $c = 0,23\text{ Vol.-%}$) entstehende Signal bei $I_a = 40\text{ cm}$ (Dioden A und B) und $I_a = 68\text{ cm}$ (Diode C). Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Luftfeuchte stark von den verwendeten Absorptionspeaks abhängt. Da TDLAS eine integrale Messtechnik ist, ist das Messsignal immer die Addition der Luftfeuchte und des ‚heißen‘ Wassers. Dies wird bei der Auswertung der Messsignale (Abschnitt 3.3.4) berücksichtigt.

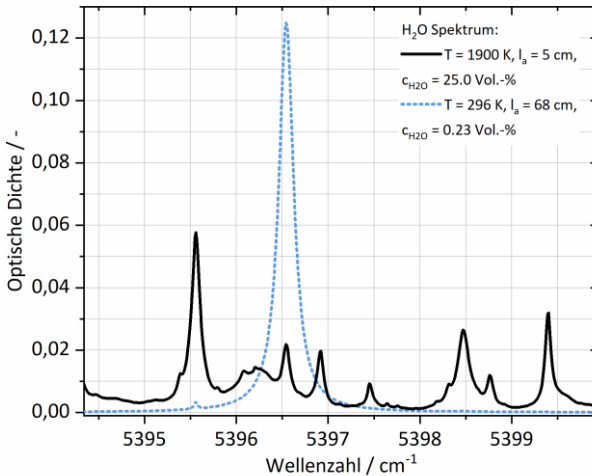


Abbildung 20: Untersucher Wellenzahlbereich der Laserdiode C, inklusive berechneter Spektren bei Flammen- (durchgezogene Linie) und Umgebungsbedingungen (gestrichelte Linie).

3.3.2 Hardware und Steuerung des TDLAS-Systems

Für die Temperatur- und Stromregelung der in Halterungen (LDM-4984, *ILX Lightwave*) montierten Laserdioden (14-poliger Butterfly) wurde eine zentrale Steuereinheit (LDC 3908, *ILX Lightwave*) verwendet. Für jede Diode wurde die Steuereinheit um ein Einschub-Modul (LDC-3916370, *ILX Lightwave*) erweitert. Die Temperaturregelung wurde über Peltierelemente (Thermoelectric Cooler TEC) realisiert, die in die Dioden integriert sind. Ein Thermistor (Heißleiterwiderstand NTC) diente der Temperaturüberwachung.

Ein in der Steuereinheit verbauter externer Modulationsanschluss ermöglichte das Abstimmen der emittierten Wellenlängen mittels Stromstärkenmodulation. Ein USB Multifunktions-I/O-Gerät (USB-6361, *National Instruments*) wurde verwendet, um ein digital erzeugtes periodisches Sägezahnsignal mit einer Frequenz von 100 Hz an die Steuereinheit zu

übertragen und somit die Diodenlaser in definierten Spektralbereichen zu modulieren. Die Datenerfassung der Detektorsignale mit einer Datenrate von 10^6 Messpunkten/s erfolgte über dasselbe Multifunktions-I/O-Gerät wie die Signalmodulation. Sowohl die Signalmodulation als auch die Datenerfassung wurden in LabVIEW realisiert. Auf Grund der hohen Datenrate wurde das LabVIEW-interne TDMS-Format (Technical Data Management Streaming) zur Speicherung der Messdaten verwendet.

Das LabVIEW Programm enthielt neben der Datenerfassung und Signalgeneration auch die Steuerung der Laser und der Traverse. Dies ermöglichte eine voll automatisierte Erfassung der einzelnen Messpunkte einer Flamme.

3.3.3 Charakterisierung der verwendeten Laserdioden

Das Abstimmverhalten von Laserdioden in Bezug auf Änderungen der Stromstärke und Temperatur ist für jede Diode einzigartig. Dies erfordert eine Charakterisierung der eingesetzten Laserdioden, um bei definierten Stromstärken I und Temperaturen T der Diode die exakte spektrale Position zuzuordnen zu können.

Die spektrale Linienbreite der verwendeten Laserdioden spielt für die spektrale Auflösung der untersuchten Absorptionspeaks eine wichtige Rolle. Die in dieser Arbeit verwendeten Laserdioden der Firma *Nanoplus GmbH* waren mit typischen Linienbreiten von $FWHM < 3MHz$ ($\equiv 1 * 10^{-7} cm^{-1}$) [208,209] sehr schmalbandig, sodass eine präzise spektrale Erfassung der Absorptionspeaks gewährleistet war.

Für die Ermittlung des maximal durchstimmbaren Wellenzahlbereichs wurde die Temperatur bei konstanten Stromstärken von 40 mA, 80 mA und 120 mA variiert und die jeweilige emittierte Wellenzahl mittels eines Spektrum-Analysators (771 Laser Spectrum Analyzer, *Bristol Instruments*) bestimmt. Die gewählten Temperaturen wurden an den jeweiligen Betriebsbereich der Laserdioden angepasst und in $5^\circ C$ Schritten verändert.

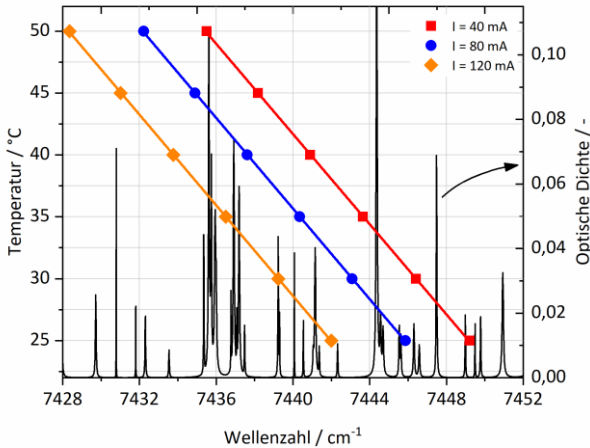


Abbildung 21: Temperaturabhängige Wellenzahländerung der Laserdiode A für konstante Stromstärken von 40 mA (rot), 80 mA (blau) und 120 mA (orange) bei verschiedenen Temperaturen (Symbole, linke Y-Achse). Auf der rechten Y-Achse ist ein berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum (T = 1900 K, C_{H₂O} = 25 Vol.-% und l_a = 5 cm) aufgetragen.

Das Ergebnis für Laserdiode A zeigt Abbildung 21 für Diodentemperaturen von 25°C bis 50°C. Mittels linearer Anpassung (Linien) der ermittelten Wellenzahlen bei konstanter Stromstärke und Temperatur (Symbole) ist der diodenspezifische Temperaturabstimmkoeffizient $\partial\tilde{\nu}/\partial T$ bestimmbar [210]. Dieser ist mit $\partial\tilde{\nu}/\partial T \approx -0,56 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ für die drei betrachteten Stromstärken konstant. Zur Identifikation des optimalen Laserbetriebspunktes für die in Abschnitt 3.3.1 gewählten Absorptionslinien wird ein simuliertes Hochtemperatur H₂O-Spektrum für den Wellenzahlbereich der Laserdiode dargestellt.

Das Stromstärkenabstimmverhalten der Diode zeigt Abbildung 22. Hierfür wurde bei konstanten Temperaturen zwischen 25°C und 50°C die Stromstärke der Laserdiode zwischen 20 mA und 120 mA variiert und die Wellenzahl mittels des Spektrum-Analysators bestimmt. Das statische Abstimmverhal-

ten aller untersuchten Temperaturen zeigt einen leicht nichtlinearen Verlauf der Wellenzahl bei sich ändernder Stromstärke ($\partial\tilde{\nu}/\partial I \neq konst.$).

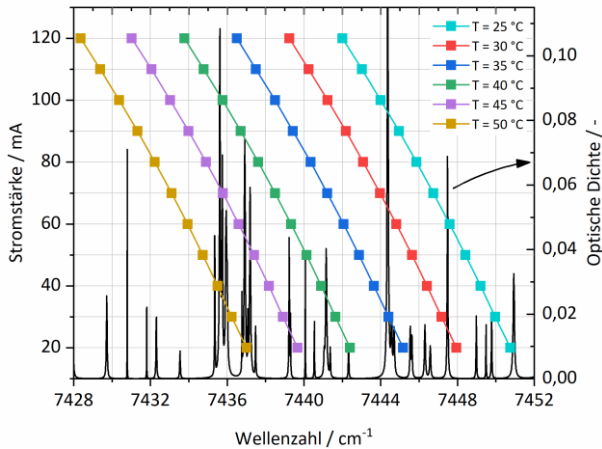


Abbildung 22: Stromstärkenabhängige Wellenzahländerung der Laserdiode A für konstante Dioden-Temperaturen (Symbole) bei verschiedenen Stromstärken (linke Y-Achse). Auf der rechten Y-Achse ist ein berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum ($T = 1900\text{ K}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 25\text{ Vol.-%}$ und $I_a = 5\text{ cm}$) aufgetragen.

Aus der Untersuchung des statischen Abstimmverhaltens der Laserdiode (Abbildung 21 und Abbildung 22) ergaben sich die optimalen Dioden-Parameter zur Erfassung der untersuchten Absorptionspeaks bei $7444,35\text{ cm}^{-1}$, $7444,37\text{ cm}^{-1}$ und $7447,48\text{ cm}^{-1}$. Bei einer Dioden-Temperatur von 25°C wurden bei der Modulation der Stromstärke von $0 - 120\text{ mA}$ (nutzbarer Bereich $12 - 120\text{ mA}$) alle drei Peaks erfasst.

Im Messbetrieb erfolgte die Stromstärkenmodulation dynamisch mit einer Frequenz von 100 Hz . Die Überprüfung des dynamischen Abstimmverhaltens erfolgte mittels eines Fabry-Pérot-Interferometer, kurz Etalon (SA200-12B, Thorlabs). Eine detaillierte Beschreibung des Funktionsprinzips ist in [126] gegeben. Der freie Spektralbereich (Free spectral range – FSR) beträgt

1,5 GHz, was bedeutet, dass der Abstand zwischen den Interferenzmaxima $0,05 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Das Etalon ermöglichte es Kalibrierpunkte zu erfassen, welche einen Zusammenhang zwischen der Dioden-Stromstärke und Wellenzahl darstellen. Mittels einer Regression mit einem Polynom 3. Ordnung wurde eine Umrechnungsfunktion für die relative Wellenzahländerung im modulierten Bereich erstellt. Bei Kenntnis der exakten spektralen Position eines Absorptionspeaks innerhalb dieses Bereichs kann die relative in eine absolute Wellenzahländerung umgerechnet werden. Für Diode A wird der Absorptionspeak bei $\tilde{\nu}_{peak} = 7447,74 \text{ cm}^{-1}$ genutzt, welcher nach einer Modulationszeit von $t_{peak} = 55 \text{ ms}$ auftritt. Die Berechnung der absoluten Wellenzahl $\tilde{\nu}_{abs,t}$ zum Zeitpunkt t erfolgt nach Gleichung 3.1.

$$\tilde{\nu}_{abs,t} = \tilde{\nu}_{peak} + (\Delta\tilde{\nu}(t_{peak}) - \Delta\tilde{\nu}(t)) \quad 3.1$$

mit der relativen Wellenzahländerung zur Signalzeit des Absorptionspeaks $\Delta\tilde{\nu}(t_{peak})$ und zur betrachteten Signalzeit $\Delta\tilde{\nu}(t)$. Auf Grund der linearen Ansteuerung der Laserdioden (Sägezahn-Profil) kann aus der Modulationszeit t direkt die korrespondierende Stromstärke I ermittelt werden.

Einen Vergleich zwischen den statischen und dynamischen Abstimmverhalten der Laserdioden zeigt Abbildung 23. Aufgetragen sind die statisch und dynamisch geänderten Stromstärken (linke Y-Achse) über der Wellenzahl. Zur Identifizierung des Messbereichs ist ebenfalls ein simuliertes Hochtemperatur H_2O -Spektrum (rechte Y-Achse) aufgetragen. Der Vergleich zeigt einen zunehmenden Unterschied der emittierten Wellenzahlen zwischen den beiden Modulationsvarianten für Stromstärken $< 60 \text{ mA}$, welcher für $I \geq 60 \text{ mA}$ bei einem annähernd konstanten Maximalwert von $\Delta\tilde{\nu}_M = \tilde{\nu}_s - \tilde{\nu}_d \approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$ liegt.

Dies zeigt, dass die sorgfältige Charakterisierung der Laserdioden im statischen Betrieb für die Ermittlung des untersuchten Spektralbereichs geeignet ist. Für die exakte Auswertung der erfassten, dynamisch modulierten Messsignale ist dennoch der Einsatz eines Etalons notwendig, um eine präzise Konvertierung vom Zeit- in den Wellenzahlbereich zu realisieren.

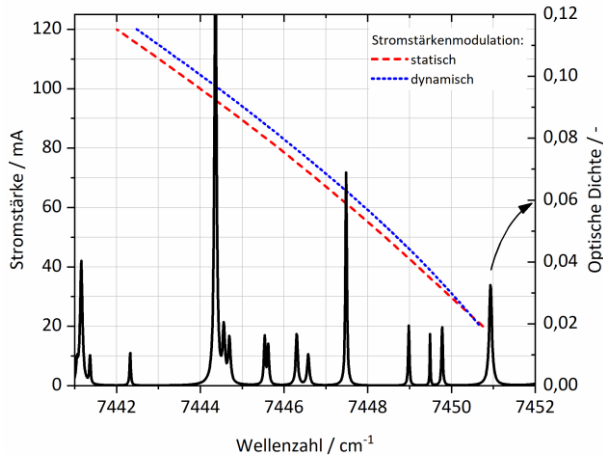


Abbildung 23: Vergleich des Einflusses der statischen (rot) und dynamischen (blau) Stromstärkenmodulation der Diode A auf die emittierte Wellenzahl. Auf der rechten Y-Achse ist ein berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum (T = 1900 K, CH₂O = 25 Vol.-% und l_a = 5 cm) aufgetragen.

Die Charakterisierung der Laserdioden B und C ist in Anhang B gezeigt.

Tabelle 4: Aus der Charakterisierung bestimmte Betriebsparameter der Laserdioden

Diode	T _{Diode}	Modulationsbereich / mA		Wellenzahlbereich / cm ⁻¹	
		I _{min}	I _{max}	$\tilde{\nu}_{min}$	$\tilde{\nu}_{max}$
A	25	0	120	7442,00	7450,75
B	30	0	120	7182,15	7187,93
C	32.5	0	120	5394,60	5400,20

Das Ergebnis der für jede der drei Laserdioden durchgeführten Charakterisierung unter Berücksichtigung der selektierten Absorptionslinien zeigt Tabelle 4. Aufgetragen sind die ermittelten Betriebstemperaturen, der

Stromstärkenmodulationsbereich und der daraus resultierende Wellenzahlbereich der Dioden.

3.3.3.1 Ermittlung der Strahlprofile der verwendeten Laserdioden

Die Strahlprofile der eingesetzten Laserdioden wurden mit einer Strahlprofilkamera (PyroCam IV *Ophir Photonics Group*, mit einer Auflösung von 320 x 320 Pixel und einem effektiven Pixelabstand von 80 μm) bei konstanter Diodentemperatur und –stromstärke bestimmt.

Tabelle 5: Parameter des Strahlprofils und die räumliche Auflösung des Laserstrahls der Dioden A, B und C.

Dioden Laser	P / mW	$\pm\sigma$ / μm	$d_{B,90}$ / μm	$\pm 3\sigma$ / μm	R^2 Fit
A	3	616	1013	1848	0,999
B	5	734	1207	2202	0,999
C	4	1016	1671	3048	0,998

Das Ergebnis zeigte Gaußprofile (R^2 Fit > 0,998) für die drei Dioden. Die 10/90 ‚knife-edge‘ Breite $d_{B,90}$ der Laserstrahlen der Dioden A, B und C sind 1013 μm , 1207 μm und 1671 μm . Zusätzlich werden in Tabelle 5 die $\pm\sigma$ - und $\pm 3\sigma$ -Strahldurchmesser aufgeführt. Zur Ermittlung des Strahldurchmessers in dieser Arbeit wird die in der Literatur gängige 10/90 ‚knife-edge‘ Breite genutzt.

Abbildung 24 zeigt die Analyse der PyroCam IV des Laserstrahls der Diode A. Der gezeigte Strahldurchmesser von 1848 μm entspricht der dreifachen Standardabweichung $\pm 3\sigma$.

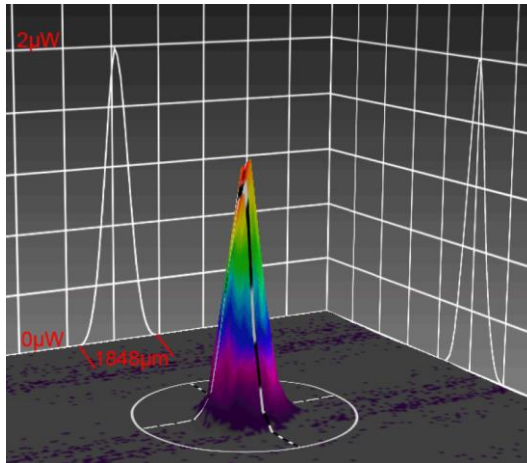


Abbildung 24: Mit einer PyroCam IV gemessenes Strahlprofil der Laserdiode A. Gezeigt wird der 3σ Strahldurchmesser.

Zur Verringerung der Strahldurchmesser wurden weitere Fokussierlinsen in den optischen Aufbau integriert. Die jeweils für die Messungen realisierten Strahldurchmesser werden in den Abschnitten 4.6.1.2 (Druckbrennkammer) und 5.2 (Heat-Flux-Brenner) aufgelistet.

3.3.3.2 Strahlablenkung durch axiale Dichtegradienten in einer Flamme

Temperatur- und damit einhergehende Dichtegradienten (T , $\rho = f(HAB)$) entlang des Laserstrahls (Übergang von der Umgebungsluft hin zur Flamme und wieder in die Umgebung) haben eine Änderung des Brechungsindex ($n = f(HAB)$) zur Folge. Dieser Zusammenhang ist über die Gladstone-Dale Beziehung [211] gegeben:

$$n - 1 = \sum_i k_i \rho_i \quad 3.2$$

mit der Anzahl an Komponenten i im Gasgemisch und der Gladstone-Dale Konstanten k_i , welche auch als molarer Brechungsindex [212] bezeichnet

wird. Die räumliche Auflösung des Laserstrahls hat somit, besonders im Bereich der Vorwärmzone und der Flamme, zur Folge, dass die räumlichen Anteile des Laserstrahls (Durchmesser) unterschiedlich stark gebrochen werden. Dies resultiert in einer Deformation und Aufweitung/Divergenz und somit einer Ablenkung des Strahls.

Zur Abschätzung dieser Ablenkung wurde ein HeNe-Laser ($\nu = 632,8 \text{ nm}$) am atmosphärischen HFB eingesetzt. Der Strahl wurde parallel zur Brennerplatte ausgerichtet. Die Ablenkung des ausgerichteten Laserstrahls wurde mittels Millimeterpapiers, welches in einem Abstand von 1600 mm von der Referenzflamme P3 ($\phi = 2,9$) positioniert wurde, bestimmt. Mit Hilfe einer Kamera (mvBlueFox-223G) konnte so die Strahlablenkung in vertikaler und horizontaler Richtung für verschiedene HAB ermittelt werden.

Das Ergebnis zeigt im Bereich der hohen Dichtegradienten in der Vorwärmzone und der Flammenfront Winkeldivergenzen von $0,15^\circ$ (HAB = 2 mm) bis zu $0,3^\circ$ (HAB = 0 mm) in vertikaler Richtung. Für $\text{HAB} > 3 \text{ mm}$ sinkt die Winkeldivergenz auf 0° . In horizontaler Richtung ist für den untersuchten Bereich keine Winkeldivergenz aufgetreten.

Aus dieser Auswertung ergibt sich eine maximale Unsicherheit in der ermittelten Absorptionslänge auf Grund der Strahlablenkung von $\Delta l_{a, \text{Ablenkung}}(0,3^\circ) = \pm 7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$, welche im Folgenden vernachlässigt wird. Zusätzlich ist bei den verwendeten Aufbauten (Abschnitt 4.6.1.1 und 5.1) für die untersuchten HAB ein Treffen des Laserstrahls auf die Detektorfläche gegeben.

3.3.3.3 Einfluss des Randbereiches der Flamme

Wie in den vorherigen Abschnitten bereits beschrieben, basiert TDLAS auf der Annahme einer homogenen Absorptionsstrecke. Dies ist im Fall dieser Arbeit auf Grund der Temperatur- und Konzentrationsgradienten zwischen der Umgebungsluft und der Flamme jedoch nicht gegeben. In Abschnitt 3.3.1 wurde die Berücksichtigung der Luftfeuchte bei Umgebungstemperatur bereits erläutert. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Randbereich der

Flamme, in welchem die größten Gradienten in Temperatur und Konzentration entlang des Absorptionsweges auftreten.

Untersuchungen des radialen Temperaturprofils an einem Heat-Flux-Brenner von Bosschaart et al. [88] zeigen, dass sich dieser Randbereich über eine Länge von etwa 5 mm erstreckt. Dies hat einen geringen Einfluss auf die aus dem Messsignal ermittelten Flächen der Absorptionspeaks (< 5%).

Bei der Auswertung der Messsignale wurde der Randbereich berücksichtigt, indem ein zusätzliches simuliertes Spektrum bei gemittelter Temperatur ($T_{gem} = (T_{Flamme} - T_{Umgebung})/2$) mit einer Absorptionslänge von 10 mm (zweimal der Randbereich) von dem Messsignal subtrahiert wurde.

3.3.4 Entwicklung eines Auswerteprogramms zur Ermittlung der Temperatur und Konzentration mittels TDLAS

Zur Bestimmung der Temperatur und Konzentration aus den Messsignalen wurde in dieser Arbeit ein Programm zur Datenanalyse entwickelt, welches in diesem Abschnitt detailliert beschrieben wird. Abbildung 25 zeigt ein schematisches Ablaufdiagramm des entwickelten Auswerteprogramms.

Die Modulationsfrequenz ($f = 100 \text{ Hz}$), Messzeit ($t_M = 1 \text{ s}$) und Datenrate ($r = 10^6 \text{ Messpunkte/s}$) war für alle Messungen konstant. Das Auswerteprogramm basierte auf der Analyse aller 100 aufgenommenen Einzelrampen pro Messpunkt ($f * t_M$).

Durch das Rußleuchten der Flamme war selbst bei nicht vorhandener Laseraktivität das gemessene Detektorsignal $> 0 \text{ V}$ (Offset). Zusätzlich fluktuierte das maximale Detektorsignal der Einzelrampen leicht. Im ersten Schritt wurde daher eine Normierung der 100 Signalarmpen durchgeführt. Dies ermöglichte bei der nachfolgenden Auswertung die Einbeziehung aller pro Messung aufgenommenen Signalarmpen. Nach Einsatz eines 40 kHz Tiefpassfilters zur Eliminierung hoher Frequenzen war das gefilterte Messsignal ermittelt.

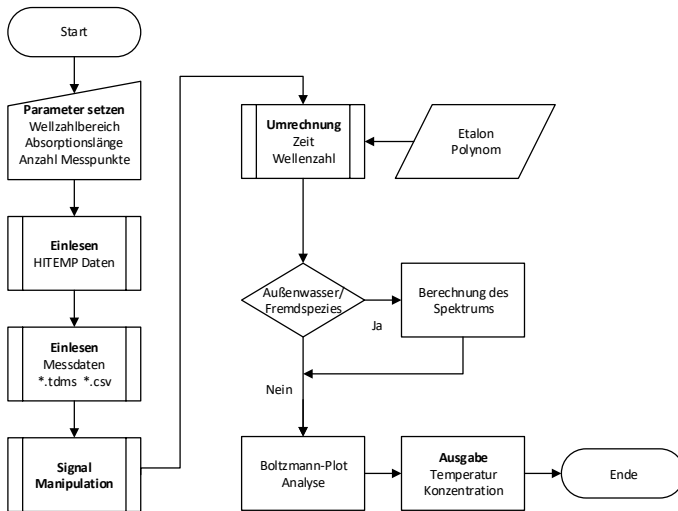


Abbildung 25: Schematisches Ablaufdiagramm des entwickelten Auswerteprogramms.

Das für die Bestimmung der optischen Dichte (Gleichung 2.35) benötigte ungestörte Signal I_0 wurde mittels Anpassung einer Baseline an das Messsignal ermittelt. Hierfür wurde die von Baek et al. [213] entwickelte arPLS Baseline-Anpassungs-Methode eingesetzt, welche eine Baseline an die komplette Signalrampe anpasst. Dies ist von Vorteil, da im Fall der verwendeten Dioden A und C mehrere H_2O Absorptionspeaks pro Messrampe analysiert wurden. Diese wurden jeweils mit einer einzigen Baseline erfasst.

Die aus I und I_0 ermittelte optische Dichte wurde, unter Verwendung der zuvor ermittelten Etalon-Polynome, von dem Zeit- in Wellenzahlen-Raum transformiert.

Abbildung 26 zeigt ein beispielhaftes Ergebnis des untersuchten Absorptionspeaks ($\tilde{\nu} = 7185,59 \text{ cm}^{-1}$) der Laserdiode B für Flamme A1 ($CH_4/Luft$, $\phi = 0,77$, $T_v = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}_a$) bei $HAB = 4 \text{ mm}$.

Die violette Punktewolke in Abbildung 26 zeigt die ermittelte optische Dichte aus dem ungefilterten Signal und die gestrichelte blaue Linie das

Ergebnis nach Einsatz des 40 kHz Tiefpassfilters. Dies zeigt, dass die Verringerung der zeitunabhängigen Messpunkte von 10^4 auf 250 pro Signalrampe, durch den Einsatz des Tiefpassfilters keinen Einfluss auf die Auflösung des Absorptionspeaks hat.

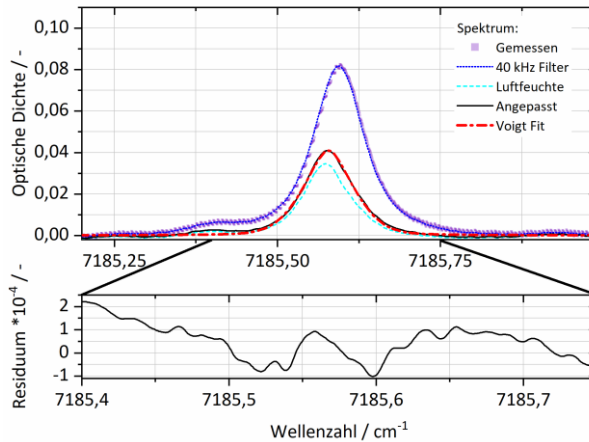


Abbildung 26: Graphische Darstellung der Ermittlung der endgültigen Flächen der Absorptionspeaks einer CH_4 /Luft Flamme (A1 bei HAB = 4 mm für Laserdiode B). Das gemessene Signal (Quadrate) wird als Punktelcke dargestellt. Das angepasste Spektrum (schwarze Linie) berechnet sich durch eine Subtraktion der Luftfeuchte (gestrichelte Linie) von dem 40 kHz Tiefpass gefilterten Signal (gepunktete Linie). Ein Voigt Profil (Strich-Punkt Linie) wurde an das angepasste Spektrum gefittet. Das Residuum dieses Fits ist im unteren Graph dargestellt.

Wie in Abschnitt 3.3.1 bereits erläutert, spielte das Kaltwasser (Luftfeuchte) eine wichtige Rolle, da sich die Signale des Kalt- und Heißwassers bei den jeweiligen Absorptionslängen überlagern. Um dies zu berücksichtigen, wurde die Luftfeuchte aus einem Referenzsignal auf die gleiche Art, wie hier beschrieben, ermittelt und der Kaltwasseranteil des Messsignals bei gegebener Absorptionslänge berechnet (türkise gestrichelte Linie) und von dem

gefilterten Signal subtrahiert. Der daraus resultierende, angepasste Absorptionspeak (schwarze Linie) entsprach dem Heißwasseranteil des gemessenen Absorptionspeaks.

Für die Bestimmung der Fläche des Absorptionspeaks A_P wurde die pseudo-Voigt-Funktion (Gleichung 2.33, rote strich-punkt Linie) an den Heißwasserpeak angepasst. Der untere Graph in Abbildung 26 zeigt das Residuum der Voigt-Anpassung an den Heißwasser-Peak. Das Residuum schwankt zwischen $-1 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-4}$ was zeigt, dass die Voigt-Funktion den ermittelten Peak sehr präzise abbildet. Dieses Verfahren wurde für jede der 100 erfassten Signalarmpen pro Messung wiederholt und der Mittelwert von A_P gebildet.

Dies Vorgehen wurde für die sechs weiteren untersuchten Absorptionspeaks wiederholt. Abbildung 27 veranschaulicht die Anpassung der pseudo-Voigt-Funktion an die angepassten Absorptionspeaks der untersuchten Absorptionslinien der Laserdioden A und C. Eine Besonderheit stellte der gemessene Peak bei $\tilde{\nu} = 7444,36 \text{ cm}^{-1}$ dar, da sich dieser aus der Superposition der beiden Absorptionslinien bei $\tilde{\nu} = 7444,35 \text{ cm}^{-1}$ (grüne strich-punkt Linie) und $\tilde{\nu} = 7444,37 \text{ cm}^{-1}$ (blaue strich-punkt Linie) bildet. Diese wurden nachträglich aus dem gemessenen Peak rekonstruiert.

Die ermittelten Flächen aller untersuchten Absorptionspeaks wurden nun zur Ermittlung der Temperatur und Konzentration eingesetzt. Für den Ansatz der Zwei-Linien-Thermometrie (Abschnitt 2.6.2.2) waren geeignete Linienpaare zu wählen. Bei der Boltzmann-Plot-Analyse (2.6.2.3) wurden alle untersuchten Peaks für die Ermittlung der Temperatur genutzt. Mit Kenntnis der Absorptionslänge und der Verwendung von Spektraldaten aus den HITRAN und HITEMP Datenbanken konnte die Konzentration mittels Gleichungen 2.36 und 2.37 oder direkt aus dem Boltzmann-Plot berechnet werden.

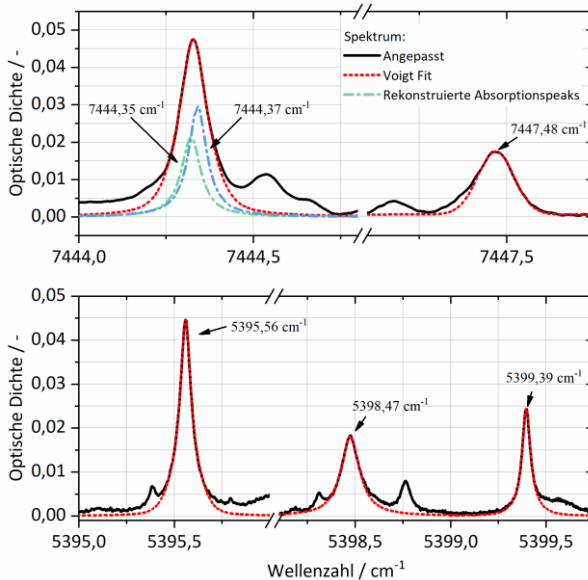


Abbildung 27: Angepasstes Hochtemperatur-Spektrum (durchgezogene Linien) und die dazugehörigen Voigt Fits (gestrichelte Linien) für die untersuchten Peaks der Dioden A und C (Flamme A1 bei HAB = 4 mm). Der obere Graph zeigt die Rekonstruktion der beiden Absorptionslinien bei 7444,35 cm⁻¹ und 7444,37 cm⁻¹ (Strich-Punkt Linie).

3.3.5 Validierung des TDLAS-Systems

Die Validierung des TDLAS-Systems erfolgte an einer atmosphärischen überstöchiometrischen CH₄/Luft-Flamme ($\phi = 0,77$, $T_v = 300$ K, $p = 1$ bar_a) unter Verwendung des entwickelten Heat-Flux-Brenners. Für die Ermittlung der Temperatur und H₂O-Konzentration aus den experimentellen Daten wurde die Boltzmann-Plot Analyse (Abschnitt 2.6.2.3) genutzt.

Dieser Validierungsfall wurde gewählt, um einen Vergleich der experimentell ermittelten Temperaturen (TDLAS und Thermoelement) ohne weitere Störeinflüsse (bspw. Ruß) zu ermöglichen. Zusätzlich wurden die experimen-

tellen Daten mit berechneten (GRI3.0 und CalTech2.3) Temperaturen und Konzentrationen verglichen. Der Messaufbau wird detailliert in Abschnitt 5.2.2 beschrieben.

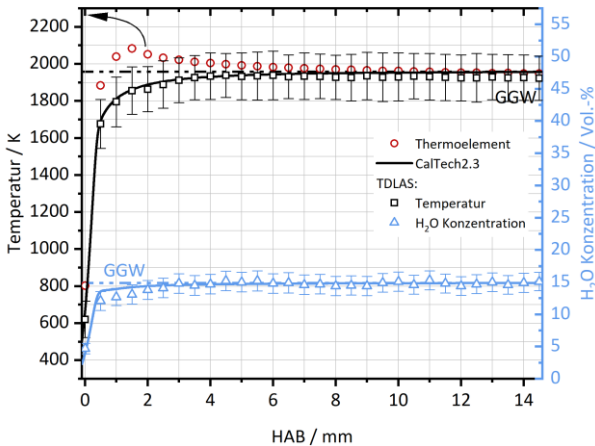


Abbildung 28: Ermittlung der Temperatur (linke y-Achse) und Wasserkonzentration (rechte y-Achse) einer CH_4/Luft Flamme (V2), verglichen mit dem CalTech2.3 berechneten Ergebnissen und Thermoelementmessungen.

Abbildung 28 zeigt das Ergebnis der Validierung. Die verwendeten Mechanismen führen zu annähernd identischen Ergebnissen in Temperatur- und Wasserkonzentrationsprofilen. Aus diesem Grund werden nur die Ergebnisse des CalTech2.3 in Abbildung 28 gezeigt. Nach einem steilen Anstieg in der Flammenfront nähern sich sowohl die Temperatur als auch die H_2O -Konzentration stetig den Gleichgewichtszuständen ($T_{GGW} = 1957 \text{ K}$, $c_{GGW} = 14,9 \text{ Vol.-%}$) an.

Ein Thermoelement vom Typ S (Pt-Rh) wurde für die invasive Temperaturmessung verwendet. Das ermittelte Temperaturprofil wurde mit einer Schrittweite von 0,5 mm aufgelöst und die Temperaturen wurden nach dem

Korrekturansatz von Shaddix [124] mit den Emissionskoeffizienten $\epsilon = 0,22$ (Pt-Rh) um Strahlungsverluste korrigiert.

Ein signifikanter Unterschied zwischen den Thermoelementmessungen und den numerischen Ergebnissen ist im Bereich der Flammenfront ($HAB = 1$ mm bis $HAB = 3$ mm) zu erkennen. Hier überschreiten die invasiv gemessenen Temperaturen die berechneten um bis zu 185 K ($HAB = 1,5$ mm), bevor sie auf die numerischen Ergebnisse in der Ausbrandzone abfallen. Diese Unterschiede können auf die katalytische Wirkung der Thermoelementdrähte zurückgeführt werden.

Die mittels TDLAS ermittelten Temperaturen stimmen über den gesamten untersuchten Bereich mit den Ergebnissen der Mechanismen und ebenfalls mit den Thermoelementmessungen in der Ausbrandzone ($HAB > 4$ mm) überein. Im Gegensatz zu den Thermoelementmessungen ist ein Überschwingen der Temperatur in der Flammenzone nicht erkennbar, was mit den numerischen Berechnungen übereinstimmt.

Neben der Temperatur wurde auch das H_2O -Konzentrationsprofil experimentell bestimmt und mit den berechneten Werten verglichen. In der Flammenfront zeigen die Ergebnisse der TDLAS Messung geringfügig niedrigere H_2O -Konzentrationen ($\Delta c_{max} = 1,6$ Vol.-%, $\Delta_{rel,max} = 10\%$) als die der Mechanismen. In der Ausbrandzone sinkt diese Abweichung auf $\Delta_{rel} < 2\%$. Über den betrachteten Bereich liegen beide Mechanismen jedoch im Konfidenzintervall der experimentellen Ergebnisse. Die Ermittlung der Messunsicherheiten wird detailliert in Anhang A beschrieben.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Validierungsmessungen, dass der experimentelle Aufbau der in-situ-Messtechnik TDLAS für die Bestimmung von Temperatur- und Wasserkonzentrationsprofilen in vorgemischten laminaren Flammen geeignet war.

3.4 GC/MS-System zur Ermittlung von Konzentrationsverläufen in laminaren Flammen

Dieser Abschnitt widmet sich dem in dieser Arbeit eingesetzten GC/MS zur invasiven Ermittlung der Hauptspezies der Verbrennung in laminaren POX-Flammen. Dies beinhaltet den Aufbau des GC/MS (Abschnitt 3.4.1), die genutzte Methode zur Analyse der Gasproben (Abschnitt 3.4.2), die Kalibrierung des Messsystems (Abschnitt 3.4.3) und die Ermittlung einer geeigneten Sondengeometrie zur Ermittlung von Konzentrationsverläufen in stark rußenden Flammen (Abschnitt 3.4.4).

3.4.1 Aufbau GC/MS

Das genutzte GC/MS war ein von der Firma *Teckso* modifiziertes GC7890B (GC) und MSD 5977B (MS) der Firma *Agilent*. Für die Quantifizierung der Abgasproben standen ein Flammenionisationsdetektor (FID) für kurzkettinge Kohlenwasserstoffe ($\leq C_5$), ein FID für langkettige Kohlenwasserstoffe ($> C_5$) und ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) für die Ermittlung der Permantgase (bspw. H_2 , H_2O , CO , CO_2 , O_2 und N_2) zur Verfügung. Zur Identifizierung unbekannter langkettiger Komponenten war zusätzlich ein Massenspektrometer (MS) in das System integriert.

Abbildung 29 zeigt eine Prinzipskizze des modifizierten GC/MS. Zu diesem gehörten eine temperierte Ventilbox und die Integration zweier externer Säulenöfen (isotherm und temperaturprogrammierbar).

Die temperierte Ventilbox enthielt 15 Probenbehälter ($V_{PS} = 10 \text{ ml}$), die zum Verwahren der Abgasproben bis zu ihrer Analyse genutzt wurden und auf eine konstante Temperatur von 503 K temperiert waren. Zum Befüllen dieser wurden zwei Multi-Positions-Ventile (MPVs) so geschaltet, dass die einzelnen Probenbehälter nacheinander befüllt wurden. Dies ermöglichte Messungen bei unterschiedlichen HAB in kurzen Zeitabständen und darauf-

folgender automatisierter Analyse der Proben. Im Fall der atmosphärischen Versuche erfolgte die Probenentnahme unter Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe. Bei den Versuchen unter erhöhtem Druck wurde die Druckdifferenz zwischen Brennkammer und GC/MS für die Probenentnahme genutzt. Hierfür wurde vor der Vakuumpumpe ein 3/2-Wegehahn in das System integriert. Die weiteren vier verbauten Ventile dienen der Steuerung des Gasflusses zu den unterschiedlichen Detektoren.

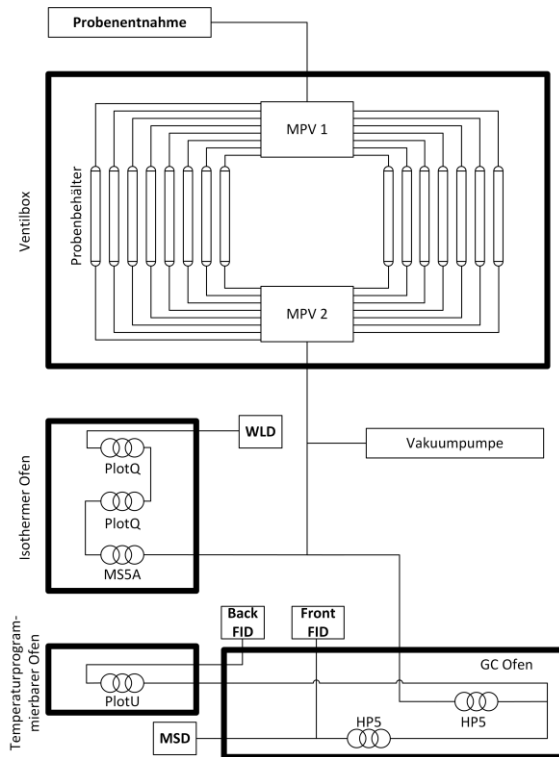


Abbildung 29: Prinzipskizze des von der Firma Teckso GmbH modifizierten GC/MS.

Zur Chromatographie der Gasproben wurden insgesamt sieben verschiedene Säulen der Firma *Agilent* genutzt. Für den WLD wurden insgesamt drei Säulen verwendet. Zwei unterschiedlich lange (1,5 m und 3 m) Säulen (PlotQ) und eine 1,5 m lange Säule (MS5A) wurden in dem isothermen Säulenofen verwendet. Der Einsatz der drei Säulen ermöglichte die zusätzliche Quantifizierung des H₂O-Moleküls am WLD. Im Falle beider FID und des MS wurde nach einer ersten Säule mit einer Länge von 30 m (HP5) ein ‚Deans‘-Schalter genutzt, um die Probe zeitgesteuert auf den ersten FID (Back FID) oder den zweiten FID (Front FID) und das MS zu leiten. Auf den ‚Deans‘-Schalter folgt im Falle des Front FID eine weitere 30 m Säule (HP5), bevor das Gas an die Detektoren gelangte. Für den Back FID war im temperaturprogrammierbaren Säulenofen eine zusätzliche PlotU-Säule (30 m) verbaut.

Dieser Aufbau ermöglicht neben der Ermittlung der in dieser Arbeit untersuchten Hauptspezies die Quant- und Identifizierung vieler weiterer Verbrennungsprodukte.

3.4.2 Probenentnahme und Analysemethode

Die Vorgehensweise beim Befüllen eines Probenbehälters bestand aus mehreren Schritten, beginnend mit der exakten Positionierung der Sonde über dem Brenner. Bei den atmosphärischen Messungen betrug die Messzeit 90 s. Diese Zeitdauer wurde so gewählt, dass mindestens ein zehnfacher Volumenaustausch in den Probenbehältern garantiert war. Während dieser Zeit wurde das Gas mittels Vakuumpumpe durch die Sonde, hin zum GC, gezogen. Auf die Messzeit folgte eine Wartezeit von 60 s, bei der die Sonde auf derselben Position verharrte. Diese Zeit wurde für den Druckausgleich in den Probenbehältern benötigt, hierfür war MPV 2 geschlossen und MPV 1 geöffnet (Unterdruck im Probenbehälter - Druckausgleich gegen Flamme). Bei Messungen stromab der Flammenfront wurden weitere 60 s zum Freibrennen der Sondenspitze hinzugefügt. Während dieser Zeit wurde die Spitze der Sonde unterhalb der Flammenfront positioniert, um Rußablage-

rungen zu oxidieren und ein Verstopfen der Sonde auf Grund solcher Ablagerungen zu verhindern. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis alle genutzten Probenbehälter befüllt waren.

Für Messungen bei erhöhtem Druck verringerte sich die Messzeit auf 30 s (3 bar_a) bzw. 20 s (5 bar_a) auf Grund der steigenden Volumenströme durch die Sonde. Die Druckausgleichzeit sank auf 5 s, wobei in diesen Fällen das MPV 2 geöffnet und das MPV 1 geschlossen war (Überdruck in Probenbehälter - Druckausgleich gegen Atmosphäre). Die Zeit zum Freibrennen der Sondenspitze blieb unverändert.

Die Software des GC/MS kontrollierte die automatisierte Auswertung aller befüllten Probenbehälter und war unabhängig von der gewählten Art der Befüllung. Durch Schalten des MPV 2 gelangte das Gas aus den Proben-schleifen in das GC/MS. Zu Beginn jeder Messung wurde der sich einstellende Systemdruck, nach Öffnen des Behälters gemessen. Dies diente als Indikator, für eine im Vorfeld korrekt verlaufende Messung, da ein zu geringer Systemdruck (< 500 mbar) auf eine verstopfte Quarzsonde hindeutete. Die Temperaturen des isothermen Ofens, temperaturprogrammierbaren Ofens und GC-Ofens waren 333 K. Die Temperatur des isothermen Ofens wurde über die komplette Analysedauer konstant gehalten, wohingegen bei den weiteren Öfen eine Temperaturrampe (10 K/min) bis hin zu den Maximaltemperaturen von 473 K (temperaturprogrammierbarer Ofen) und 543 K (GC-Ofen) gefahren wurde. Die Laufzeit der in dieser Arbeit verwendeten Methode betrug 35 min.

Die maximale Verweilzeit einer Gasprobe in einem Probenbehälter betrug ca. 10 Stunden. Um den Einfluss dieser Lagerzeit bei einer Temperatur von 503 K auf das Gasgemisch zu überprüfen, wurden mit ANSYS Chemkin 19.0 PFR-Rechnungen durchgeführt. Als Einlass in den Reaktor wurden Ergebnisse aus 1D-Simulationen, durchgeführt mit dem CalTech2.3 bei unterschiedlichen Positionen in der Flamme, verwendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass die maximalen Änderungen in der Volumenkonzentration in einem Bereich < $6 \cdot 10^{-5}$ Vol.-% lagen und somit vernachlässigt werden konnten.

3.4.3 Kalibrierung

Die Kalibrierung des GC/MS erfolgte für einen Systemdruck von 500 mbar. Für die Kalibrierung der untersuchten Komponenten wurden unterschiedliche Prüfgase der Firma *Air Liquide* verwendet. Für das O₂- und H₂O-Molekül wurde eine intern entwickelte Mischeinheit verwendet, um O₂/N₂ und H₂O/N₂ Gemische verschiedener Zusammensetzungen bereitzustellen. Für jede untersuchte Komponente wurde mindestens eine Zwei-Punkt-Kalibrierung am minimalen und maximalen Wert des zu erwartenden Konzentrationsbereichs durchgeführt.

Tabelle 6 zeigt die kalibrierte Minimal- und Maximalkonzentration und die Anzahl der Kalibrierpunkte aller in dieser Arbeit untersuchten Komponenten. Für jeden dieser Punkte wurden drei separate Messungen durchgeführt. Mittels Regressionsalgorithmen konnten aus den Messpunkten Kalibrationskurven erstellt werden. Für alle untersuchten Komponenten wurde eine lineare Regression genutzt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 lag für alle Komponenten bei $R^2 > 0,998$.

Die Kalibrierung des GC/MS wurde in regelmäßigen Abständen (3 Monate) wiederholt.

Tabelle 6: Kalibrierte Minimal- und Maximalkonzentration der untersuchten Komponenten, inklusive der Anzahl der Kalibrierpunkte.

Konzentration / Vol.-%	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
Minimum	5	2,5	10	6	5	5
Maximum	100	100	60	30	11	39
Anzahl der Kalibrierpunkte	4	2	2	2	4	4

Die Berechnung der experimentellen Unsicherheiten bei den Spezieskonzentrationsmessungen mittels des GC/MS-Systems ist in Anhang A detailliert beschrieben.

3.4.4 Bestimmung einer geeigneten Sondengeometrie zur invasiven Probenentnahme

Für die Ermittlung einer geeigneten Sondengeometrie zur Probenentnahme in sehr brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen sind mehrere Aspekte zu berücksichtigen. Dies beinhaltet die Geometrie und Dimensionen der Sonde und die daraus resultierenden Volumenströme und Messzeiten.

Für die experimentelle Ermittlung der Sondengeometrie wurde die brennstoffreichste Flamme ($\phi = 2,9$) am atmosphärischen Heat-Flux-Brenner genutzt und insgesamt acht unterschiedliche Sonden getestet. Dies waren zwei Keramikrohre und sechs Quarzglassonden. Die Keramiksonden in Form eines geraden Rohres mit Innendurchmessern von 0,4 mm und 0,8 mm wurden horizontal zur Brennerplatte positioniert. Die Quarzglassonden (Öffnungsdurchmessern von 0,1 mm bis 1 mm, Innendurchmesser von 1 mm und Außendurchmesser von 3 mm, mit konisch zulaufender Verjüngung auf 1,4 mm) wurden vertikal über der Brennerplatte positioniert. In einer Entfernung von 3 cm hinter der Sondenspitze wurde die Sonde um 90° gebogen, so dass die Sonde die Flamme parallel zu Brennerplatte verließ. Dieses Design wurde gewählt, um von der Sonde verursachte Störungen der Flamme am Messpunkt zu minimieren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung konnten in Ergebnisse in der Flammenfront und Ergebnisse in der Reformierzone stromab der Flammenfront unterteilt werden. In der Flammenfront zeigten weder das Material der Sonde noch der Öffnungs- (Quarzglas) bzw. Innendurchmesser (Keramik) einen signifikanten Einfluss auf die ermittelten Konzentrationsprofile. In der Reformierzone konnten Messungen nur mit der Quarzglassonde mit Öffnungsdurchmesser von 1 mm durchgeführt werden, da alle anderen Sonden im Laufe der 90 s Messzeit auf Grund von Rußablagerungen verstopften. Aus diesem Grund wurde für alle untersuchten Flammen eine Quarzglassonde mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm verwendet.

Nachdem die Sondengeometrie bestimmt wurde, wurde der Volumenstrom durch die Sonde mittels eines Durchflussmessers (4200 Serie, TSI) an zwei

unterschiedlichen Positionen (nach der Quarzglassonde und vor der Vakuumpumpe) für Luft unter atmosphärischen Bedingungen ermittelt. Unter der Annahme eines konstanten Volumenstroms durch die Vakuumpumpe wurde der Volumenstrom durch die Sonde im heißen Fall (Flamme) zu 350 ml/min bis 400 ml/min ermittelt. Dies führt zu Verweilzeiten der Gasproben im heißen Bereich von $\tau_{FZ} \approx 6$ ms bzw. $\tau_{FZ} \approx 4$ ms.

Der Einfluss der Verweilzeit der in dieser Arbeit verwendeten Probe im heißen Teil der Sonde wurde detailliert von Sentko et al. [214] untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Sonde eine Verschiebung des Konzentrationsprofils von etwa 0,7 mm im Bereich der Flammenfront verursacht. In der Reformierungszone, stromab der Flammenfront ist der Effekt weniger ausgeprägt. Als Ursache, für die aus fortlaufenden Reaktionen resultierenden Verschiebung wurde, die zu geringe Temperaturabkühlrate von etwa $6 \cdot 10^4$ K/s im vorderen Teil der Sonde identifiziert.

Die ermittelten Volumenströme bei einer Messzeit von 90 s führten zu einem mehr als zehnfachen Volumenaustausch für jeden Probenbehälter. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass es zu keiner Vermischung von Gasproben zwischen unterschiedlichen HAB kommt.

4 Auslegung und Aufbau einer modularen Versuchsanlage zur Untersuchung von brennstoffreichen POX-Flammen unter erhöhten Drücken und Vorwärmtemperaturen

Zur experimentellen Bestimmung der Konzentrationsverläufe in eindimensionalen laminaren understöchiometrischen CH_4/O_2 -Flammen bei industriell relevanten Drücken und Vorwärmtemperaturen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Versuchsanlage entwickelt. Die Auslegung und der Aufbau erfolgten modular, um eine möglichst große Flexibilität zu realisieren. Der Gesamtaufbau der Anlage, die Auslegung einzelner Module sowie die Implementierung der invasiven und in-situ Messtechnik, ist in diesem Kapitel dokumentiert.

4.1 Auslegungsparameter der Versuchsanlage

Die Auslegungsparameter (Vorwärmtemperatur und Äquivalenzverhältnis) der Versuchsanlage leiten sich unter anderem aus den Betriebsbedingungen des Sachsse-Bartholome Prozesses [5] ab und lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Maximale Edukt-Vorwärmtemperaturen von 873 K
- Maximaler Betriebsdruck von 12 bar_a

Auslegung und Aufbau einer modularen Versuchsanlage zur Untersuchung von brennstoffreichen POX-Flammen unter erhöhten Drücken und Vorwärmtemperaturen

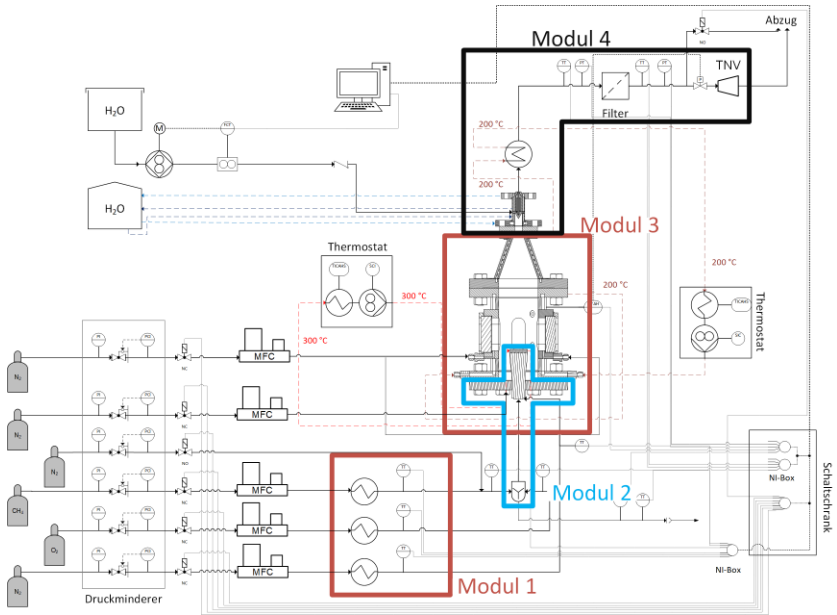


Abbildung 30: Schematische Darstellung der entwickelten Versuchsanlage mit Fokus auf die Module Vorwärmung (Modul 1), Brenner (Modul 2), Brennkammer (Modul 3) und Abgasnachbehandlung (Modul 4)

- Maximaler Gesamtvolumenstrom von circa 105 m³_N/h (Ergebnis der Addition aller eintretenden Volumenströme bei $\phi = 2,9$, $T_v = 873$ K, $p = 12$ bar_a)
- Erzeugung einer eindimensionalen Vormischflamme unter brennstoffreichen Bedingungen ($2,9 \leq \text{Äquivalenzverhältnis} \leq 3,3$)
- Einsatz von optischer Messtechnik
- Einsatz von invasiver Messtechnik

Eine schematische Übersicht über die gesamte Versuchsanlage zeigt Abbildung 30. In der Brennkammer (Modul 3, Abschnitt 4.2) wurden seitlich vier planare optische Zugänge in einer 90° Teilung angeordnet, welche den

Einsatz optischer und invasiver Messtechnik bei erhöhten Drücken ermöglichen. Mittels einer Flanschverbindung wurde das Modul Brenner (Modul 2, Abschnitt 4.3), bestehend aus Mischer, Diffusor und Brennerplatte, an der Unterseite der Brennkammer befestigt. Die Abgasnachbehandlung (Modul 4, Abschnitt 4.4) wurde mit dem oberen Flansch der Brennkammer verbunden. Sie setzte sich zusammen aus Zweistoffdüse, nachfolgender Einlaufstrecke, Rußfilter und thermischer Nachverbrennung (TNV). Die Temperaturkonditionierung der Edukte erfolgte mittels des Moduls Vorwärmung (Modul 1, Abschnitt 4.5). Für die Implementierung der optischen und invasiven Messtechnik wurden weitere Module entwickelt (Abschnitt 4.6). In den folgenden Abschnitten (4.2 – 4.6) werden die Auslegung und Funktion der Module erläutert.

Die zur Auslegung der einzelnen Module verwendeten Massenströme ergaben sich aus der numerischen Betrachtung der experimentell untersuchten Flammen (Abschnitt 4.1.1).

Die Reinheit der mittels Gasflaschen bereitgestellten Gase betrug für Methan und Sauerstoff $\geq 99,5\%$ und Stickstoff $\geq 99,999\%$. Neben den Edukten (CH_4 und O_2) wurden vier weitere Inertgas-Ströme (N_2) in Form von Hüll- und Spülströmen in die Brennkammer geleitet. Die Regelung der Eingangsströme erfolgte mittels thermischer Massendurchflussregler (MFC) der Firma *Bronkhorst High-Tech*.

Der Betriebsdruck der Anlage wurde mittels eines Prozessregelventils (RC200 ReCo) der Firma *Badger Meter* in Kombination mit einem digitalen Drucksensor (P-502C-21KA-RGD-49-K) der Firma *Bronkhorst High-Tech* geregelt. Das Ventil wurde im Modul 4, zwischen Filter und TNV verbaut und der Drucksensor an der Brennkammer montiert.

Zur Überwachung der Anlage wurden an diversen Positionen der einzelnen Module Temperaturen, Drücke und Flüsse überwacht. Im Störfall wurde die Gaszufuhr mittels Magnetventilen gestoppt, die Anlage mit N_2 gespült und in einen drucklosen, betriebs sicheren Zustand überführt.

4.1.1 Numerische Ermittlung der laminaren Flammgeschwindigkeiten unter erhöhten Drücken

Zur Berechnung des gesamten Normvolumenstroms des Versuchsstandes wurden die laminaren Flammgeschwindigkeiten mit dem PREMIX Code [187] in Ansys Chemkin Pro 19.0 in Kombination mit dem CalTech2.3-Mechanismus ermittelt.

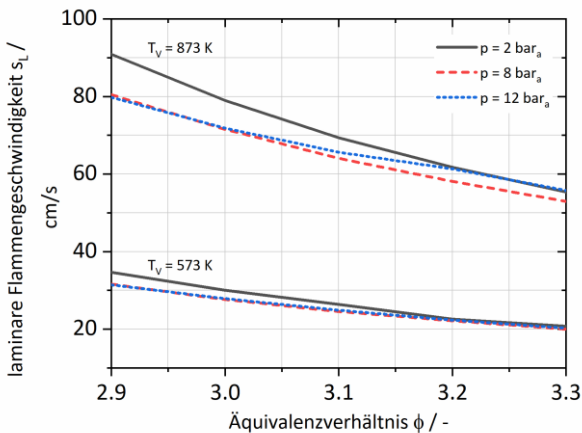


Abbildung 31: Berechnete (CalTech2.3) laminare Flammgeschwindigkeiten s_L als Funktion des Äquivalenzverhältnisses ϕ , für drei Druckstufen bei zwei Vorwärmtemperaturen.

Abbildung 31 zeigt den Einfluss des Äquivalenzverhältnisses für zwei Vorwärmtemperaturen (573 K und 873 K) bei drei Druckstufen (2, 8 und 12 bar_a). Der Flammgeschwindigkeitsbereich über alle Betriebsbedingungen hinweg bewegt sich zwischen 20 cm/s bis 90 cm/s.

4.2 Brennkammer

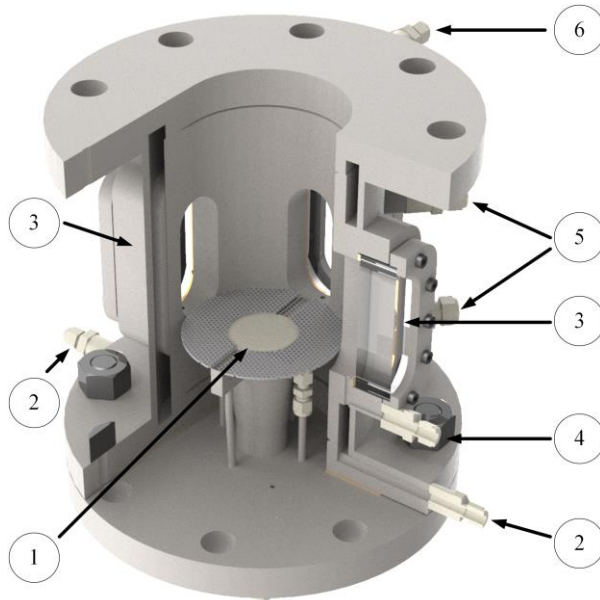


Abbildung 32: Teilschnittzeichnung der Druckbrennkammer. (1) Modul Brenner, (2) Thermoöl Einlass, (3) Optische Zugänge, (4) N₂ – Spülung der optischen Zugänge, (5) physische Zugangsöffnungen, (6) Thermoöl Auslass.

Abbildung 32 zeigt eine Teilschnittzeichnung der entwickelten Druckbrennkammer. Diese wurde aus hitzebeständigem Edelstahl (1.4878, AISI 321H) in einer Doppelrohrausführung gefertigt und schließt mit einem oberen und unteren Flansch (PN40 DIN2527 DN150) ab. Die Maße des inneren und äußeren Rohres betragen 140 x 10 mm und 170 x 5 mm, die Länge betrug 300 mm. Der äußere Ringspalt wurde mittels Thermoöl (Transcal N, BP) auf eine Temperatur von 150°C temperiert.

Für optische Zugänge in die Brennkammer wurden vier Quarzglas Fenster (HPFS, *Corning*, Höhe x Länge x Breite = 30 x 100 x 60 mm) eingesetzt. Schleier-Stickstoff wurde an der Fensterinnenseite in die Brennkammer geführt, um Rußablagerungen an den Fenstern zu minimieren.

Der obere der beiden physischen Zugänge wurde zur Temperaturüberwachung der Flamme und Messung des Brennkammerdrucks genutzt. Zusätzlich diente dieser Zugang, in Kombination mit einer Berstscheibe (0.500IN FRB, *BS&B*) als mechanische Drucküberwachung. Durch den unteren Zugang wurde ein Elektrozünder (TGI 7.5-12/100W, *Kromschroder*) für den Zündvorgang der Flamme in die Brennkammer geführt.

4.3 Brenner

Eine Teilschnittzeichnung des Brenner-Moduls, welches sich aus Mischer (Abschnitt 4.3.1), Diffusor (Abschnitt 4.3.2) und Brennerplatte (Abschnitt 4.3.3) zusammensetzt, zeigt Abbildung 33.

Unmittelbar stromauf des statischen Mischers wurden die reinen Edukte Methan und Sauerstoff in einem T-Stück zusammengeführt und im Mischer homogen vermischt. Ein Diffusor diente zur Querschnittserweiterung hin zur Brennerplatte, welche den Abschluss des Diffusors bildete. Die vertikale Position der Brennerplatte wurde so gewählt, dass sich die Oberseite der Brennerplatte 2 mm oberhalb der unteren Kante der optischen Zugänge befindet.

Im Flansch des Moduls Brenner befanden sich zwei Zugänge für den Thermoöl Kreislauf zur Konditionierung der Temperatur der Brennerplatte, zwei Zugänge für die separate N₂-Lasergangspülung und zwei Zugänge für den N₂-Hüllstrom der Brennkammer. Ein Lochblech, positioniert auf der Brennerplatte, diente zur Strömungsgleichrichtung des Hüllstroms der Brennkammer oberhalb der Brennerplatte. Der Zweck der zusätzlichen N₂-Ströme und Einbauten zur Strömungsgleichrichtung war die Verhinderung von Rezirkulationszonen im Inneren der Brennkammer für einen Bereich der ersten

10 mm oberhalb der Brennerplatte, da diese die Ergebnisse der optischen Messtechnik verfälschen.

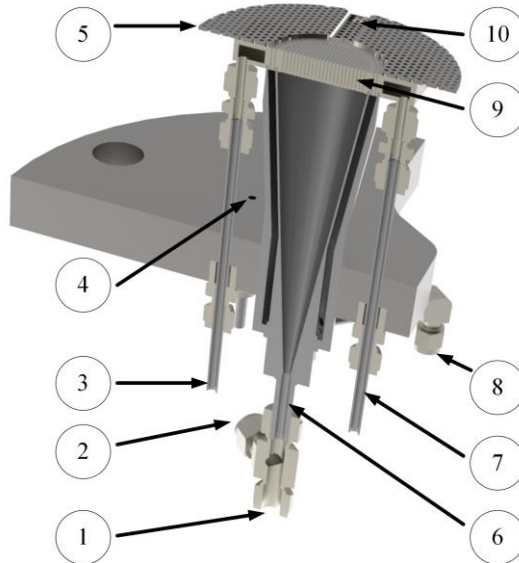


Abbildung 33: Teilschnittzeichnung des Moduls Brenner. (1) CH₄-Einlass, (2) O₂-Einlass, (3) Thermoöl Einlass, (4) N₂-Hüllstrom Flansch, (5) Lochblech, (6) Mischer, (7) Thermoöl Auslass, (8) N₂-Hüllstrom Brennerplatte, (9) Brennerplatte, (10) N₂-Spülung Lasergang.

4.3.1 Mischer

Die Anforderungen an den Mischer waren die Bereitstellung eines homogenen CH₄/O₂-Gemisches an dessen Austritt und, aus sicherheitstechnischem Grund, das Verhindern der Zündung des Gemisches unterhalb der Brennerplatte. Der konstruktive Ansatz war die Wahl eines Mischers, in dem die maximale Verweilzeit τ_M inklusive der Verweilzeit im Diffusor τ_D geringer ist

als die Hälfte der Zündverzugszeit ($\tau_M + \tau_D \leq 0,5 \tau_{ZV}$). Die Zündverzugszeiten wurden mittels numerischer Simulation von Plug-Flow-Reaktoren in Ansys Chemkin Pro 19.0 mit zwei detaillierten Reaktionsmechanismen (GRI3.0 [120] und CalTech2.3 [195]) berechnet, da diese die gesamte Bandbreite der betrachteten Reaktionsmechanismen (Abschnitt 3.1) wiedergeben.

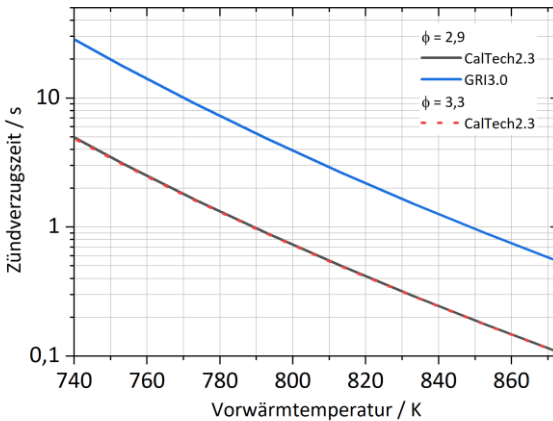


Abbildung 34: Vergleich berechneter Zündverzugszeiten für CH_4/O_2 -Gemische als Funktion der Vorwärmtemperatur für $\phi = 2,9$ und $3,3$, $T_v = 873 \text{ K}$, $p = 12 \text{ bar}_a$.

Abbildung 34 zeigt den Verlauf der Zündverzugszeiten als Funktion der Vorwärmtemperatur für zwei Äquivalenzverhältnisse ($\phi = 2,9$ und $3,3$) bei einem Druck von 12 bar_a . Dieser Verlauf entspricht den geringsten zu erwartenden Zündverzugszeiten, da geringerer Druck zu einer Zunahme der Zündverzugszeit führt. Für den betrachteten Bereich sind die mit dem CalTech2.3 (rote Linie) berechneten Zündverzugszeiten, verglichen mit dem GRI3.0 (blaue Linie), um mehr als den Faktor fünf geringer. Die Zunahme des Äquivalenzverhältnisses (schwarze Linie) hingegen verlängert die Zündverzugszeit um weniger als 5%. Die für die Auslegung des Mischers verwendete

minimale Zündverzugszeit betrug $\tau_{ZV,min} = 0,11 \text{ s}$ ($\phi = 2,9$, $p = 12 \text{ bar}_a$, $T_v = 873 \text{ K}$).

Die Verwendung statischer Mischer wurde als vielversprechender Ansatz betrachtet, um die Anforderungen der schnellen Vermischung zu erfüllen und eine Schichtbildung stöchiometrischer CH_4/O_2 Gemische zu vermeiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Kenics Mischer (KM tube mixer 3/16", *ChemineerTM*) eingesetzt. Zur Untersuchung der Mischgüte des verwendeten statischen Mixers ($d_M = 4,8 \text{ mm}$, $l_M = 40 \text{ mm}$) wurde ein CAD Modell entwickelt und für den Fall der geringsten Zündverzugszeiten numerisch untersucht (Ansys CFX).

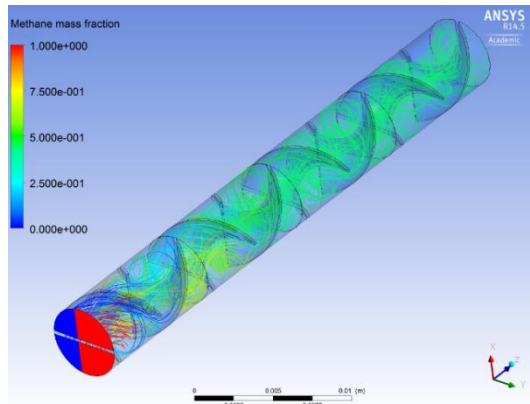


Abbildung 35: CAD Modell eines statischen Kenics Mixers zur numerischen Untersuchung der Mischgüte, inklusive berechneter Stromlinien für den Betriebspunkt $\tau_{ZV,min}$. Die farbliche Kennzeichnung der Stromlinien zeigt den CH_4 -Massenbruch der Mischung.

Das Ergebnis der numerischen Untersuchung zeigt Abbildung 35. Die verwendete Randbedingung für den Einlass stellt den Fall bei dem CH_4 (rot) und O_2 (blau) unvermischt in den Mischer strömen dar. Die Strömungsgeschwindigkeit am Einlass $u_M \approx 60 \text{ m/s}$ bestimmt sich aus dem Durchmesser des

Mischers und dem berechneten Massenstrom des Gasmisches. Die farbliche Kennzeichnung der Stromlinien zeigt den Methan Massenbruch Y_{CH_4} der Mischung.

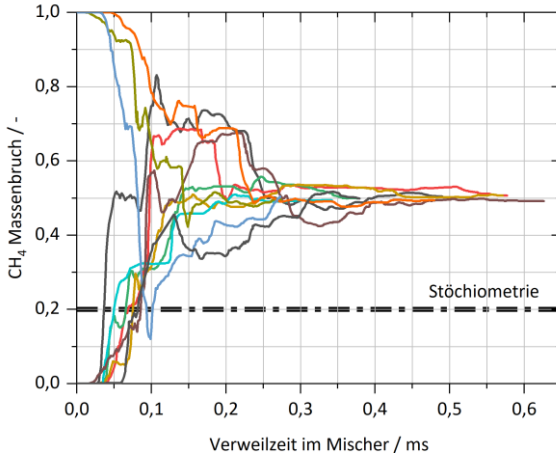


Abbildung 36: Verlauf des CH₄-Massenbruchs entlang diskreter Stromlinien über der Verweilzeit im Mischer für $\phi = 2,9$, $T_v = 873$ K, $p = 12$ bar.

Zur Quantifizierung der Ergebnisse ist in Abbildung 36 der Methan Massenbruch ausgewählter Stromlinien über der Verweilzeit im Mischer aufgetragen. Ab einer Verweilzeit von $\tau = 0,55$ ms zeigen alle betrachteten Stromlinien einen nahezu konstanten CH₄-Massenbruch. Die Verweilzeiten im Mischer variieren zwischen $0,4 \text{ ms} \leq \tau_M \leq 0,65 \text{ ms}$. Die Verweilzeit im eingesetzten Diffusor ($\tau_D \approx 50 \text{ ms}$) ist um etwa den Faktor 100 höher als im Mischer selbst. Dies verdeutlicht die Bedeutung einer schnellen und homogenen Mischung der Edukte im Mischer, um Selbstzündung unterhalb der Brennerplatte durch zu lange Verweilzeiten oder Strähnen mit Gemischzusammensetzungen nahe der Stöchiometrie (und somit erheblich kürzeren Zündverzugszeiten) zu verhindern. Die numerische Untersuchung zeigt, dass

bei den verwendeten Geometrien des Mischers und Diffusors das genannte Verweilzeit-Sicherheitskriterium ($\tau_M + \tau_D \leq 0,5 \tau_{ZV}$) erfüllt ist.

4.3.2 Diffusor

Zur Realisierung eines einheitlichen Strömungsfeldes am Brennerplatteneintritt wurde ein Diffusor in Form eines Doppelkegels (Abbildung 37), zur Querschnittserweiterung vom Auslass des Mischers ($d_M = 4,8 \text{ mm}$) zum Einlass der Brennerplatte ($d_{Br} = 40 \text{ mm}$), verwendet. Der halbe Öffnungswinkel betrug 7° , um einen Strömungsabriss im inneren des Kegels zu verhindern.

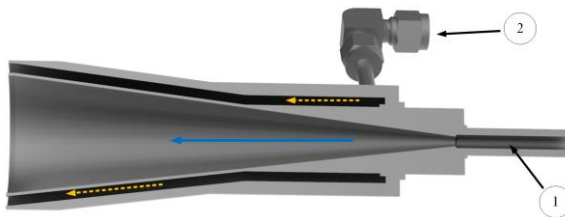


Abbildung 37: Schnittzeichnung des Diffusors. Im Inneren findet die Querschnittserweiterung der vorgemischten Edukte (blauer Pfeil) nach dem Austritt des Mischers (1) statt. Im äußeren Ringspalt (gelbe Pfeile) strömt der N_2 Hüllstrom der Brennerplatte (2).

Die Integration des N_2 -Hüllstroms der Brennerplatte in den Außenkegel des Diffusors hatte zwei Vorteile:

1. Der N_2 -Strom war ebenfalls auf die Vorwärmtemperatur der Edukte konditioniert und fungierte aus diesem Grund als Dämmschicht, welche die Wärmeverluste der vorgemischten Gase minimiert.
2. Der Massenstrom wurde so geregelt, dass die Austrittsgeschwindigkeit des N_2 -Stroms der Austrittsgeschwindigkeit der vorgemisch-

ten Edukte gleich, um den Flammenfrontbereich über der Brennerplatte vor Scherkräften zu schützen.

4.3.3 Brennerplatte

Zur experimentellen Ermittlung von Konzentrations- und Temperaturprofilen in vorgemischten CH_4/O_2 Flammen war es das Ziel eine flache Flamme zu untersuchen, welche 1D-Bedingungen darstellen soll. Dementsprechend war die Homogenität des Strömungsprofils und die Ebenheit der Flammenfront von großer Bedeutung. Zur Realisierung einer solchen Flamme wurde ein quadratisches Lochmuster ($d_L = 0,5 \text{ mm}$) in die Brennerplatte integriert.

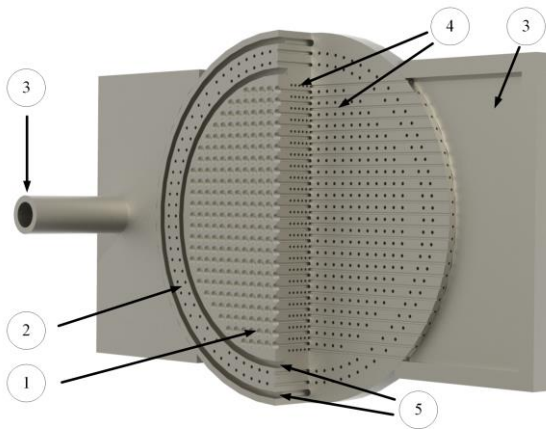


Abbildung 38: Teilschnittzeichnung der Brennerplatte. (1) quadratisches Lochmuster der Hauptströmung, (2) radiale Löcher des N_2 – Hüllstroms, (3) Thermoeinschluss, (4) integrierte Kühlkanäle, (5) Rundnut zur Montage der Brennerplatte am Diffusor.

Eine Teilschnittzeichnung der Brennerplatte ist in Abbildung 38 dargestellt. Der Gesamtdurchmesser der Brennerplatte betrug $d_{Br} = 55 \text{ mm}$. Im inneren

Bereich ($d_{Br,Innen} = 40 \text{ mm}$) befand sich das quadratische Lochmuster der Hauptströmung. In dem äußeren Ringspalt wurden radial verteilte Löcher für den N_2 -Hüllstrom angebracht. Da die maximalen Vorwärmtemperaturen nah an den Temperaturen der Selbstzündung lagen, war ein Überhitzen der Brennerplatte auf Grund von Wärmeübergang von der Flamme an die Brennerplatte zu verhindern. Des Weiteren war mit einer thermischen Überbelastung der Materialien auf Grund der hohen thermischen Energiedichten bei hohen Drücken zu rechnen. Aus diesen Gründen wurden horizontale Kanäle zur Konditionierung der Brennerplattentemperatur ($d_k = 0,4 \text{ mm}$) in die Brennerplatte integriert. Aus der minimalen Wandstärke ($s_{Wand} = 0,4 \text{ mm}$) zwischen Kanal und Loch bestimmte sich der Abstand der vertikalen Löcher zu $s_L = 1,7 \text{ mm}$. Zwei Rundnuten dienen zur Montage der Brennerplatte an dem Doppeldiffusor. Die dem Diffusor zugewandten Hauptlöcher wurden konisch auf einen Durchmesser von $d_{Br,K} = 1,4 \text{ mm}$ erweitert, um Rezirkulationszonen unterhalb der Brennerplatte zu minimieren und so eine enge Verweilzeitverteilung der vorgemischten Edukte zu erreichen. Zur Versorgung mit Thermoöl dienten zwei Edelstahltaschen an der Seite der Brennerplatte.

Die Brennerplatte wurde aus den kombinierten Verfahren der Ätztechnik und dem Diffusionsschweißen hergestellt, um die komplexe Geometrie der integrierten Kühlkanäle zu realisieren. Zwei Typen (Typ 1 ohne Kanal, Typ 2 mit Kanal) von Edelstahl Folien (Werkstoffnummer: 1.4876) mit einer Dicke $h_{Br} = 0,4 \text{ mm}$ wurden verwendet. Sowohl das Lochmuster als auch die Nuten der halben Kühlkanäle (24 pro Folie) wurden in die Metallfolie geätzt. Eine mikroskopische Aufnahme einer Folie Typ 2 zeigt Abbildung 39 a). Das obere und untere Ende der Brennerplatte bildeten je sechs Folien Typ 1, 14 Folien Typ 2 ergaben den Mittelteil der Brennerplatte. Diese wurden in Paaren gestapelt, sodass zwei Nuten einen Kühlkanal ergaben (Abbildung 39 b)). Dies ergab eine Gesamtzahl von 168 in die Brennerplatte integrierten Kühlkanälen.

Ein großer Abstand zwischen den Löchern beeinflusst das Profil der flachen Flamme durch die Ausbildung einzelner Jets negativ. Abbildung 40 zeigt CH*

Chemilumineszenz-Bilder von CH_4/O_2 -Flammen bei $\phi = 2,9$, $T_v = 573 \text{ K}$ und $p = 1\text{-}5 \text{ bar}_a$. Mit zunehmendem Druck (von links nach rechts) ist das Ausprägen einzelner Jets im unteren Bereich der Flamme erkennbar, welche sich jedoch nach ein bis drei Millimetern zu einem Flammenteppich vereinen.

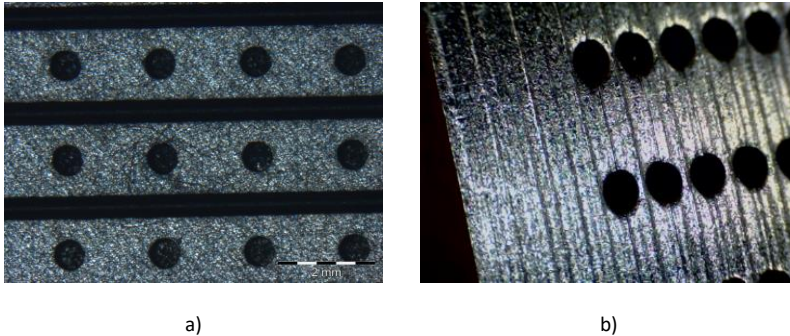


Abbildung 39: Mikroskopische Aufnahme einzelner Folien der Brennerplatte. a) Lochmuster und Kühlkanäle (Längenmaßstab = 2 mm), b) Seitenansicht der diffusionsgeschweißten Brennerplatte.

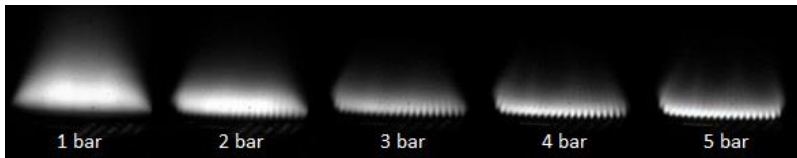


Abbildung 40: CH^* Chemilumineszenz-Bilder von CH_4/O_2 -Flammen bei $\phi = 2,9$, $T_v = 573 \text{ K}$ und $p = 1\text{-}5 \text{ bar}_a$ (von links nach rechts).

Die entwickelte Brennerplatte bildete den Kompromiss zwischen Lochabstand und Kühlanforderung der Brennerplatte. Nach ausführlicher Recherche erschien der Ansatz von diffusionsgeschweißten Platten als beste Variante, um die komplexe Geometrie zu realisieren. Die Fertigung der

Brennerplatte wurde am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) am Karlsruher Institut für Technologie (Campus Nord) realisiert.

Die Geometrie der Brennerplatte ist in Bezug auf die Generierung von flachen Flammen nicht optimal, da die Abstände zwischen den Bohrungen relativ groß sind. Dies führt zu höheren Impulsen der austretenden Jets. Die Qualität der Flamme hinsichtlich ihrer Eindimensionalität wurde deshalb experimentell untersucht. Die Ergebnisse des Vergleichs mit dem entwickelten Heat-Flux-Brenner werden in Abschnitt 6.1 detailliert beschrieben.

4.4 Abgasnachbehandlung

Das Modul Abgasnachbehandlung setzte sich zusammen aus Quench, Partikelfilter und thermischer Nachverbrennung und wurde an das obere Ende der Brennkammer geflanscht.

Die Funktion des Quenches war die Abkühlung des heißen Abgases auf einen Temperaturbereich von $423 \text{ K} < T_A \leq 573 \text{ K}$. Die obere Grenze ergab sich aus der maximal zulässigen Temperatur des Abgases am Prozessregelventil. Die untere Grenze aus der nicht zu unterschreitenden minimalen Temperatur, um Wasserkondensation zu verhindern. Der Quench wurde in Form einer außenmischenden Zweistoffdüse (Abbildung 41) und einem Rohr realisiert, bei der der heiße Abgasstrom (1) zur Verdampfung des Wassers (4) genutzt wird. Eine innere Wasserkühlung (3) und ein äußerer Thermoölkreislauf (2) dienen als Schutz vor Überhitzung. An den Austritt der Düse wurde ein Rohr ($d_{l,\text{Rohr}} = 0,012 \text{ m}$, $l_{\text{Rohr}} = 2 \text{ m}$) geflanscht.

Um eine Beeinträchtigung der Funktionalität des Prozessregelventils auf Grund von Rußablagerungen zu verhindern, wurde ein Modul mit einem mittels Thermoöl temperierten Partikelfilter (DuraTrap GC 200/8, *Corning*) in das System integriert. Der Partikelfilter wurde auf eine Temperatur von 423 K temperiert, um die Kondensation von Wasser im Filter zu verhindern.

Die toxischen (bspw. CO) und brennbaren (H_2 , KWS) Komponenten im Abgas wurden in einem letzten Schritt in einer thermischen Nachverbrennung

(TNV) der Firma *Birk GmbH* vollständig zu CO_2 und H_2O umgesetzt und über einen Abzug abgeführt.

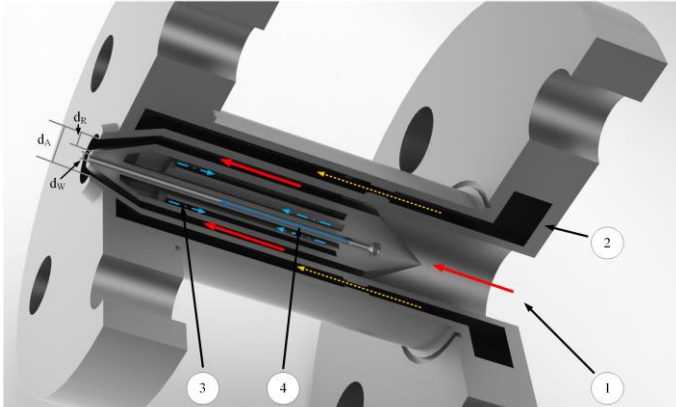


Abbildung 41: Teilschnittzeichnung der entwickelten Zweistoffdüse. (1) Abgasstrom, (2) Äußerer Thermoölkreislauf, (3) Innere Wasserkühlung, (4) Wasser für Quench.

4.5 Eduktvorwärmung

Zur Realisierung der Temperaturkonditionierung der drei Eingangsströme Methan, Sauerstoff und Stickstoff (siehe Abschnitt 4.3.2) in das Modul Brennerplatte wurden elektrische Vorheizer anhand der Berechnungsvorschriften des VDI-Wärmeatlas [215] entwickelt und ausgelegt. Aus Sicherheitsgründen (Flammenrückschlag) und zur Erhöhung der Flexibilität wurde für jeden der drei Eingangsströme ein eigenständiger Vorheizer gefertigt.

Die Anforderungen können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Maximale Vorwärmtemperaturen von 873 K
- Betriebsdruck von bis zu 12 bar_a

- Minimale Verweilzeiten, um die Dissoziation von Methan zu verhindern

Das Konzept der elektrischen Vorheizer basierte auf dem Temperieren einer großen Masse auf eine konstante Temperatur. Hierfür wurden zwei Halbschalen aus Stahl verwendet, welche mittels Heizpatronen aufgeheizt wurden. Durch die große Masse reagierte der Vorwärmer träge auf Temperaturänderungen, bot jedoch den großen Vorteil, dass trotz der Bandbreite zu erwartender Gasströme eine konstante Austrittstemperatur realisierbar war.

Für die Dimensionierung der Wärmeübertrager wurden der minimal ($\phi = 3,3$, $p = 2 \text{ bar}_a$) und maximal ($\phi = 2,9$, $p = 12 \text{ bar}_a$) vorgesehene CH_4 und O_2 Massenstrom bei der maximalen Vorwärmtemperatur ($T_{V,\max} = 873 \text{ K}$) verwendet.

Die minimal berechnete Länge, unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 100%, betrug $l_{\min} = 0,5 \text{ m}$. Aufgrund des maximalen flächenbezogenen Energieeintrags und der Flexibilität wurde die Länge auf $l_{\text{neu}} = 1 \text{ m}$ erhöht. Die Verweilzeiten der Edukte in den Wärmeübertragern betrug für Methan $36 \text{ ms} \leq \tau_{\text{CH}_4} \leq 50 \text{ ms}$ und für Sauerstoff $50 \text{ ms} \leq \tau_{\text{O}_2} \leq 82 \text{ ms}$.

Für die Gasströme wurden die Halbschalen mit Nuten für fünf $4 \times 1 \text{ mm}$ Rohre versehen, die im gleichen Abstand angeordnet wurden. Zusätzlich wurden Nuten für 12 (sechs pro Stirnseite) Heizpatronen (GH01150, *Horst GmbH*) in jede Halbschale eingelassen. Jede der verwendeten Heizpatronen besaß eine Heizleistung von 600 W , was zu einer maximalen Heizleistung von $7,2 \text{ kW}$ pro Wärmeübertrager führte.

4.6 Implementierung der Messtechnik zur Ermittlung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen unter erhöhten Vorwärmtemperaturen und Drücken

4.6.1 In-situ Messtechnik TDLAS

Zur Ermittlung der Temperatur und H₂O Konzentration mittels TDLAS wurden drei glasfasergekoppelte Diodenlaser (14-poliger Butterflyaufbau) der Firma *NanoPlus GmbH*, mit Zentralwellenlängen von 1344,5 nm (A), 1392,3 nm (B) und 1853,5 nm (C), verwendet (siehe Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2).

Der für die Druckanlage spezifische optische Aufbau, sowie die Ermittlung des Strahldurchmessers und der Absorptionslänge sind Gegenstand dieses Abschnittes.

4.6.1.1 Optischer Aufbau

Auf Grund des eng aneinander liegenden Wellenlängenbereichs der Dioden A und B wurden dieselben Glasfasern (SMF28, *Thorlabs*), Kollimatoren (CFC-8X-C, *Thorlabs*) und InGaAs-Detektoren (PDA10CS-EC, *Thorlabs*) verwendet. Die Lasersignale wurden mittels Faserkoppler (TW1550R2A1, *Thorlabs*) zusammengeführt und anschließend durch einen 50:50 Strahlteiler (TW1430R5A1, *Thorlabs*) in Mess- und Referenzstrahl aufgeteilt. Die Detektoren sind in einem Wellenlängenbereich von 900 – 1700 nm sensitiv.

Der Messaufbau der Diode C glich dem bereits beschriebenen Messaufbau, mit für den gewählten Wellenlängenbereich geeigneten Komponenten der Firma *Thorlabs*: Glasfaser (SM2000), 50:50 Strahlteiler (TW2000R5A1B), Kollimatoren (F028APC-2000) und Detektoren (PDA10D). Diese sind für einen Wellenlängenbereich von 800 – 2600 nm sensitiv.

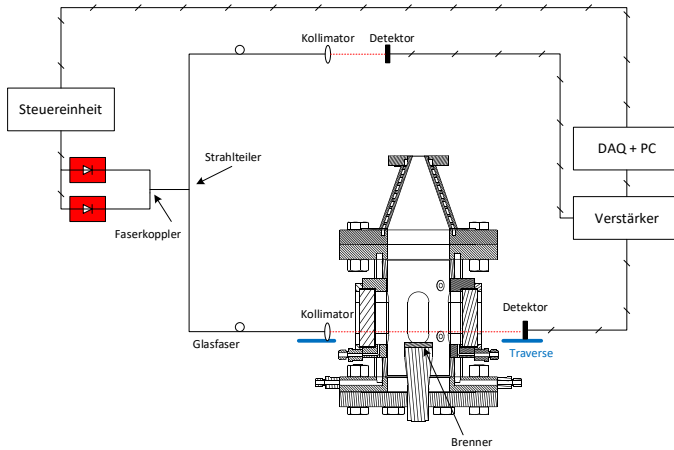


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Druckbrennkammer mit dem Aufbau des TDLAS Systems.

Der Aufbau des optischen Messsystems ist schematisch für die Dioden A und B in Abbildung 42 dargestellt. Dieser wurde an einem separaten Gestell außerhalb der Brennkammer aufgebaut, um eine Übertragung von Vibrationen auf die empfindliche Messtechnik zu verhindern. Zur Bestimmung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen wurde der optische Messaufbau durch eine Lineareinheit (M-414.3DG, *Physikalische Instrumente*) in vertikaler Richtung traversiert. Der maximale Stellweg der Traverse betrug 300 mm mit einer minimalen Schrittweite von $0,1 \mu\text{m}$ und einer Wiederholgenauigkeit von $1 \mu\text{m}$. Auf dem Schlitten der Traverse wurde eine U-förmige Schienenkonstruktion platziert, welche die Brennkammer umrahmt. Kollimator und Detektor wurden an zwei gegenüberliegenden optischen Brennkammerzugängen positioniert. Zur vertikalen und horizontalen Ausrichtung des Laserstrahls durch die Druckbrennkammer wurde der Kollimator in einen justierbaren fünf-Achs-Kollimatoradapter (K5X1, *Thorlabs*) eingebaut. Auf der Detektorseite wird der Laserstrahl durch einen justierbaren Spiegel (KM100CP/M und PF10-03-M01, *Thorlabs*) um 90° umgelenkt und auf den Detektor ausgerichtet. Eine zusätzliche bikonvexe Sammellinse (LB1014-C,

Thorlabs) und eine plankonvexe Linse (LA1252-C, *Thorlabs*) wurden verwendet, um den Laserstrahl auf den Detektor zu fokussieren. Zur Verbesserung des SNR (signal-to-noise ratio, Signal-Rausch-Verhältnis) wurde ein dichromatischer Spiegel (DMLP1500R, *Thorlabs*) verwendet, der die Eliminierung eines Großteils der Rußstrahlung ermöglicht. Sowohl Dichromat als auch Linse wurden mittels einer würfelförmigen Halterung (CM1-DCH, *Thorlabs*) mit integriertem optischem Rohr (SM1L40, *Thorlabs*) im Strahlengang positioniert. Um von den eingebauten Quarzglasern verursachte Interferenz zu umgehen, wurde der Laserstrahl in einem horizontalen Winkel ($< 5^\circ$) zur Brennkammer positioniert. Mittels Fluoreszenzkarten der entsprechenden Wellenlängenbereiche wird der Laserstrahl händisch justiert.

Um eine Überlagerung der Signale, bei dem Einsatz derselben Glasfaser für Dioden A und B, zu verhindern erfolgte die Ansteuerung der Dioden zeitversetzt nach folgendem Schema: 1. Verfahren der Traverse, 2. Messung Diode A, 3. Messung Diode B.

4.6.1.2 Strahldurchmesser

Die Strahlprofile der verwendeten Laserdioden wurden im Vorfeld ermittelt (Abschnitt 0). Die 10/90 ‚knife-edge‘ Breite $d_{B,90}$ der Laserstrahlen der Dioden A, B und C sind $1013 \mu\text{m}$, $1207 \mu\text{m}$ und $1671 \mu\text{m}$. Zur Erhöhung der räumlichen Auflösung wurden Fokussierlinsen (LB1676-C, *Thorlabs*) in den Messaufbau integriert.

Tabelle 7: Parameter des Strahlprofils und die räumliche Auflösung des Laserstrahls der Dioden A, B und C für Untersuchungen an der Druckbrennkammer.

Dioden Laser	$d_{B,90} / \mu\text{m}$	$d_{B,min} / \mu\text{m}$	$l_{\text{Rayleigh}} / \text{mm}$	$d_{B,20\text{mm}} / \mu\text{m}$
A	1013	168	16	268
B	1207	148	12	287
C	1671	140	9	341

In Tabelle 7 sind der 90% Strahldurchmesser vor der Linse, der messaufbau-spezifische minimale Durchmesser $d_{B,min}$ der Strahltaile (im Mittelpunkt der Brennerplatte), die charakteristische Rayleigh Länge $l_{Rayleigh}$ und der Strahldurchmesser an den Rändern der Brennerplatte $d_{B,20mm}$ für die Untersuchungen in der verwendeten Druckbrennkammer aufgelistet.

Dieses, um Fokussierlinsen erweiterte, TDLAS-System ermöglichte Messungen von Temperaturen und H_2O -Konzentrationen mit einer Schrittweite von 0,5 mm.

4.6.1.3 Bestimmung der Absorptionslänge

Eine CCD Kamera (mvBlueFox-223G mit 1360 x 1024 pixel, *MatrixVision*) mit einem Bandpassfilter (FB430-10, *Thorlabs*) bei 430 ± 10 nm (CH* Chemilumineszenz) wurde verwendet, um die Absorptionslänge in der Flamme mittels graphischer Analyse zu ermitteln.



Abbildung 43: Ermittlung der Absorptionslänge mittels graphischer Analyse für $\phi = 2,9$, $T_v = 473$ K und $p = 1$ bar_a.

Abbildung 43 zeigt die Überlagerung des Referenzbildes (schwarze Quadrate und Buchstaben) und eines Bildes einer Flamme bei $\phi = 2,7$, $T_v = 300$ K und $p = 1$ bar_a. Mittels des definierten Musters (1 cm Kantenlänge) des Referenz-

renzbildes konnte die Pixelauflösung der Kamera ($160\ \mu\text{m} \times 180\ \mu\text{m}$) ermittelt werden.

4.6.2 Ex-situ Messtechnik GC/MS

Für den Einsatz invasiver Messtechniken in der Brennkammer wurde ein separates Modul entwickelt, das Probenentnahmen bei verschiedenen Höhen über dem Brenner auch bei erhöhtem Druck ermöglichte. Als Zugang wurde einer der vier optischen Zugänge der Brennkammer genutzt. Eine Teilschnittzeichnung dieses Moduls zeigt Abbildung 44.

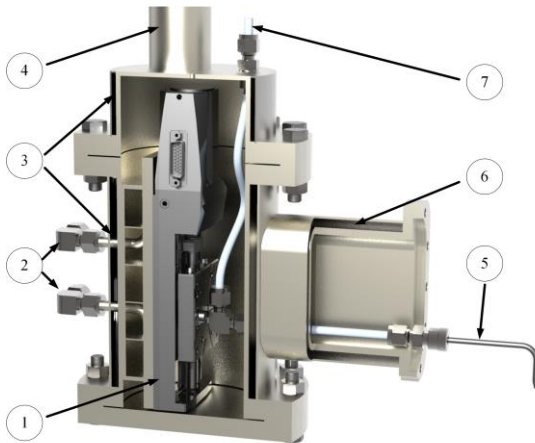


Abbildung 44: Teilschnittzeichnung des entwickelten Moduls zur invasiven Probenentnahme. (1) Traverse, (2) innerer Kühlkreislauf, (3) äußerer Kühlkreislauf des Behälters, (4) druckfeste Kabeldurchführung, (5) Quarzglassonde, (6) Kühlkreislauf des Übergangsstückes, (7) Probenentnahmeleitung zum GC/MS.

Eine Traverse (L-406.20SD00) der Firma *Physikalische Instrumente* (1) wurde im Inneren des entwickelten Moduls platziert, um die vertikale Bewegung der Sonde zu realisieren. Der maximale Stellweg der Traverse lag bei 52 mm

mit einer minimalen Schrittweite von $0,2\ \mu\text{m}$ und einer Wiederholgenauigkeit von $0,5\ \mu\text{m}$. Die maximal zulässige Umgebungstemperatur im Inneren des Moduls war über die elektrischen Komponenten der Traverse definiert und betrug $343\ \text{K}$. Aus diesem Grund wurden zwei Kühlkreisläufe integriert. Der Erste diente der Kühlung des Übergangstücks zwischen Brennkammer und dem Druckbehälter der Traverse (6). Der Zweite diente zur Kühlung des Druckbehälters (3) und der Montageplatte (2) der Traverse. Für die Ansteuerung des Traversenmotors im Inneren des Moduls wurde eine druckfeste Leitungseinführung (4) durch den Deckel des Moduls geführt.

Ein Partikelfilter ($15\ \mu\text{m}$ Porengröße, *Swagelok*) wurde außerhalb des Moduls in die Probenentnahmeleitung zum GC/MS (7) integriert, um das GC/MS vor Verschmutzung zu schützen. Zur Realisierung der vertikalen Bewegung der Sonde (5) wurde im Inneren des Traversenmoduls die Probenentnahmeleitung in Form eines flexiblen Ringwellschlauches verwirklicht. Die eingesetzte Quarzglassonde (5) entsprach der bei den atmosphärischen Versuchen eingesetzte Sonde (Abschnitt 3.4).

Aufgrund der Kühlung des Moduls konnte nur die trockene Abgaszusammensetzung mittels GC/MS gemessen werden. Für die Bestimmung der feuchten Abgaszusammensetzung bei erhöhtem Druck wurden die Ergebnisse der TDLAS- und GC/MS-Messungen kombiniert.

Neben der Verwendung des Moduls zur Probenentnahme ermöglichte ein Austausch der Montageplatte auf dem Schlitten der Traverse den Einsatz weiterer invasiver Messtechniken. Ein Beispiel ist ein Typ-S Thermoelement zur Temperaturmessung. Hierfür war ein druckfester Thermoelementstecker in der Bodenplatte des Traversenmoduls verbaut.

5 Untersuchung von brennstoffreichen vorgemischten CH_4/O_2 – Flammen unter atmosphärischen Bedingungen

In diesem Kapitel werden der atmosphärische Messaufbau (Abschnitt 5.1) und die atmosphärischen Untersuchungen der CH_4/O_2 -Flammen (Abschnitt 5.2) an den eingesetzten Modellbrennern gezeigt und diskutiert. Die Validierung erfolgte für das TDLAS-System an einer unterstöchiometrischen CH_4 /Luft-Flamme und wurde mit numerischen Berechnungen und Ergebnissen invasiver Messtechnik verglichen. Abschließend werden in Abschnitt 5.3 die verwendeten Reaktionsmechanismen hinsichtlich der Bildung und des Abbaus der Hauptprodukte der Verbrennung analysiert.

5.1 Experimenteller Messaufbau

Für die Ermittlung der Temperatur- und Konzentrationsprofile wurde der verwendete atmosphärische Heat-Flux-Brenner (HFB) an einem linearen Zweiachs-System (M-414.1DG, *Physikalische Instrumente*, Wiederholbarkeit von 1 μm), montiert. Dies ermöglichte eine feste Position der optischen und invasiven Messtechnik.

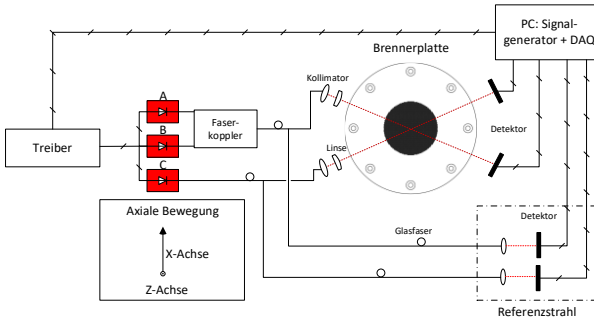


Abbildung 45: Schematische Darstellung des experimentellen Ausbaus des TDLAS Messsystems am Heat-Flux-Brenner.

Eine schematische Darstellung des optischen Messaufbaus zeigt Abbildung 45. Es wurden dieselben Komponenten verwendet, wie detailliert für den optischen Aufbau der Druckbrennkammer (Abschnitt 4.6.1.1) beschrieben. Die Laserdioden A und B wurden mittels eines Faserkopplers kombiniert und anschließend in Mess- und Referenzsignal aufgeteilt. Das System aus Kollimator und Fokussierlinse wurde auf den Mittelpunkt der Brennerplatte ausgerichtet. Der Aufbau der Diode C entsprach dem Aufbau der anderen Dioden, jedoch wurden auf Grund des Wellenzahlbereichs andere Komponenten (Glasfaser, Kollimator und Detektor) verwendet. Die Ausrichtung erfolgte mit einem Versatz von 22,5° gegenüber dem Aufbau der Dioden A und B.

Der 90/10 ‚knife-edge‘ Strahldurchmesser (Abschnitt 4.6.1.2) wurde auf Grund der geänderten Abmessungen bei den Druckversuchen gegenüber den atmosphärischen Versuchen erneut ermittelt. Der Parameter $d_{B,25\text{mm}}$ (Tabelle 8) zeigt, dass auch im Falle der atmosphärischen Messungen die Strahldurchmesser unterhalb von 0,5 mm lagen und somit ein Rastern der Flamme in dieser Schrittgröße möglich war.

Tabelle 8: Parameter des Strahlprofils und die räumliche Auflösung des Laserstrahls der Dioden A, B und C für Untersuchungen am Heat-Flux-Brenner.

Dioden Laser	$d_{B,90} / \mu\text{m}$	$d_{B,min} / \mu\text{m}$	$l_{\text{Rayleigh}} / \text{mm}$	$d_{B,25\text{mm}} / \mu\text{m}$
A	1013	168	16	312
B	1207	148	12	338
C	1671	140	9	416

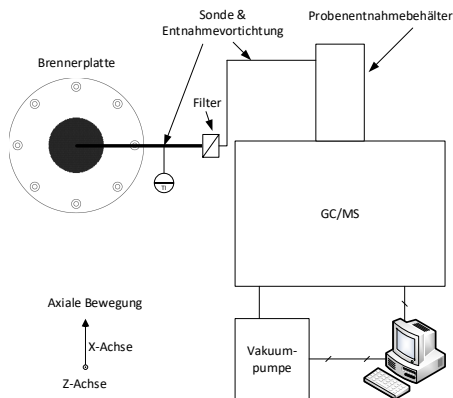


Abbildung 46: Schematische Darstellung des experimentellen Ausbaus der invasiven Messtechnik am Heat-Flux-Brenner.

Abbildung 46 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau der invasiven Probenentnahme. Die Quarzglassonde wurde mittels eines Adapters (SS-4-UT-6-400, *Swagelok*) mit der Edelstahlleitung zum GC/MS verbunden. Der Innendurchmesser der Leitung betrug 4 mm. Zum Schutz vor Partikeln wurde ein $15 \mu\text{m}$ Filter (SS-6TF-MM-6TF, *Swagelok*) vor dem GC/MS integriert. Stromab des Filters verzögerte sich der Innendurchmesser der Leitung auf $0,57 \text{ mm}$. Die gesamte Edelstahlleitung wurde mittels Heizdrähten auf eine konstante Temperatur von 423 K temperiert.

5.2 Ermittlung von Temperatur und Konzentrationsprofilen in CH₄/O₂ POX Flammen

Wie bereits erwähnt, liegt der größte Vorteil eines Heat-Flux-Brenners in der Möglichkeit eindimensionale adiabatische Flammen zu stabilisieren. In Voruntersuchungen (Abschnitt 3.2) wurde die laminare Flammgeschwindigkeit s_L für die untersuchten Äquivalenzverhältnisse ($\phi = 2,5, 2,7, 2,9$ bei $T_v = 300\text{ K}$ und $p = 1\text{ bar}_a$) separat bestimmt. Die so ermittelten Flammgeschwindigkeiten wurden für die weiteren Untersuchungen als Einlassbedingungen genutzt.

Alle in diesem Abschnitt ermittelten experimentellen Daten sind in Anhang C in tabellarischer Form hinterlegt.

5.2.1 Verweilzeiteinfluss auf die Flammenstruktur

Beim Vergleich von berechneten und experimentellen s_L wurden große Unterschiede beobachtet. Aus den näher betrachteten detaillierten Reaktionsmechanismen (Abschnitt 3.1) wurden die beiden Mechanismen gewählt welche die maximale (GRI3.0) und minimale (CalTech2.3) laminare Flammgeschwindigkeit berechnen. Im Fall der Flamme P1 ($\phi = 2,5$) berechnen GRI3.0 und CalTech2.3 Werte, die zu $s_{L,GRI3.0} = 38,9\text{ cm/s}$ bzw. $s_{L,Caltech2.3} = 27,5\text{ cm/s}$ führen. Verglichen mit dem experimentellen Ergebnis ($s_{L,Exp.} = 24,1\text{ cm/s}$) bedeutet dies eine maximale Abweichung von 61% (Experiment und GRI3.0). Diese Unterschiede in s_L bedeuten, dass bei dem Vergleich derselben Ortskoordinate (Höhe über Brennerplatte – HAB) unterschiedliche Verweilzeiten zwischen den Mechanismen und Experiment vorliegen. Zur Abschätzung der Verweilzeiten der Experimente, wurden numerische Berechnungen in ANSYS CHEMKIN 19.0 mit dem Modul für brennerstabilisierte Flammen unter Verwendung des CalTech2.3 Mechanismus durchgeführt. Dabei wurden die experimentellen Eintrittsgeschwin-

digkeiten und das gemessene Temperaturprofil als Randbedingungen, wie von Lin et al. [216] vorgeschlagen, vorgegeben.

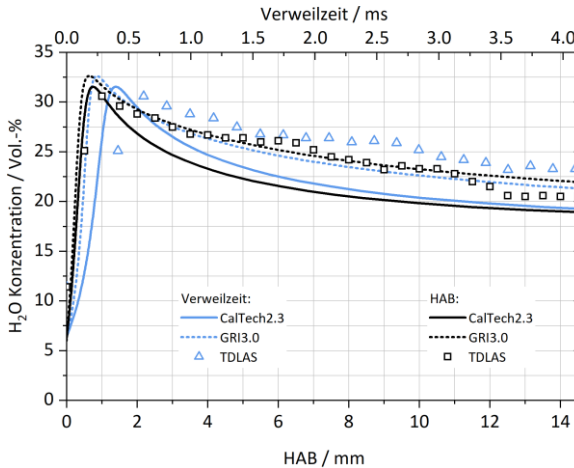


Abbildung 47: Vergleich der Wasserkonzentrationen von Flamme P1 zwischen HAB und Verweilzeit für TDLAS Messungen, den CalTech2.3 (durchgezogene Linien) und GRI3.0 (gestrichelte Linie)

In Abbildung 47 ist der Unterschied zwischen der Auftragung über der Ortskoordinate (HAB, untere X-Achse) und der Verweilzeit (obere X-Achse) anhand des Wasserkonzentrationsprofils der Flamme P1 illustriert. Die Spitzenkonzentration befindet sich für beide Mechanismen bei HAB = 0,75 mm. In Bezug auf die Verweilzeitkoordinate wird mit dem CalTech2.3 Mechanismus (durchgezogene Linien) eine Verschiebung beobachtet, bei der das Maximum der H₂O-Konzentration 0,25 ms später erreicht wird als die Maxima der Berechnungen mit dem GRI3.0 (gestrichelte Linien). In der Reformierungszone (HAB = 10 mm) unterscheiden sich die Wasserkonzentrationen zwischen den beiden Mechanismen um ca. 3,5 Vol.-%. Im Verweilzeit-Raum wird HAB = 10 mm nach 2,4 ms mit dem GRI3.0 und 3,4 ms mit dem CalTech2.3 erreicht. Der Unterschied in der H₂O-

Konzentration zwischen beiden Mechanismen im Zeitbereich bei $\tau = 3$ ms beträgt 2,4 Vol.-%, was auf den schnelleren Abfall der Wasserkonzentration bei dem CalTec2.3 zurückzuführen ist. Die Experimente zeigen für Flamme P1 eine langsamere Abnahme der Wasserkonzentration als für beide Mechanismen im betrachteten Zeitbereich.

Diese Untersuchung zeigt, dass trotz der Unterschiede in Ort- und Verweilzeit-Raum die Tendenzen der Mechanismen und experimentellen Ergebnisse erhalten bleiben. Aus diesem Grund wird bei den nachfolgenden Ergebnissen der direkt bestimmbare Ort (HAB) als Bezugssystem verwendet.

5.2.2 Temperatur und H₂O-Konzentrationsmessungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der experimentellen TDLAS Daten für die Flammen P1 – P3 vorgestellt und diskutiert (Abbildung 48 bis Abbildung 50). Für die drei Abbildungen werden die Temperatur (linke Y-Achse, schwarze Symbole und Linien) und die Wasserkonzentration (rechte Y-Achse, blaue Symbole und Linien) über HAB aufgetragen. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Symbolen und die numerischen Ergebnisse mit gestrichelten (GRI3.0) und durchgezogenen Linien (CalTech2.3) dargestellt.

Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse der Flamme P1 ($\phi = 2,5$). Beim Vergleich der beiden Mechanismen lassen sich mehrere Diskrepanzen bei diesen brennstoffreichen Oxy-Fuel Bedingungen erkennen. Hinsichtlich des Temperaturprofils werden mit dem GRI3.0 ein steilerer Gradient in der Flammenfront (HAB = 0 mm bis HAB = 1,5 mm) berechnet und höhere Maximaltemperaturen vorhergesagt. Das experimentelle mittels TDLAS bestimmte Temperaturprofil korreliert mit den berechneten Ergebnissen beider Mechanismen innerhalb des Konfidenzintervalls der experimentellen Daten. Der steile Temperaturanstieg in der Flammenfront wird mit drei gemessenen Temperaturen aufgelöst, die in der Maximaltemperatur enden. Die gemessenen Temperaturen in der Reformierungszone liegen etwas unterhalb der berechneten Werte. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der überstöchiometrischen CH₄/Luft Flamme V1 (Abbildung 28) wird ein Überschwingen

der Temperatur über die Gleichgewichtstemperatur hinaus beobachtet. Dieses Phänomen der Super-adiabaten Flammentemperaturen (SAFT) wird von Stelzner et al. [23] numerisch beschrieben.

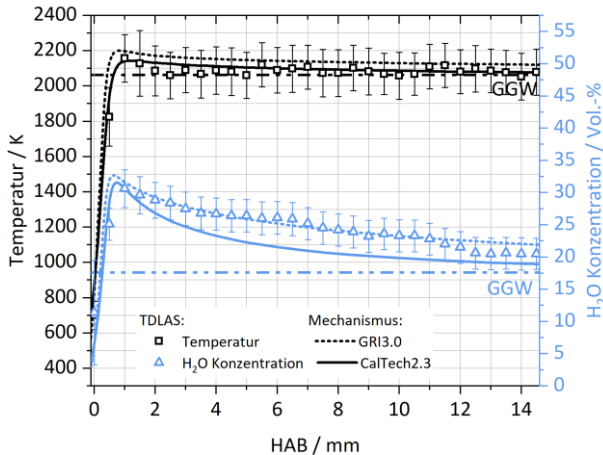


Abbildung 48: Ermittlung der Temperatur (linke y-Achse) und Wasserkonzentration (rechte y-Achse) der Flamme P1 ($\phi = 2,5$), mittels TDLAS verglichen mit numerischen Berechnungen.

Hinsichtlich der H₂O-Konzentrationen unterscheiden sich die numerischen Ergebnisse deutlich in der Zersetzung der H₂O-Moleküle in der Reformierungszone. Während nur geringe Unterschiede im Gradienten der Bildung des Wassers und der maximalen Konzentration in der Flammenfront zu erkennen sind, liegt die berechnete Wasserkonzentration bei Verwendung des CalTech2.3 um 13% (HAB = 14,5 mm) gegenüber des GRI3.0 niedriger. Beide Mechanismen sagen jedoch ebenfalls ein Überschwingen der H₂O-Konzentration voraus. Für den Fall der Flamme P1 stimmen die experimentell ermittelten Wasserkonzentrationen in der Reformierungszone mit den Ergebnissen des GRI3.0 überein.

Für Flamme P1 wird das Phänomen der SAFT experimentell mit einem Überschwingen der Temperatur $\Delta T(P1) = T_{max} - T_{GGW} = 120 \text{ K}$ und der Wasserkonzentration $\Delta c_{H_2O}(P1) = c_{H_2O,max} - c_{H_2O,GGW} = 14 \text{ Vol. - \%}$ bestimmt.

Die Ergebnisse der Flammen P2 ($\phi = 2,7$) und P3 ($\phi = 2,9$) sind in Abbildung 49 bzw. Abbildung 50 dargestellt. Die Tendenzen beider Mechanismen in Bezug auf Temperatur und Wasserkonzentration ähneln für beide Flammen den Tendenzen der Flamme P1. Darüber hinaus nehmen mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis die Unterschiede der beiden Mechanismen in der Zersetzung der H₂O-Moleküle zu.

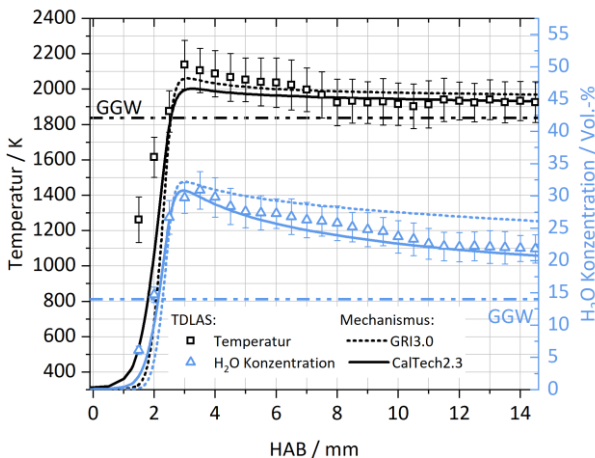


Abbildung 49: Ermittlung der Temperatur (linke y-Achse) und Wasserkonzentration (rechte y-Achse) der Flamme P2 ($\phi = 2,7$), mittels TDLAS verglichen mit numerischen Berechnungen.

Die mittels TDLAS ermittelten Temperaturen der Flammen P2 und P3 zeigen eine Abnahme der Maximaltemperaturen bei zunehmenden Äquivalenzverhältnissen ($T_{max}(P2) = 2138 \pm 138 \text{ K}$ und $T_{max}(P3) = 1986 \pm 169 \text{ K}$).

Trotz dieser Abnahme wird eine Zunahme des Überschwingens der Maximaltemperatur ($\Delta T(P2) = 300\text{ K}$ und $\Delta T(P3) = 370\text{ K}$) beobachtet. Dies ist auf eine noch stärkere Abnahme der Gleichgewichtstemperatur ($T_{GGW}(P2) = 1837$ und $T_{GGW}(P3) = 1626\text{ K}$) bei der Erhöhung des Äquivalenzverhältnisses zurückzuführen. Dies deutet darauf hin, dass die Zeitskala der schnellen Oxidationsreaktion nahezu konstant bleibt, während sich die endothermen Reaktionen der Synthesegasbildung in der Reformierungszone verlangsamen.

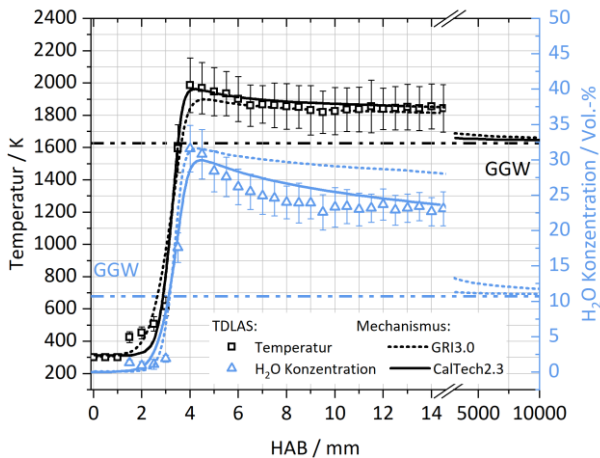


Abbildung 50: Ermittlung der Temperatur (linke y-Achse) und Wasserkonzentration (rechte y-Achse) der Flamme P3 ($\phi = 2,9$), mittels TDLAS verglichen mit numerischen Berechnungen.

Im Gegensatz zu den Flammen P1 und P3 unterscheiden sich die experimentell ermittelten Temperaturen von P2 in der Steigung des Temperaturanstiegs in der Flammenfront von den verwendeten Reaktionsmechanismen. In der Reformierungszone schwanken die gemessenen Temperaturen der Flammen P2 und P3 um die Ergebnisse beider Mechanismen.

Die experimentell ermittelten Wasserkonzentrationen der Flammen P2 und P3 zeigen bei zunehmendem Äquivalenzverhältnis ebenfalls steigende Überschwinger der maximalen Konzentrationen ($\Delta c_{H_2O}(P2) = 16 \text{ Vol.} - \%$ und $\Delta c_{H_2O}(P3) = 21 \text{ Vol.} - \%$). Im Gegensatz zu den gemessenen Temperaturen sind die gemessenen Maximalkonzentrationen nahezu konstant und liegen für die drei Flammen zwischen 30 Vol.-% und 32 Vol.-%. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den numerischen Ergebnissen zeigt, dass im Falle der Wasserkonzentrationen für zunehmende Äquivalenzverhältnisse ein Übergang von den Ergebnissen des GRI3.0 (P1) hin zu denen des CalTech2.3 (P2, P3) stattfindet.

Zur Identifikation der Unterschiede der verwendeten Reaktionsmechanismen wird in Abschnitt 5.3 eine detaillierte Analyse der Mechanismen in Bezug auf die Konzentrationsverläufe der Hauptprodukte der Verbrennung durchgeführt.

Die experimentell bestimmten Werte der SAFT aller untersuchten Flammen P1 – P3 werden in Abbildung 51 dargestellt und mit den numerischen Ergebnissen von Stelzner et al. [23] und den Ergebnissen des CalTech2.3 verglichen. Die ermittelten Temperaturen (schwarze Quadrate) geben die Tendenz ansteigender SAFT mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis, wie von beiden Mechanismen vorausgesagt (schwarze Linien), wieder.

Während die Differenz in ΔT zwischen den Ergebnissen von Stelzner et al. [23] und den experimentellen Ergebnissen der Flammen P1 und P3 unter 45 K liegt, wird der größte Unterschied für die Flamme P2 ($\Delta T \geq 70 \text{ K}$) beobachtet. Über den gesamten untersuchten Bereich sind die vom CalTech2.3 vorhergesagten SAFT um etwa 65 K geringer als für GRI3.0.

Der Vergleich der experimentell (blaue Dreiecke) und numerisch (Linie) ermittelten Überschwinger der Wasserkonzentration (Δc_{H_2O}) zeigt die größte Differenz ebenfalls bei Flamme P2 mit einer Abweichung des Messwerts von 1,5 Vol.-% unterhalb der numerischen Ergebnisse (Stelzner et al., GRI3.0). Die kleinste Differenz für den GRI3.0 tritt im Fall von Flamme P3 ($\Delta c_{H_2O,GRI3.0} = 0,01 \text{ Vol.} - \%$) auf. Für den CalTech2.3 beträgt die kleinste

Differenz $\Delta c_{H_2O, CalTech2.3, min} = 0,02 \text{ Vol.-%}$ (P2) und die größte $\Delta c_{H_2O, CalTech2.3, max} = 1,7 \text{ Vol.-%}$ (P3).

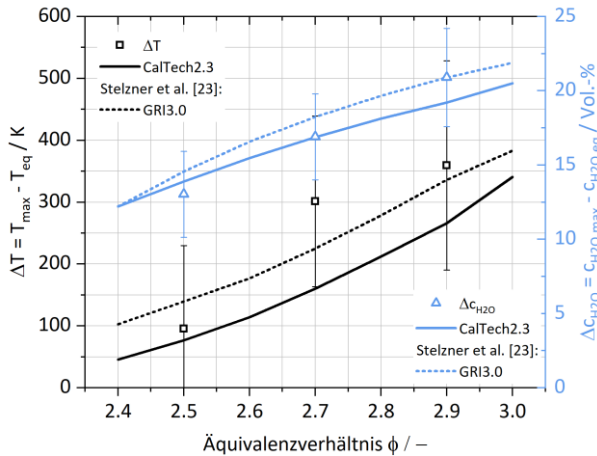


Abbildung 51: Vergleich experimentell (Symbole) und numerisch (Linien) ermittelter SAFT für die Flammen P1, P2 und P3. Die Temperaturdifferenz ist auf der linken und die Differenz der H₂O Konzentration auf der rechten y-Achse aufgetragen.

Die gemessenen Maximalkonzentrationen für Wasser steigen von Flamme P1 zu Flamme P3 von 30 Vol.-% (P1) auf 32 Vol.-% (P3) an. Dies geht mit einem Rückgang der Gleichgewichtskonzentration von 18 Vol.-% (P1) auf 11 Vol.-% (P3) einher. Ein ähnlicher Effekt wird bei der Temperatur beobachtet: Ein leichter Rückgang der gemessenen Maximaltemperatur von 2180 K (P1) auf 1994 K (P3) und gleichzeitig ein größerer Rückgang der Gleichgewichtstemperatur von 2061 K (P1) auf 1627 K (P3). Diese Ähnlichkeit zeigt, dass die Zunahme des Phänomens von SAFT mit höheren Äquivalenzverhältnissen hauptsächlich durch die Abnahme des Gleichgewichtszustandes (Temperatur und Wasserkonzentration) bedingt ist.

Die Ergebnisse der drei untersuchten POX-Flammen zeigen einen ähnlichen Trend im Temperaturabfall in der Reformierzone im Falle vorgemischter brennstoffreicher CH₄/O₂-Flammen. Die mit TDLAS gemessenen Temperaturen zeigen eine gute Übereinstimmung mit beiden Reaktionsmechanismen innerhalb des Konfidenzintervalls. Im Gegensatz dazu hängt die Zersetzung der H₂O-Moleküle in der Reformierzone, bei der numerischen Betrachtung, stark von den angewandten Mechanismen ab. Für die Flammen P2 und P3 zeigt der CalTech2.3, verglichen mit den experimentellen Daten, ausgezeichnete Ergebnisse. Für Flamme P1 berechnet der GRI3.0 bessere Ergebnisse.

Des Weiteren zeigt ein Vergleich der numerischen und experimentellen Ergebnisse, dass beide Mechanismen den Bereich der Flammenfront gut erfassen, sich jedoch in der darauffolgenden Reformierungszone unterscheiden. Die Ergebnisse zeigen, dass der GRI3.0 für Gemische näher an der Stöchiometrie die besseren Ergebnisse liefert, während der CalTech2.3 für brennstoffreiche Gemische besser geeignet ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die schnellen Oxidationsprozesse in der Flammenfront für die untersuchten ϕ sehr ähnlich ablaufen, wohingegen sich die Reformierung stromab der Flammenfront merklich ändert.

Beide Mechanismen erfassen den Bereich der Flammenfront, unterscheiden sich jedoch im darauffolgenden Bereich, der Reformierungszone.

Das Phänomen der SAFT in brennstoffreichen Oxy-Fuel Flammen und seine Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis, wie von Stelzner et al. [23] numerisch ermittelt, wird experimentell belegt. Als Marker werden die Temperatur und die Wasserkonzentration verwendet.

5.2.3 Ermittlung von Konzentrationsprofilen mittels GC/MS

Neben dem Einsatz optischer Messtechnik zur Ermittlung von Temperatur und H₂O-Konzentrationsprofilen wird das invasive GC/MS-Messsystem für die Ermittlung der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung der Flammen P1 – P3 eingesetzt. Für die atmosphärischen Versuche wurden die H₂O-

Konzentrationen ebenfalls mittels GC/MS bestimmt. Ein Vergleich der GC/MS und TDLAS Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 5.2.3.1.

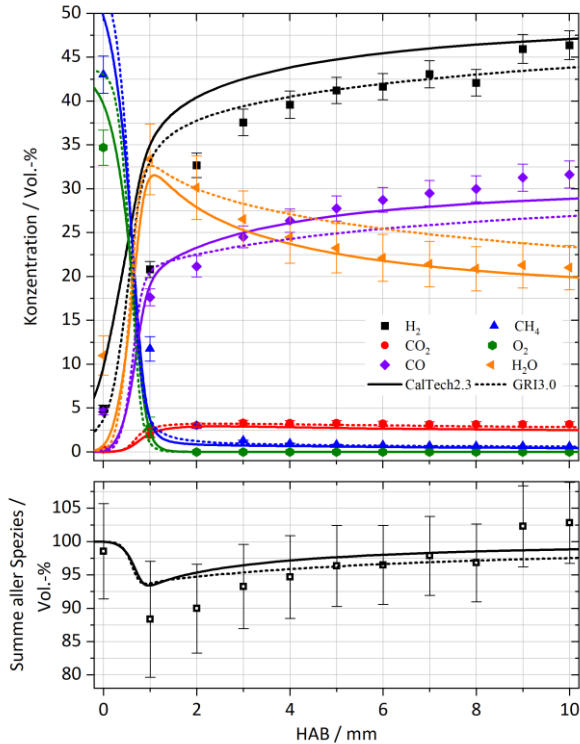


Abbildung 52: Gemessene Konzentrationsprofile (Symbole) der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung bei $\phi = 2,5$ (Flamme P1) und die Summe aller gemessenen Spezies (unterer Graph), verglichen mit den numerischen Ergebnissen des GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie).

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse der invasiven Messtechnik vorgestellt und diskutiert (Abbildung 52 bis Abbildung 54). Für die drei Abbildungen sind im oberen Graph die gemessenen Konzentratio-

nen in Vol.-% und im unteren Graph die Summe aller gemessenen Spezies über HAB aufgetragen. Experimentell bestimmte Konzentrationen werden als Symbole und numerische Ergebnisse als Linien (gestrichelt – GRI3.0, durchgezogen – CalTech2.3) dargestellt.

Abbildung 52 zeigt die Ergebnisse der experimentellen und numerischen Untersuchungen von Flamme P1 ($\phi = 2,5$). Ein Vergleich der beiden Reaktionsmechanismen zeigt, dass die Gradienten in der Flamme (Abbau der Edukte und Bildung der Produkte) für den GRI3.0 steiler sind als für den CalTech2.3. Dies kann auf die Unterschiede beider Mechanismen in der laminaren Flammgeschwindigkeit ($S_{L,GRI3.0} = 38,9 \text{ cm/s}$ zu $S_{L,CalTech2.3} = 27,5 \text{ cm/s}$) zurückgeführt werden.

In der Reformierungszone ($2 \text{ mm} \leq \text{HAB} \leq 10 \text{ mm}$) sind für alle Hauptprodukte der Verbrennungsreaktion Unterschiede zwischen beiden Mechanismen zu beobachten. Für das H₂ und CO liegt die maximale relative Abweichung in einem Bereich von 8% bzw. 7%, wobei der CalTech2.3 größere Volumenkonzentrationen berechnet. Der GRI3.0 berechnet für CO₂ und H₂O größere Werte mit maximalen Abweichungen von 2,5% bzw. 17%. Die Volumenkonzentrationen der Edukte sind bei beiden Mechanismen nahezu deckungsgleich.

Die von beiden Mechanismen vorhergesagten steilen Gradienten der Flammenzone ($0 \text{ mm} \leq \text{HAB} \leq 1 \text{ mm}$) können experimentell nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse der invasiven Messungen zeigen abgeflachte Gradienten sowohl für die Zersetzung der Edukte als auch für die Bildung der Produkte. Dies kann auf zwei Effekte der Probenentnahme zurückgeführt werden. Zum einen erfolgte die Probenentnahme nicht zwingend isokinetisch, was zu einer Ansaugung aus benachbarten Gebieten der Sondenspitze führen kann. Zum anderen können im Inneren der Sonde fortlaufende Reaktionen das Messergebnis verfälschen. Dies führt dazu, dass mit dem gewählten Setup eine räumliche Auflösung $< 1 \text{ mm}$ nicht realisierbar ist.

Der größte Unterschied zwischen Mechanismen und Experiment wird für das H₂-Molekül beobachtet. In der Reformierungszone zeigen die experi-

mentell ermittelten CO und H₂O Konzentrationen eine gute Übereinstimmung mit den numerischen Ergebnissen des CalTech2.3, wohingegen die H₂ Konzentrationen gut mit den Ergebnissen des GRI3.0 abgebildet werden. Im Fall von CH₄, O₂ und CO₂ ist der Unterschied zwischen den Mechanismen und den experimentellen Ergebnissen so gering, dass keine Tendenzen festgestellt werden können.

Die Summe aller experimentell ermittelten Spezieskonzentrationen zeigt der untere Graph von Abbildung 52. Bei beiden Mechanismen fällt die Summe auf ein Minimum von circa 93 Vol.-% bei HAB = 0,8 mm. Nach Durchlaufen dieses Minimums ist der Anstieg der Summe aller Spezies ausgeprägter für den CalTech2.3 als beim GRI3.0. Bei HAB = 10 mm erreicht die Summe 98,9 Vol.-% für den CalTech2.3 und 97,6 Vol.-% für den GRI3.0. Der Rückgang und der anschließende Anstieg der Summe aller Spezies lässt sich durch das Fehlen höherer Kohlenwasserstoffe (C_xH_y für x, y > 1) erklären, die in der Flamme gebildet und in der Reformierungszone teilweise wieder umgesetzt werden. Die experimentell ermittelte Summe aller Spezies der Flamme P1 fällt auf ein Minimum von 88 Vol.-% bei HAB = 1 mm. Darauf folgt eine stärkere Zunahme der summierten Komponenten als von beiden Mechanismen vorhergesagt.

Die Resultate der Analysen der Flammen P2 (Abbildung 53) und P3 (Abbildung 54) gleichen den Ergebnissen der Flamme P1. Mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis stabilisiert sich die Flamme weiter stromab der Brennerplatte. Die berechneten steilen Gradienten der Flammenfront können auch für P2 und P3 experimentell nicht in ausreichend hoher räumlicher Genauigkeit erfasst und aus diesem Grund nicht bestätigt werden.

Wie für Flamme P1 zeigt der GRI3.0 eine bessere Performance für H₂ und der CalTech2.3 für CO und H₂O für die Flammen P2 und P3 in der Reformierungszone.

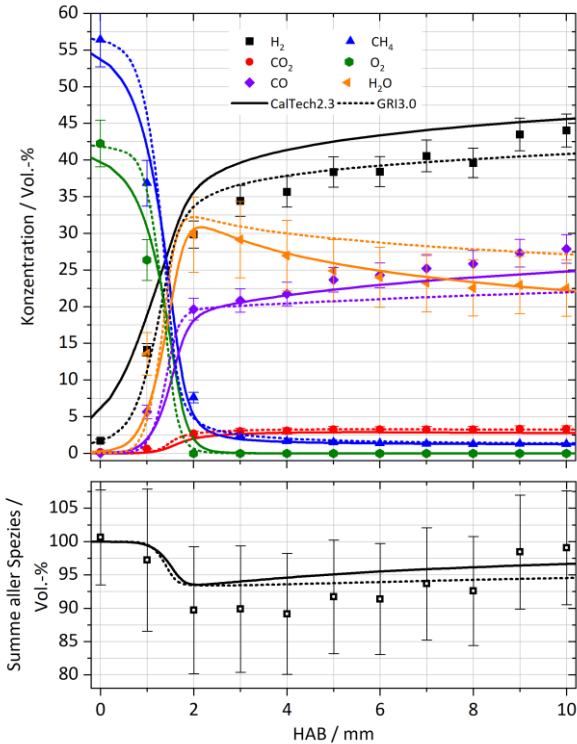


Abbildung 53: Gemessene Konzentrationsprofile (Symbole) der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung bei $\phi = 2,7$ (Flamme P2) und die Summe aller gemessenen Spezies (unterer Graph), verglichen mit den numerischen Ergebnissen des GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie).

Die Summe aller untersuchten Komponenten zeigt Unterschiede. Während das Minimum dieser Summe in beiden Mechanismen für alle drei Flammen nahezu konstant bei 93 Vol.-% bleibt, ändert sich der Trend stromab dieses Minimums. Für steigende Äquivalenzverhältnisse ist der Anstieg der Summe aller Komponenten weniger stark ausgeprägt, so erreichen die Werte des CalTech2.3 bei HAB = 10 mm für Flamme P2 96,7 Vol.-% und P3 94,7 Vol.-%.

Der GRI3.0 bleibt für Flamme P3 nach Erreichen des Minimums auf einem nahezu konstanten Wert von 93 Vol.-%.

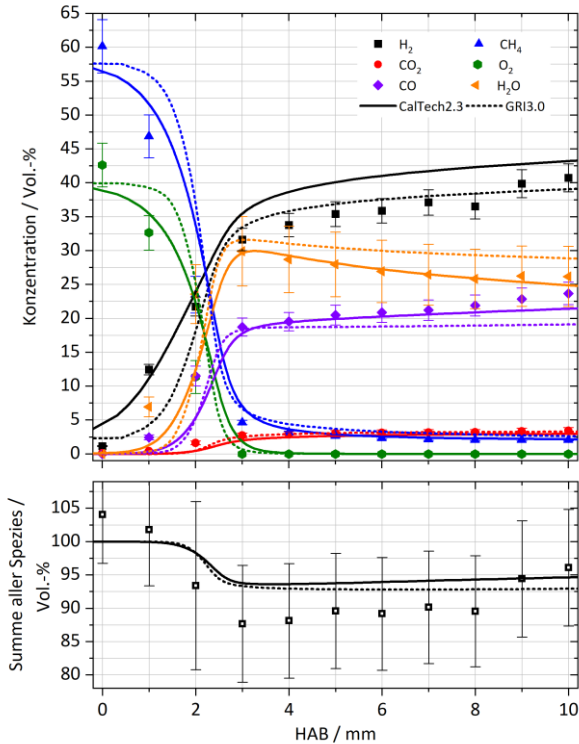


Abbildung 54: Gemessene Konzentrationsprofile (Symbole) der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung bei $\phi = 2,9$ (Flamme P3) und die Summe aller gemessenen Spezies (unterer Graph), verglichen mit den numerischen Ergebnissen des GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie).

Die Summe der experimentell ermittelten Komponenten fällt für alle drei Flammen unter 90 Vol.-%. Stromab des Minimums ist ein Anstieg dieser Summe zu beobachten. Dies entspricht der Tendenz der Ergebnisse des

CalTech2.3, bei einer insgesamt kleineren experimentell ermittelten Gesamtsumme.

Die Ergebnisse der untersuchten Flammen zeigen, dass die Unterschiede zwischen den Mechanismen (Gradienten in der Flamme und absolute Konzentrationen der Hauptprodukte der Verbrennung) mit steigenden Äquivalenzverhältnissen zunehmen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen abgeflachte Gradienten im Abbau der Edukte und Bildung der Produkte im Vergleich zu den numerischen Werten. Unterschiedliche Mechanismen bilden einzelne Komponenten besser ab. Im Falle von H₂ zeigt der GRI3.0, und für CO und H₂O zeigt der CalTech2.3 bessere Übereinstimmung mit den experimentell Ermittelten Werten der Flammen P1 – P3.

Zur Untersuchung der Unterschiede wird eine Analyse der verwendeten Reaktionsmechanismen (Abschnitt 5.3) in Bezug auf die Hauptprodukte der Verbrennung durchgeführt.

5.2.3.1 Vergleich der mittels optischer und invasiver Messtechnik ermittelter H₂O-Konzentrationsprofile

Bei den atmosphärischen Versuchen am Heat-Flux-Brenner können die optische und invasive Messtechnik anhand der ermittelten H₂O-Konzentrationsprofile direkt miteinander verglichen werden, um den Einfluss der Sonde auf die Messergebnisse experimentell zu bestimmen.

In Abbildung 55 sind die Ergebnisse (linke Y-Achse) der invasiven GC/MS (Quadrate) und optischen TDLAS (Punkte) und die Temperaturprofile (rechte Y-Achse) für die Flammen P1 – P3 über HAB aufgetragen. Für Flamme P1 ($\phi = 2,5$) zeigen die Ergebnisse beider Messtechniken, innerhalb der experimentellen Unsicherheiten, sowohl in der Flammenfront als auch in der Reformierungszone eine gute Übereinstimmung. Dies trifft ebenfalls für die Reformierungszonen der Flammen P2 ($\phi = 2,7$) und P3 ($\phi = 2,9$) zu. In der Flamme treten jedoch Unterschiede zwischen den Messverfahren auf. Während sich die mit beiden Messtechniken erfassten Gradienten des Anstiegs der Wasserkonzentration gleichen, wird bei der invasiven Proben-

entnahme eine Verschiebung von 1 mm (P2) bis 1,5 mm (P3) hin zur Brennerplatte beobachtet.

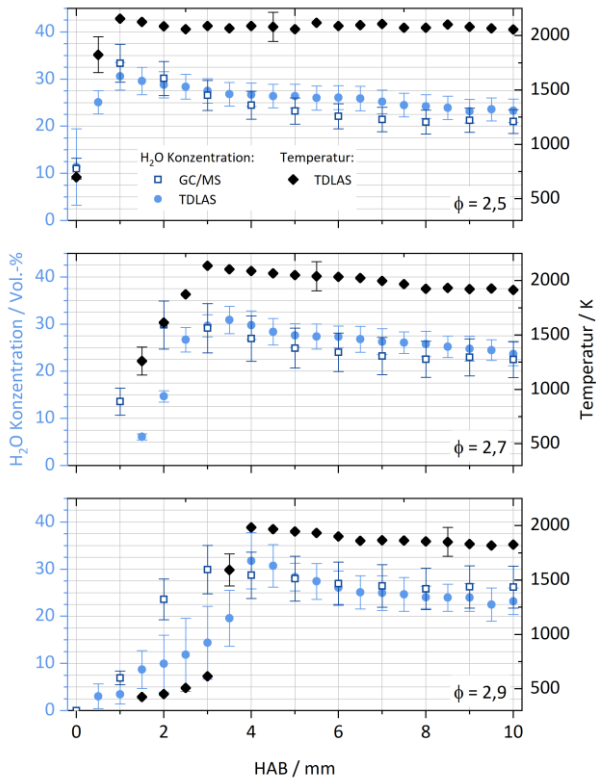


Abbildung 55: Vergleich der experimentell ermittelten Wasserkonzentrationsprofile (linke Y-Achsen) unter Verwendung invasiver (dunkelblaue, offene Quadrate) und optischer (blaue Punkte) Messtechnik. Zusätzlich sind die gemessenen Temperaturprofile (rechte Y-Achse) für die Flammen P1 bis P3 aufgetragen.

Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung des Profils sind die Einmischung aus benachbarten Gebieten der Sondenspitze, sowie in der Sonde auftretende Nachreaktionen. Die Nachreaktionen wurden von Sentko et al. [214] numerisch untersucht und zeigen ebenfalls eine Verschiebung hin zur Brennerplatte.

5.3 Analyse der verwendeten Reaktionsmechanismen

In diesem Abschnitt werden die beiden hauptsächlich in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsmechanismen (GRI3.0 und CalTech2.3) analysiert. Die Untersuchungen der atmosphärischen POX-Flammen (Abschnitt 5.2) zeigen, dass die Mechanismen Unterschiede in der laminaren Flammgeschwindigkeit und den Spezieskonzentrationsverläufen vor allem in der Reformierungszone aufweisen, welche mit steigendem Äquivalenzverhältnis zunehmen. Zur Identifizierung der Unterschiede beider Reaktionsmechanismen wurden die Produktionsrate („rate of production“ – ROP) der Hauptprodukte der Verbrennung (H₂O, H₂, CO und CO₂) betrachtet und Sensitivitätsanalysen durchgeführt.

5.3.1 H₂O-Molekül

Die Sensitivitätsanalyse zeigt für den GRI3.0 130 Reaktionen, die einen direkten Einfluss auf die Bildung/Abbau des Wasser-Moleküls haben und 220 für den CalTech2.3.

Die H₂O-ROP beider Mechanismen fällt auf ihr Minimum in der Reformierungszone. Die Minima unterscheiden sich in etwa um den Faktor zwei, wobei der CalTech2.3 niedrigere Werte für die ROP über den gesamten untersuchten Bereich vorhersagt. Dies zeigt den ausgeprägteren Abbau des H₂O-Moleküls im Falle des CalTech2.3.

Mit einem Anteil von mehr als 93% (CalTech2.3) und 85% (GRI3.0) ist die Reaktion von $\text{OH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ in umgekehrter Richtung hauptsächlich für den Abbau des H_2O -Moleküls in der Reformierungszone verantwortlich. Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten k dieser Reaktion ergibt für beide Mechanismen nahezu identische Ergebnisse. Aus diesem Grund wurden alle an dieser Reaktion beteiligten Spezies genauer untersucht.

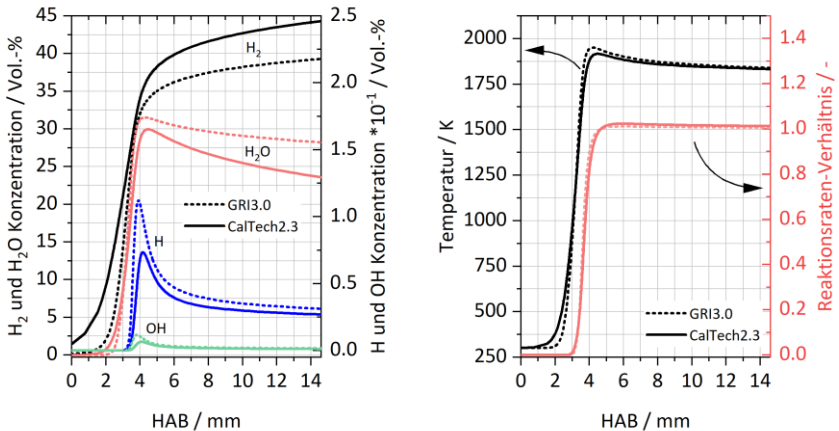


Abbildung 56: Detaillierte Analyse der Hauptreaktion ($\text{OH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$) des H_2O -Abbaus für den GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie). Links: Berechnete Konzentrationsprofile der Reaktanten. Rechts: Berechnete Temperaturprofile und Reaktionsraten-Verhältnisse RRV.

Der linke Graph in Abbildung 56 zeigt die Konzentrationsprofile aller vier Reaktionspartner als Funktion von HAB für den GRI3.0 (gestrichelte Linie) und CalTech2.3 (durchgezogene Linie). In der Flammenfront ist die ROP aller gezeigten Reaktanten für den GRI3.0 aufgrund der steileren Gradienten in den Konzentrationsprofilen größer. In der Reformierungszone ($\text{HAB} \geq 4$ mm) prognostiziert der CalTech2.3 über den gesamten untersuchten Bereich niedrigere Konzentrationen mit Ausnahme von H_2 und zeigt daher eine

schnellere Bildung des H₂/CO-reichen Synthesegases. Die Abweichungen der Spezieskonzentration zwischen CalTech2.3 und GRI3.0 liegen in den Bereichen von 6 bis 12% (H₂), 9 bis 15% (H₂O), 13 bis 38% (H) und 29 bis 41% (OH). Der größte Unterschied zwischen den beiden Mechanismen wird im Abbau des OH-Radikals beobachtet. Der CalTech2.3 wurde speziell für die Modellierung der Bildung von Rußvorläufern entwickelt und viele Reaktionen der C₁-, C₂-, C₃-, C₄- und PAK-Pfade beinhalten den Verbrauch von OH-Radikalen. Im Falle des GRI3.0 werden nur vereinzelte Reaktionen höherer Kohlenwasserstoffe berücksichtigt. Des Weiteren variieren die Reaktionsgeschwindigkeiten und die ROP für Reaktionen, die von beiden Mechanismen berücksichtigt werden. Im Falle der dominanten Reaktion für den Abbau von OH beider Mechanismen von $C_2H_2 + OH \leftrightarrow CH_2CO + H$ ist die prognostizierte Reaktionsrate des CalTech2.3 in der Reformierungszone etwa 20% höher als beim GRI3.0 und die ROP viermal höher für den CalTech2.3.

Der rechte Graph von Abbildung 56 zeigt Temperaturprofile (linke Y-Achse) und das Reaktionsratenverhältnis RRV von $OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$ (rechte Y-Achse) für den GRI3.0 (durchgezogene Linie) und CalTech2.3 (gestrichelte Linie). RRV ist definiert als der Koeffizient der Rückwärts- und Vorwärtsreaktionsrate der Reaktion: $RRV = r_R/r_V$. Die Elementarreaktion befindet sich in der Reformierungszone für beide Mechanismen im partiellen Gleichgewicht ($RRV = 1$). Auf Grund des höheren Umsatzes an OH-Radikalen im Falle des CalTech2.3 wird die schnellere Zersetzung des H₂O-Molküls in Reformierungszone über das partielle Gleichgewicht der Reaktion erzwungen.

Die detaillierte Analyse beider Reaktionsmechanismen zeigt, dass Unterschiede in der Zersetzung des H₂O-Molküls auf die in den CalTech2.3 integrierte Chemie der Rußvorläufer im Allgemeinen und den schnelleren Verbrauch des OH-Radikals im Besonderen zurückgeführt werden kann.

5.3.2 H₂-Molekül

In Abbildung 57 sind die Gesamt-ROP von H₂ und die beiden Reaktionen mit dem größten Einfluss auf diese über der Ortskoordinate aufgetragen. Die Ergebnisse beider Mechanismen wurden dabei so verschoben, dass die Ortskoordinate von 0 mm der maximalen Flammentemperatur T_{\max} entspricht.

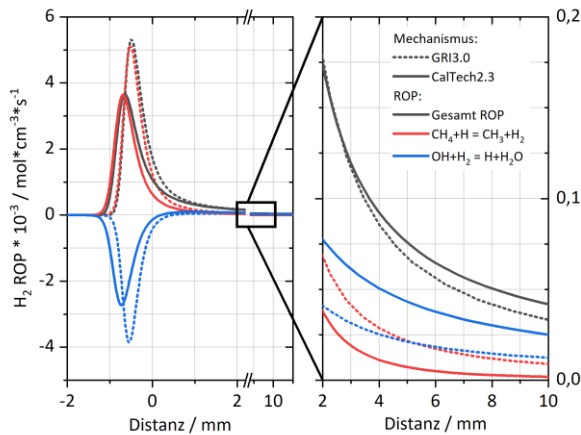


Abbildung 57: Mit dem CaTech2.3 (durchgezogene Linien) und GRI3.0 (gestrichelte Linien) berechnete H₂ Produktionsraten, aufgetragen über der Distanz.

Im Bereich der Flamme (linker Graph) wird H₂ überwiegend durch die Dissoziation von Methan ($CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$) erzeugt und gleichzeitig durch die Reaktion von $OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$ in Vorwärtsrichtung verbraucht. Für alle dargestellten Reaktionen zeigt der GRI3.0 eine größere Produktionsrate.

In der Reformierungszone (ab ca. 2,5 mm) sinkt die Gesamt-ROP des GRI3.0 unter die des CaTech2.3, was durch die Reaktion $OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$ in umgekehrter Richtung erklärt wird. Diese Reaktion wechselt von einer

negativen ROP in der Flammenzone zu einer positiven in der Reformierungszone. Dies zeigt, dass der schnellere Abbau der H₂O-Konzentration, im Falle des CalTech2.3, ebenfalls zu einem Anstieg der H₂-Konzentration führt.

5.3.3 CO-Molekül

Die für die CO-Bildung hauptverantwortlichen Reaktionen in der Reformierungszone sind in Tabelle 9 für beide Mechanismen aufgeführt. Auf Grund der mechanismusabhängigen Reaktionsnummern sind die Reaktionen von #1 bis #4 neu nummeriert. Der angegebene prozentuale Anteil an der Gesamt-ROP ist der höchste/niedrigste in der Reformierungszone auftretende Wert. In der Flamme sind schnelle Hochtemperaturreaktionen, z.B. Reaktion #3, bei beiden Mechanismen dominant.

In der Reformierungszone unterscheiden sich die Gesamt-ROP um einen Faktor von mehr als zwei, wobei der CalTech2.3 größere Produktionsraten voraussagt. Die Einzelreaktionen mit dem größten Einfluss sind die Reaktionen #1 und #2, welche zusammen einen Anteil > 84% (GRI3.0) und > 75% (CalTech2.3) an der Gesamt-ROP haben. Beide Reaktionen beinhalten die Zersetzung des Ethenon(Keten)-Moleküls (CH₂CO), welches genauer untersucht wird.

Tabelle 9: Für die CO-Bildung in der Reformierungszone verantwortliche Reaktionen, inklusive des prozentualen Anteils an der Gesamt-ROP für den CalTech2.3 und GRI3.0

Reaktion	#	% -Anteil an Gesamt-ROP	
		CalTech2.3	GRI3.0
$H + CH_2CO \leftrightarrow CH_3 + CO$	1	> 57	> 34
$CH_2 + CO \leftrightarrow CH_2CO$	2	> 18	> 50
$HCO + H_2O \leftrightarrow CO + H + H_2O$	3	< 8	> 11
$C_2H_2 + OH \leftrightarrow CH_3 + CO$	4	> 15	< 6

Die berechneten Konzentrationsprofile von Ethenon sind im kleinen Graph der Abbildung 58 dargestellt. Der GRI3.0 berechnet gegenüber dem CalTech2.3 in der Flamme eine dreimal höhere Spitzenkonzentration. In der Reformierungszone sind beide Konzentrationsprofile nahezu identisch.

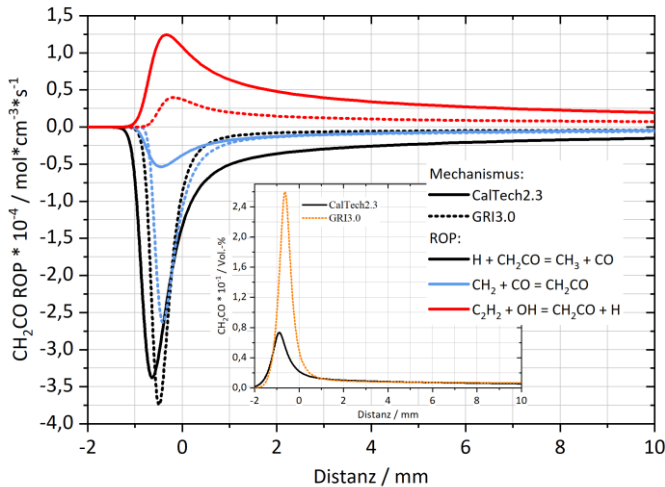


Abbildung 58: Berechnete ROP des CH_2CO -Moleküls und Konzentrationsverläufe (kleiner Graph) für den CalTech2.3 (durchgezogene Linie) und GRI3.0 (gestrichelte Linie).

Die ROP von CH_2CO für die Reaktionen #1 (schwarz) und #2 (blau) sind in Abbildung 58 dargestellt. Im Falle des GRI3.0 erreichen beide Reaktionen nach Ihren Minima in der Flamme Werte leicht unter null, was ebenfalls für die Reaktion #2 und dem CalTech2.3 zutrifft. Für Reaktion #1 weichen die Ergebnisse des CalTech2.3 stark von den Ergebnissen des GRI3.0 ab, wobei die ROP des CalTech2.3 negativer ist. Zusätzlich ist die ROP der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$ aufgetragen, welche hauptsächlich für die Bildung des Ethenon-Moleküls in der Reformierungszone verantwortlich ist. Hier berechnet der CalTech2.3 über den gesamten untersuchten Bereich

eine größere ROP. Weitere Unterschiede beider Mechanismen in der CO-Bildung zeigen die Reaktionen #3 und #4 (Tabelle 9). Für den GRI3.0 hat Reaktion #3 bei einer Distanz von 10 mm noch einen Anteil von mehr als 11% an der Gesamt-ROP, während der Anteil für den CalTech2.3 auf 4% sinkt. Gegensätzlich verhält sich Reaktion #4 bei der der CalTech2.3 einen Anteil von 15% und der GRI3.0 von maximal 6% an der Gesamt-ROP aufweist.

Der Hauptunterschied in der erhöhten CO-Bildung im CalTech2.3 gegenüber des GRI3.0 über den gesamten untersuchten Bereich kann auf das CH₂CO-Molekül und die detaillierte C₂-Chemie des CalTech2.3 zurückgeführt werden. Reaktion #4 und die Reaktion von $C_2H_2 + OH \leftrightarrow CH_2CO + H$, über den indirekten Weg einer erhöhten Ethenon-Bildung, sind im Falle des CalTech2.3 für die erhöhte CO-Konzentration in der Reformierungszone verantwortlich.

5.3.4 CO₂-Molekül

Die Unterschiede in den berechneten CO₂-Konzentrationen beider Mechanismen sind weniger stark ausgeprägt als bei den weiteren untersuchten Verbrennungsprodukten. Über den gesamten untersuchten Bereich sagt der GRI3.0 um 0,5 Vol.-% erhöhte Konzentrationen voraus. Die CO₂ Gesamt-ROP unterscheidet sich in der Flammenzone um den Faktor zwei, wobei der GRI3.0 größere Werte berechnet. In der Reformierungszone geben beide Mechanismen nahezu identische Produktionsraten an. In beiden Fällen ist die Reaktion $OH + CO \leftrightarrow H + CO_2$, mit einem Anteil von mehr als 50% in der Flamme bzw. 100% in der Reformierungszone, dominant. Wie auch für das H₂O-Molekül sind Unterschiede der CO₂-Konzentration auf den erhöhten Verbrauch an OH-Radikalen im Falle des CalTech2.3, auf Grund der detaillierten C₂-Chemie, zurückzuführen.

6 Einfluss von Druck und Vorwärmtemperatur auf die Struktur von brennstoffreichen vorgemischten laminaren CH₄/O₂ – Flammen

Dieses Kapitel widmet sich den experimentellen Untersuchungen des Einflusses des Drucks und der Vorwärmtemperatur auf die Struktur von brennstoffreichen vorgemischten laminaren CH₄/O₂-Flammen. Ein Vergleich der Flammenstruktur zwischen einem Druck- und Heat-Flux-Brenner (bei $p = 1 \text{ bar}_a$) dient der Validierung des entwickelten Flachflammenbrenners (Abschnitt 6.1). Die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses von Druck und Vorwärmtemperatur auf die Synthesegaszusammensetzung und superadiabate Flammentemperaturen (SAFT) werden detailliert in den Abschnitten 6.3 und 6.4 diskutiert.

Alle in diesem Abschnitt ermittelten experimentellen Daten sind in Anhang D in tabellarischer Form hinterlegt.

6.1 Validierung des entwickelten POX-Flachflammenbrenners

In einem ersten Schritt wurde eine Reihe von Experimenten mit dem entwickelten Druck-Brenner durchgeführt, um zu evaluieren, wie sehr an diesem Brenner stabilisierte Flammen einer adiabaten flachen Flamme entsprechen. Temperatur- und Konzentrationsprofile der atmosphärischen CH₄/O₂-Flamme P2 ($\phi = 2,7$, $T_v = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}_a$) wurden hierfür mit den Ergebnis-

sen des HFB verglichen. Für beide Brenner wurden identische Randbedingungen ($T_{BP} = 433 \text{ K}$ und $u_{FG} = s_L = 17,3 \text{ cm/s}$) eingestellt.

Beide Brenner haben eine Brennerplatte mit der gleichen Lochgröße von $d_L = 0,5 \text{ mm}$. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Brennern sind das Lochmuster und die Temperierung der perforierten Brennerplatten.

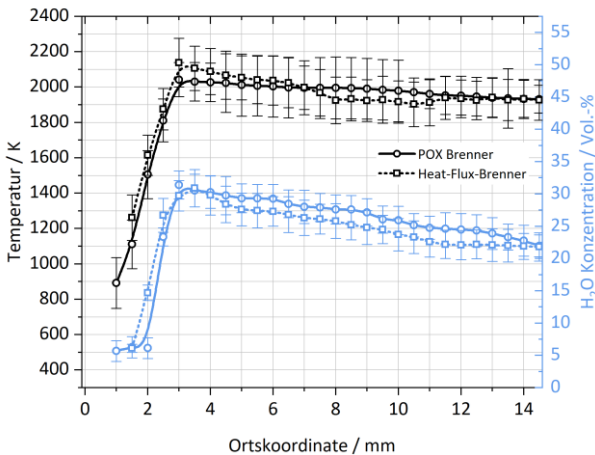


Abbildung 59: Vergleich mittels TDLAS ermittelter Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile der verwendeten POX- und Heat-Flux-Brenner für $\phi = 2,7$, $T_v = 300 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}_a$.

Die Brennerplatte des HFB hat ein hexagonales Lochmuster mit einem Loch-zu-Loch Abstand von $s_{\text{Loch}} = 0,7 \text{ mm}$. Zur Temperierung der Brennerplatte wird Thermoöl durch einen äußeren Kanal geleitet. Im Falle des Druck-Brenners sind viele Kanäle zur Temperaturkonditionierung in die Brennerplatte integriert. Um dieses Prinzip zu realisieren, wurde ein quadratisches Lochmuster mit $s_{\text{Loch}} = 1,7 \text{ mm}$ verwendet.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen Abbildung 59 und Abbildung 60, bei denen die Temperatur und Konzentrationsprofile über der Ortskoordinate

aufgetragen sind. Diese wird als Bezugssystem gewählt, da die Position der Flamme im Falle des Druck-Brenners um 2 mm stromabwärts verschoben ist. Die veränderte Flammenlage lässt sich auf den vergrößerten Lochabstand und den damit einhergehenden größeren Impuls der Einzeljets zurückführen.

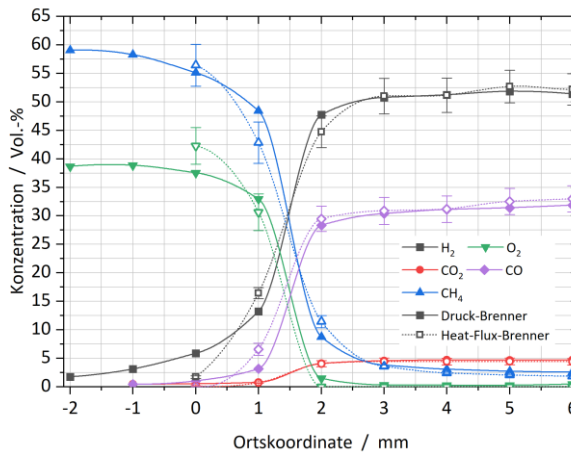


Abbildung 60: Vergleich mittels GC/MS ermittelter Konzentrationsprofile der verwendeten Druck- und Heat-Flux-Brenner für $\phi = 2,7$, $T_v = 300\text{ K}$ und $p = 1\text{ bar}$.

Abbildung 59 zeigt die mittels TDLAS ermittelten Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile beider Brenner, welche nahezu identische Temperatur- und Konzentrationsgradienten in der Flammenfront zeigen. Die Ergebnisse in der Reformierungszone zeigen geringe Abweichungen ($\Delta c_{\text{H}_2\text{O}} < 2\text{ Vol.-%}$ und $\Delta T < 100\text{ K}$), welche innerhalb der experimentellen Unsicherheiten liegen.

Abbildung 60 zeigt den Vergleich der ermittelten Hauptverbrennungsprodukte mittels invasiver Messtechnik. Wie bei den Ergebnissen der TDLAS

Messungen zeigen beide Messungen eine gute Übereinstimmung der Gradienten in der Flamme und der Verläufe in der Reformierungszone.

Die Ergebnisse der Validierungsmessungen zeigen, dass der entwickelte Flachflammenbrenner für Untersuchungen unter hohen Drücken und Vorwärmtemperaturen unter POX-Bedingungen geeignet ist.

6.2 Bestimmung der Frischgasgeschwindigkeiten unter erhöhten Drücken und Vorwärmtemperaturen

In dieser Arbeit werden insgesamt 24 Flammen unter erhöhten Drücken und Vorwärmtemperaturen untersucht. Tabelle 10 und Tabelle 11 geben einen Überblick über die untersuchten Flammen. Es wurden drei brennstoffreiche CH₄/O₂-Gemische ($\phi = 2,5, 2,7$ und $2,9$) bei vier Vorwärmtemperaturen ($T_V = 473, 573, 673$ und 773 K) und fünf Betriebsdrücken ($p = 1, 2, 3, 4$ und 5 bar_a) untersucht. TDLAS-Messungen wurden bei allen Druckstufen durchgeführt, während die GC/MS Messungen bei $p = 1, 3$ und 5 bar_a durchgeführt wurden.

Die Ermittlung von optimalen Frischgasgeschwindigkeiten $u_{\text{Frischgas}}$ erfolgte experimentell unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.2.2 bestimmten laminaren Flammengeschwindigkeiten unter atmosphärischen Bedingungen ohne Vorwärmung. In einem ersten Schritt wurde bei zunächst gleichen Einlassbedingungen (Abschnitt 6.1) die Vorwärmtemperatur auf den gewünschten Wert erhöht und $u_{\text{Frischgas}}$ so angepasst, dass sich eine optisch flache Flamme über dem Druck-Brenner stabilisierte.

Ausgehend von dieser Geschwindigkeit wurde das Vorgehen in einem zweiten Schritt für die verschiedenen Druckstufen wiederholt. Wie in Abschnitt 4.3.3 gezeigt ist bei zunehmendem Druck das Ausprägen einzelner Jets im unteren Bereich der Flamme zu beobachten, welche sich jedoch bei

der Wahl entsprechender Frischgasgeschwindigkeiten nach ein bis drei Millimetern zu einem Flammentepich vereinen.

Tabelle 10: Überblick der untersuchten Flammen bei der Vorwärmtemperatur $T_V = 573$ K, inklusive des Äquivalenzverhältnisses ϕ , des Drucks p , der Frischgasgeschwindigkeit $u_{\text{Frischgas}}$ und der Gleichgewichtstemperatur T_{GGW} .

Flamme	ϕ	p / bar_a	$u_{\text{Frischgas}} / \text{cm/s}$	$T_{\text{GGW}} / \text{K}$
P25_573_1		1	40,0	2207
P25_573_2		2	28,3	2213
P25_573_3	2,5	3	23,1	2217
P25_573_4		4	20,0	2218
P25_573_5		5	18,9	2220
P27_573_1		1	33,0	1994
P27_573_2		2	23,3	1996
P27_573_3	2,7	3	19,1	1997
P27_573_4		4	16,5	1997
P27_573_5		5	14,8	1998
P29_573_1		1	23,5	1789
P29_573_2		2	16,6	1789
P29_573_3	2,9	3	13,6	1790
P29_573_4		4	11,8	1790
P29_573_5		5	10,5	1790

Tabelle 10 zeigt die experimentell bestimmten Frischgasgeschwindigkeiten für die drei untersuchten ϕ (2,5, 2,7 und 2,9) und fünf Druckstufen (1, 2, 3, 4 und 5 bar_a) bei konstanter Vorwärmtemperatur von 573 K.

Die Frischgasgeschwindigkeiten bei den betrachteten Vorwärmtemperaturen (473, 673, 773 K) und Drücken (1, 3 und 5 bar_a) für $\phi = 2,9$ sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Überblick der untersuchten Flammen bei $\phi = 2,9$, inklusive der Vorwärmtemperatur T_v , des Drucks p , der Frischgasgeschwindigkeit $u_{\text{Frischgas}}$ und der Gleichgewichtstemperatur T_{GGW} .

Flamme	T_v / K	p / bar _a	$u_{\text{Frischgas}}$ / cm/s	T_{GGW} / K
P29_473_1		1	20,0	1727
P29_473_3	473	3	11,5	1728
P29_473_5		5	8,9	1728
P29_673_1		1	26,5	1856
P29_673_3	673	3	15,3	1857
P29_673_5		5	11,9	1857
P29_773_1		1	33,0	1927
P29_773_3	773	3	19,1	1929
P29_773_5		5	14,8	1929

Die ermittelten Frischgasgeschwindigkeiten wurden für die nachfolgenden experimentellen Bestimmungen der Konzentrationsprofile (Abschnitt 6.3) und Super-adiabaten Flammentemperaturen (Abschnitt 6.4) konstant gehalten.

6.3 Synthesegaszusammensetzung

Die Produktion von Synthesegas unter erhöhten Drücken erweist sich gegenüber atmosphärischen POX Prozessen als vorteilhaft [54]. Ein Vergleich von fünf verschiedenen detaillierten Reaktionsmechanismen (Abschnitt 3.1) ergab jedoch Abweichungen von bis zu 40% bei den berechneten Hauptprodukten der Verbrennung. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit experimenteller Untersuchungen von brennstoffreichen POX-Flammen bei erhöhtem Druck. Diese Daten können zur Entwicklung geeigneter Reaktionsmechanismen verwendet werden.

In diesem Abschnitt werden ausgewählte experimentelle Ergebnisse für $\phi = 2,7$ in Abbildung 61 bis Abbildung 63 dargestellt. Die experimentellen

Ergebnisse wurden mit den numerischen Ergebnissen des CalTech2.3 (durchgängige Linien) und des GRI3.0 (gestrichelte Linien) verglichen. Wie bei den Untersuchungen der atmosphärischen Flammen (Kapitel 5) bilden die ausgewählten Reaktionsmechanismen die maximalen und minimalen Werte der berechneten Konzentrationen ab (siehe Abschnitt 3.1).

Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse der Flamme P27_573_1. Die Gradienten der Edukte und Hauptverbrennungsprodukte sind in den experimentellen Daten im Vergleich zu den Ergebnissen beider Mechanismen abgeflacht. Hier zeigt der GRI3.0 die steilsten Gradienten. In der Reformierungszone ($HAB \geq 3$ mm) berechnet der CalTech2.3 höhere Konzentrationen an H_2 und CO , während der GRI3.0 höhere Werte für H_2O , CO_2 und CH_4 vorhersagt. Im Falle der Flamme P2 (Abschnitt 5.2.3) beispielsweise liegen die Abweichungen bei $HAB = 8$ mm bei bis zu 24%. In Bezug auf H_2 zeigen die experimentellen Ergebnisse, inklusive der Unsicherheiten, eine gute Übereinstimmung mit dem GRI3.0. Die CO -Konzentrationen hingegen stimmen mit den Ergebnissen des CalTech2.3 überein. Die ermittelten Werte für H_2O , CO_2 und CH_4 werden von beiden Mechanismen unterschätzt.

Aus den ermittelten Profilen der Synthesegas-Komponenten (H_2 , CO und CO_2) kann das Profil der stöchiometrischen Zahl $S = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ (Gleichung 2.8) entlang der Flamme berechnet werden. Dies ist im unteren Graph von Abbildung 61 dargestellt. Die Zahl S ist eine wichtige Größe für den Anwendungsfall, da die Zusammensetzung der Synthesegas-Komponenten entscheidend für den Einsatz in nachfolgenden Synthesen ist.

Der Hauptunterschied zwischen beiden Mechanismen ist am Übergang von der Flammen- hin zur Reformierungszone zu erkennen. Im Falle des GRI3.0 erreicht S dort ein Minimum von $S = 1,46$, bevor es wieder ansteigt. Die Ergebnisse des CalTech2.3 hingegen sind über den gesamten untersuchten Bereich monoton fallend. In der Reformierungszone nähern sich die Ergebnisse beider Mechanismen einem S -Wert von $S \approx 1,5$, wobei der CalTech2.3 etwas höhere Werte vorhersagt. Das Profil des experimentell ermittelten S -Profils zeigt einen ähnlichen Trend wie der GRI3.0 und weist ebenfalls ein

Minimum (HAB = 3 mm) auf. Die experimentell bestimmten Werte ($S_{ex} \approx 1,29$) liegen jedoch unterhalb der Werte beider Mechanismen.

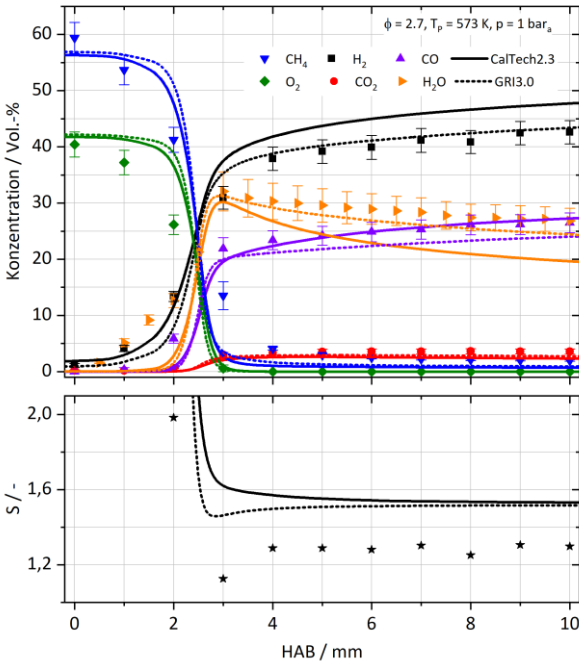


Abbildung 61: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Konzentrationsverläufe und stöchiometrische Zahl S der Flamme P27_573_1.

Die Ergebnisse der Flamme P27_573_3 sind in Abbildung 62 dargestellt. Die experimentell ermittelten H₂- und CO-Konzentrationen in der Reformierungszone entsprechen, unter Berücksichtigung der Unsicherheiten, den Ergebnissen des GRI3.0. Ähnlich wie bei der Flamme P27_573_1 berechnen beide Mechanismen niedrigere Werte als die experimentell ermittelten H₂O, CO₂ und CH₄-Konzentrationen in der Reformierungszone. Einschließlich der

experimentellen Unsicherheiten der H₂O-Messungen stimmen die Ergebnisse des GRI3.0 jedoch besser mit den experimentellen Daten überein.

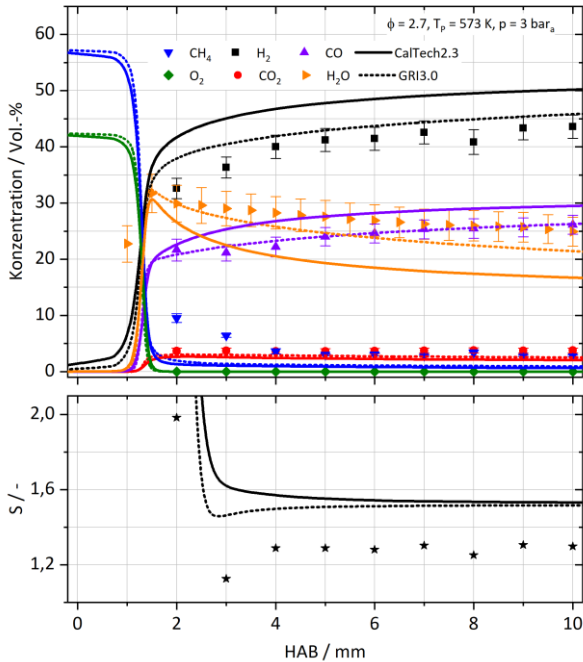


Abbildung 62: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Konzentrationsverläufe und stöchiometrische Zahl S der Flamme P27_573_3.

Die experimentell ermittelten S -Werte der Flamme P27_573_3 nähern sich einem, gegenüber P27_573_1, größerem Wert von $S_{\text{ex}} = 1,34$ in der Reformierungszone an.

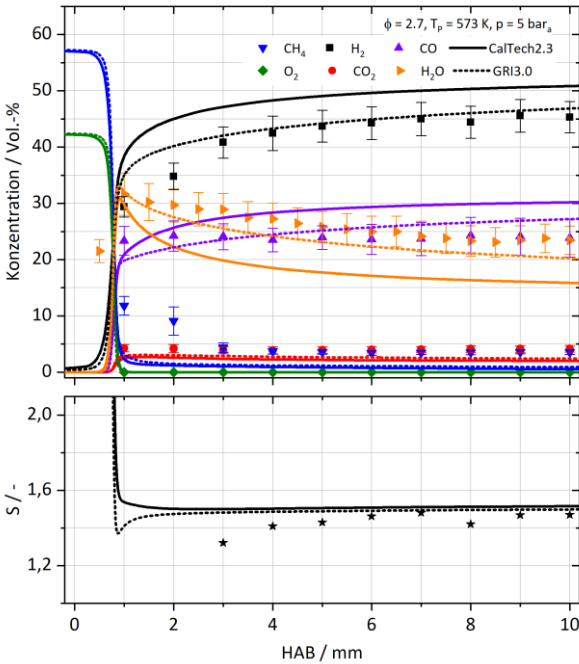


Abbildung 63: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Konzentrationsverläufe und stöchiometrische Zahl S der Flamme P27_573_5.

Das dritte gezeigte Beispiel ist die Flamme P27_573_5 (Abbildung 63). Ein Vergleich der experimentellen und numerischen bestimmten Konzentrationsprofile zeigt die gleichen Tendenzen wie bei Flamme P27_573_3. Der experimentelle S -Wert ($S_{\text{ex}} = 1,43$) in der Reformierungszone für Flamme P27_573_5 ist höher im Vergleich zu den beiden in Abbildung 61 und Abbildung 62 gezeigten Flammen.

Im Gegensatz zu den experimentellen S -Werten zeigen die numerischen Ergebnisse beider Mechanismen keinen Druckeinfluss. Für alle drei Flammen erreichen die S -Werte in der Reformierungszone einen Wert von $S \approx 1,50$.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss von ϕ auf die Profile der Synthesegas-Komponenten und der daraus resultierenden stöchiometrischen Zahl für die unterschiedlichen Betriebsdrücke untersucht (Abbildung 64 bis Abbildung 66).

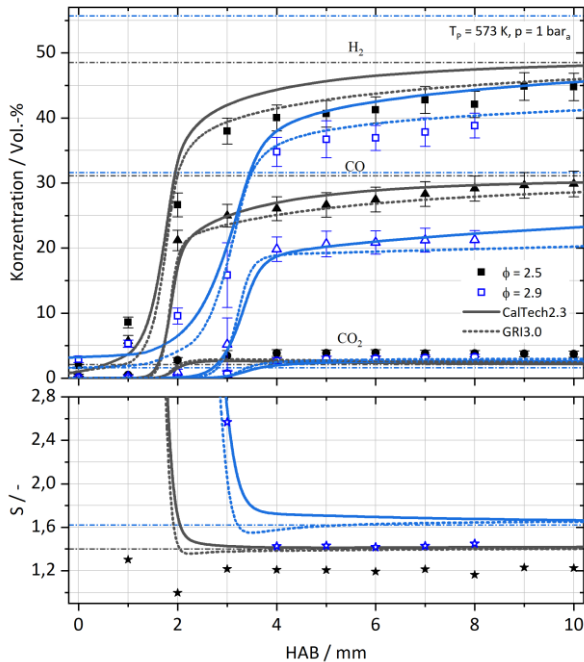


Abbildung 64: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linie) Synthesegas-Komponenten und resultierende stöchiometrische Zahl S der Flammen P25_573_1 und P29_573_1.

Für $\phi = 2,5$ zeigen die experimentell ermittelten H_2 - und CO -Konzentrationen eine gute Übereinstimmung mit den numerischen Ergebnissen des GRI3.0. Im Falle von $\phi = 2,9$ werden Unterschiede festgestellt. Bei einem Betriebsdruck von $p = 1 \text{ bar}_a$ (Abbildung 64) zeigt das gemessene H_2 -

Konzentrationsprofil innerhalb der experimentellen Unsicherheiten den gleichen Trend wie die Ergebnisse des GRI3.0. Bei einem Druckanstieg auf $p = 3 \text{ bar}_a$ (Abbildung 65) und $p = 5 \text{ bar}_a$ (Abbildung 66) ist eine Verschiebung hin zu den numerischen Ergebnissen des CalTech2.3 zu beobachten. Ein Vergleich der gemessenen CO-Konzentrationen mit der Numerik zeigt gegenläufige Trends. Bei $p = 1 \text{ bar}_a$ stimmten Experiment und Ergebnisse des CalTech2.3 überein. Für höhere Drücke ist eine Verschiebung hin zu den Ergebnissen des GRI3.0 zu beobachten.

Für beide ϕ sind die Unterschiede zwischen den numerischen Ergebnissen der CO₂-Konzentration marginal, wobei der GRI3.0 etwas höhere Werte voraussagt. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen unterschätzen beide Mechanismen die CO₂-Konzentration über den gesamten untersuchten Bereich.

Vergleicht man die numerischen Ergebnisse aller untersuchten Flammen, nehmen die Unterschiede in den Konzentrationsprofilen zwischen GRI3.0 und CalTech2.3 mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis zu. Eine Erhöhung des Betriebsdrucks hingegen zeigt nur einen geringen Einfluss auf die Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Mechanismen.

Die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten sind als gestrichelte Linien in Abbildung 64 bis Abbildung 66 dargestellt. Diese sind sowohl für beide Mechanismen als auch für alle untersuchten Druckstufen nahezu identisch. Für alle Flammen sind die Ergebnisse des CalTech2.3 im untersuchten Bereich näher an den Gleichgewichtsbedingungen. Im Fall von P25_573_1 und dem CalTech2.3 befinden sich die Komponenten bei HAB = 10 mm nahezu im Gleichgewicht. Eine Druckerhöhung führt bei den Flammen P25_573_3 und P25_573_5 zu einer stromaufwärts gerichteten Verschiebung hin zu HAB = 7 mm bzw. HAB = 5 mm. Für zunehmende ϕ wird im betrachteten Bereich eine zunehmende Differenz zwischen den Ergebnissen und Gleichgewichtsbedingungen beobachtet. Ein Beispiel ist die berechnete H₂-Konzentration des CalTech2.3, welche für Flamme P29_573_1 bei HAB = 10 mm um mehr als 20% niedriger ist als im Gleichgewicht (Abbildung 64).

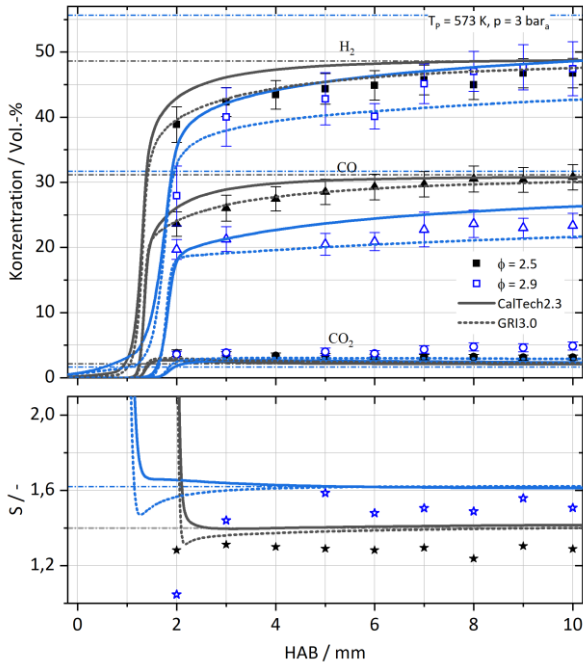


Abbildung 65: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linie) Synthesegas-Komponenten und resultierende stöchiometrische Zahl S der Flammen P25_573_3 und P29_573_3.

Bei dem Vergleich experimentell ermittelter Spezieskonzentrationen mit numerischen Ergebnissen (Abbildung 61 bis Abbildung 66) wird eine Gesamtverschiebung hin zu den Ergebnissen des GRI3.0 für ansteigende Betriebsdrücke beobachtet.

Für alle untersuchten Druckstufen führt eine Erhöhung von ϕ zu einer Zunahme von S . Eine Erhöhung des Betriebsdrucks von $p = 1 \text{ bar}_a$ auf $p = 3 \text{ bar}_a$ führt ebenfalls zu einer Zunahme von S , während eine weitere Erhöhung auf $p = 5 \text{ bar}_a$ keinen Effekt zeigt. Dies ist sowohl für $\phi = 2,5$ als auch $\phi = 2,9$ zutreffend. Verglichen mit den numerischen Ergebnissen zeigen

die Experimente für alle untersuchten Flammen geringere S-Werte. Dies kann unter anderem auf höhere gemessene CO₂-Konzentrationen zurückgeführt werden, da ein CO₂-Anstieg zu einem kleineren Zähler und größerem Nenner bei der Berechnung von S führt (siehe Gleichung 2.8).

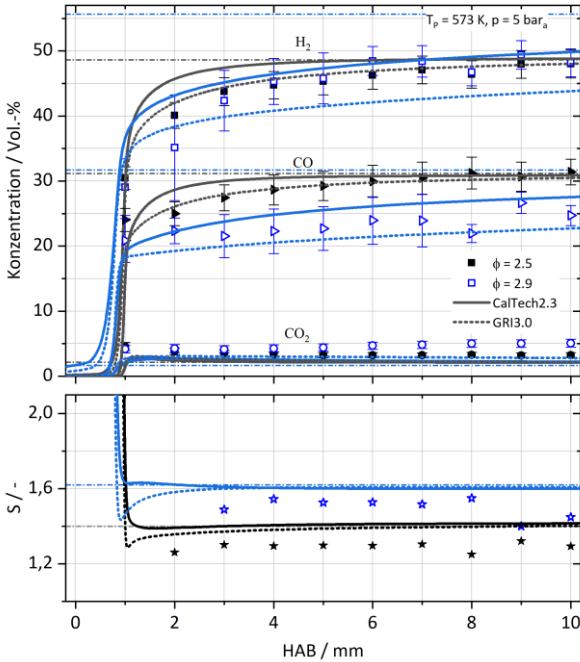


Abbildung 66: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linie) Synthesegas-Komponenten und resultierende stöchiometrische Zahl S der Flammen P25_573_5 und P29_573_5.

Der Einfluss der Vorwärmtemperatur T_v auf S wurde für die Druckstufen $p = 1 \text{ bar}_a$, $p = 3 \text{ bar}_a$ und $p = 5 \text{ bar}_a$ bei $\phi = 2,9$ betrachtet. Für diese Untersuchungen wurde T_v in 100 K Schritten zwischen 473 K und 773 K variiert.

Abbildung 67 illustriert die Ergebnisse für einen Betriebsdruck von $p = 1 \text{ bar}_a$ für drei Vorwärmtemperaturen.

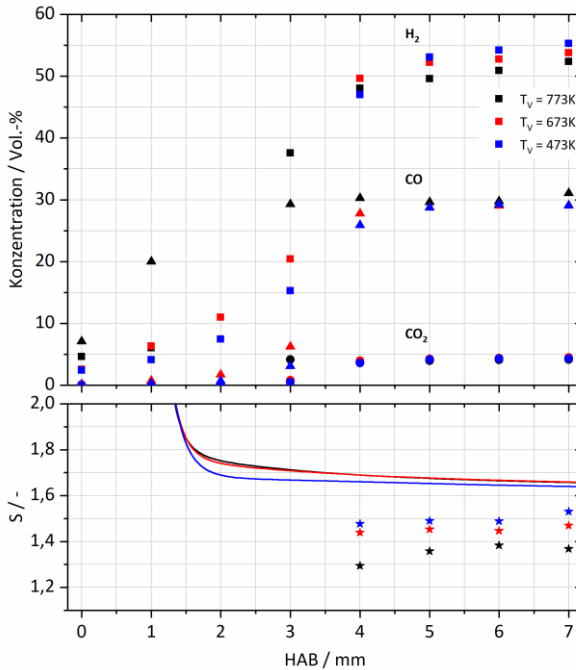


Abbildung 67: Einfluss der Vorwärmtemperatur T_v auf die Synthesegaszusammensetzung und die resultierende stöchiometrische Zahl S , für Flammen P29_473_1, P29_673_1 und P29_773_1.

Die mittels GC bestimmte Konzentrationsprofile der Synthesegaskomponenten H_2 (Quadrat), CO (Dreieck) und CO_2 (Kreis) werden im oberen Graphen der Abbildung dargestellt. Der größte Einfluss von T_v ist für die H_2 -Konzentration zu beobachten. Bei einer Erhöhung von T_v um 300 K (von $T_v = 473 \text{ K}$ auf $T_v = 773 \text{ K}$) verringert sich die H_2 -Konzentration in der Reformierungszone um bis zu 8%. Für CO und CO_2 hingegen ist kein Einfluss von

T_V auf den Konzentrationsverlauf zu beobachten. Dies erklärt die Abnahme von S in der Reformierungszone für steigende Vorwärmtemperaturen (Abbildung 67, unterer Graph).

6.4 Super-adiabate Flammentemperaturen (SAFT)

Zur Untersuchung des Druckeinflusses für drei unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse auf das SAFT-Phänomen, wurde eine Gesamtzahl von 15 Flammen betrachtet (Tabelle 10). Hierfür wurden mittels TDLAS die identifizierten experimentell zugänglichen Marker (Temperatur und H₂O-Konzentration) von SAFT [23,53] bestimmt.

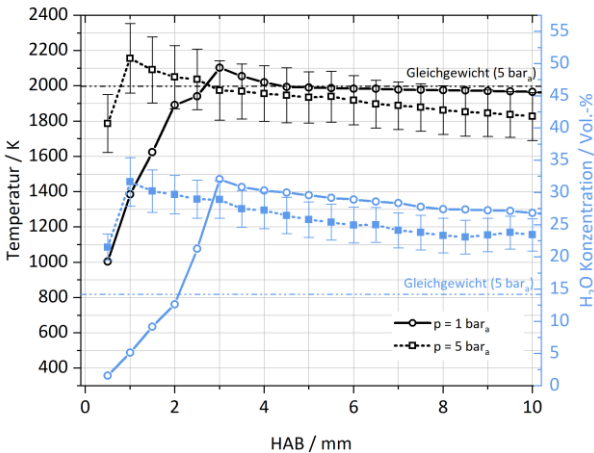


Abbildung 68: Mittels TDLAS bestimmte Temperatur- (linke Y-Achse) und Wasserkonzentrationsprofile (rechte Y-Achse) bei verschiedenen Betriebsdrücken für Flammen P27_573_ ($\phi = 2,7$).

Ausgewählte Ergebnisse für $\phi = 2,7$ sind in Abbildung 68 dargestellt. Temperatur- (linke Y-Achse) und H₂O-Konzentrationsprofile (rechte Y-Achse) sind

über HAB für den niedrigsten (P27_573_1, Kreise und durchgezogene Linien) und höchsten (P27_573_5, Quadrate und gestrichelte Linien) untersuchten Betriebsdruck aufgetragen. Die experimentellen Unsicherheiten und Gleichgewichtsbedingungen (gestrichelte horizontale Linien), berechnet mit dem CalTech2.3, der Flamme P27_573_5 werden ebenfalls dargestellt. Der Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtsbedingungen ist marginal. Die Gleichgewichtstemperatur und H₂O-Konzentration steigen mit zunehmendem Druck um weniger als 4 K bzw. 0,01 Vol.-% an.

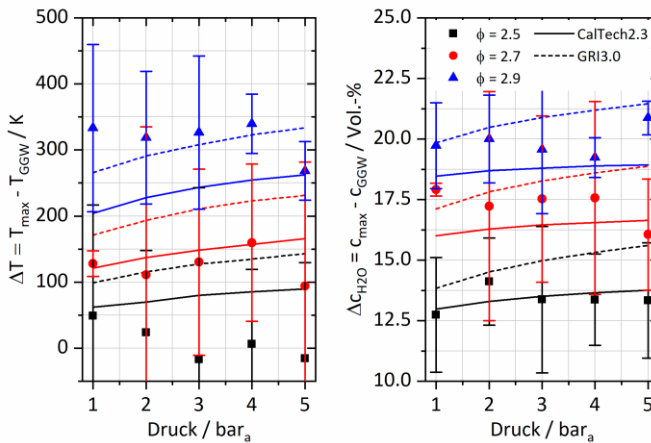


Abbildung 69: Vergleich experimentell (Symbole) und numerisch (GRI3.0 – gepunktete Linie und CalTech2.3 – durchgezogene Linie) ermittelte Ergebnisse der beiden auffälligsten Marker von SAFT (Temperatur - linker Graph und H₂O-Konzentration - rechter Graph) in extrem brennstoffreichen CH₄/O₂-Flammen für variierenden Druck und φ bei T_v = 573 K.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse zeigt, dass ein Druckanstieg zu einer stromaufwärts gerichteten Verschiebung der Flammenposition führt, welche nahe dem Ort der maximalen Temperatur und H₂O-Konzentration liegt. Mit zunehmendem Druck nimmt die maximal gemessene Temperatur

leicht von $T_{\max}(1 \text{ bar}_a) = 2104 \text{ K}$ auf $T_{\max}(5 \text{ bar}_a) = 2157 \text{ K}$ zu, während der Peak der H₂O-Konzentration einen nahezu konstanten Wert von $c_{\text{H}_2\text{O},\max} = 31,5 \pm 0,5 \text{ Vol.-%}$ aufweist.

Das beobachtete Überschwingen der Temperatur und der H₂O-Konzentration über die Gleichgewichtsbedingungen deutet auf das so genannte SAFT-Phänomen hin, welches im Nachfolgenden weiter untersucht wird.

Abbildung 69 veranschaulicht den Einfluss von Äquivalenzverhältnis und Druck auf SAFT, in dem das Überschwingen der Temperatur ($\Delta T = T_{\max} - T_{GGW}$, rechtes Diagramm) und der H₂O-Konzentration ($\Delta c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\max} - c_{GGW}$, linkes Diagramm) aller 15 Flammen über den Betriebsdruck aufgetragen werden.

Die numerischen Ergebnisse beider Mechanismen zeigen die gleichen Tendenzen, ein zunehmendes Überschwingen mit steigenden ϕ und p . Für den gesamten betrachteten Bereich liegen die Ergebnisse des GRI3.0 über den Werten des CalTech2.3. Die relativen Abweichungen beider Mechanismen nehmen mit ansteigendem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2,5$ zu $\phi = 2,9$ von 38% auf 22% ab. Änderungen der relativen Abweichungen mit zunehmendem Druck bei konstantem ϕ sind vernachlässigbar.

Im Falle der H₂O-Konzentration kehren sich die Tendenzen beider Mechanismen um. Der Einfluss von ϕ auf die Unterschiede zwischen GRI3.0 und CalTech2.3 ist vernachlässigbar, während ein Druckanstieg von $p = 1 \text{ bar}_a$ auf $p = 5 \text{ bar}_a$ die Diskrepanzen von ca. 6,5% auf 12% erhöht.

Mit dem Anstieg des Temperatur- und H₂O-Überschwingers für höhere ϕ zeigen die experimentellen Ergebnisse gleiche Tendenzen wie beide Mechanismen. Die Zunahme von SAFT mit steigendem Druck konnte experimentell nicht bestätigt werden, da die von beiden Mechanismen gezeigte Zunahme deutlich innerhalb der experimentellen Unsicherheiten liegt. Die Tendenz der experimentellen Ergebnisse (Mittelwerte) deutet sogar eher auf eine geringe Abnahme von SAFT mit steigendem Druck hin.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Vorwärmtemperatur T_V auf die SAFT-Marker ΔT und Δc_{H_2O} untersucht. Hierfür wurde T_V in 100 K-Schritten, bei den Druckstufen 1 bar_a, 3 bar_a und 5 bar_a für $\phi = 2,9$, zwischen 473 K und 773 K variiert. Die Ergebnisse der untersuchten Flammen (Tabelle 11) zeigt Abbildung 70. Aufgetragen sind sowohl die experimentell (Symbole) als auch numerisch (Linien) ermittelten SAFT-Marker ΔT und Δc_{H_2O} als Funktion von T_V für die drei untersuchten Betriebsdrücke.

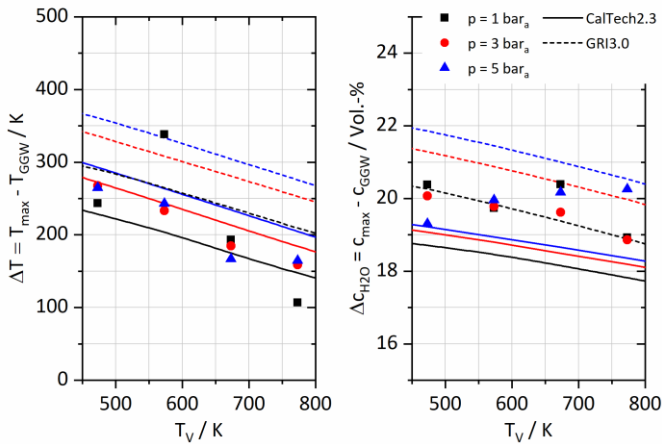


Abbildung 70: Vergleich experimentell (Symbole) und numerisch (GRI3.0 – gepunktete Linie und CalTech2.3 – durchgezogene Linie) ermittelter Ergebnisse der beiden auffälligsten Marker von SAFT (Temperatur - linker Graph und H₂O-Konzentration - rechter Graph) in extrem brennstoffreichen CH₄/O₂-Flammen für variierenden Druck p und Vorwärmtemperatur T_V bei $\phi = 2,9$.

Die Ergebnisse beider Mechanismen (CalTech2.3 und GRI3.0) zeigen für den betrachteten Bereich die gleichen Tendenzen: Eine geringfügige Zunahme von ΔT und Δc_{H_2O} für steigenden Druck, bei gleichzeitiger Abnahme der SAFT-Marker für steigende Vorwärmtemperaturen. Die Abweichungen zwischen CalTech2.3 und GRI3.0 liegen in einem Bereich von 20% und 49%

für ΔT und 5% und 14% für Δc_{H_2O} . Mit zunehmender Vorwärmtemperatur steigen die Abweichungen im Falle der Temperatur, wohingegen eine Abnahme im Falle der H₂O-Konzentration zu beobachten ist. Das sinkende SAFT-Niveau kann in beiden Fällen (ΔT und Δc_{H_2O}) auf den größeren Einfluss der Vorwärmtemperatur auf die Gleichgewichtsbedingungen als auf die Temperatur- und H₂O-Konzentrationsspitzen zurückgeführt werden. Im Falle des CalTech2.3 führt eine Erhöhung der Vorwärmtemperatur von 473 K auf 773 K zu einer Zunahme der Maximaltemperatur von etwa 110 K, wohingegen die Gleichgewichtstemperatur um 200 K steigt. Die maximale H₂O-Konzentration sinkt leicht (< 1 Vol.-%), bei gleichzeitiger geringer Zunahme der Gleichgewichtskonzentration ($< 0,3$ Vol.-%) für steigende T_v .

Die experimentell ermittelten Abnahmen der ΔT -Werte zeigen die gleichen Tendenzen wie beide Mechanismen bei zunehmender Vorwärmtemperatur. Ein Druckeinfluss auf ΔT kann auf Grund der experimentellen Unsicherheiten von ± 100 K bis ± 180 K experimentell nicht bestätigt werden. Für den Wasserüberschuss können keine klaren Tendenzen, weder für ansteigende Vorwärmtemperaturen noch Druck, festgestellt werden. Der zu erwartende Abfall in Δc_{H_2O} liegt für eine Erhöhung der Vorwärmtemperatur um 400 K in einem Bereich von etwa 1 Vol.-% und einem Anstieg von etwa 1 Vol.-% (CalTech2.3) und 2 Vol.-% (GRI3.0) für einen Druckanstieg von 1 bar_a auf 5 bar_a. Mit einer experimentellen Unsicherheit in Δc_{H_2O} in einem Bereich von $\pm 1,8$ Vol.-% bis $\pm 3,6$ Vol.-% ist weder der Einfluss von T_v noch von p bestimmbar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptprodukt der partiellen Oxidation (POX) unter Oxy-Fuel Bedingungen ist ein hochreines Synthesegas. Dieses ist flexibel einsetzbar und wird im großtechnischen Maßstab hauptsächlich in nachgeschalteten Synthesen zu Basischemikalien, wie bspw. Ammoniak und Methanol, veredelt. Diese industriellen Prozesse weisen eine hohe Komplexität auf, da sie häufig bei hohen Betriebsdrücken, Vorwärmtemperaturen und Massenströmen betrieben werden. In diesem Kontext wurden Flammenstrukturen der partiellen Oxidation von Methan mit reinem Sauerstoff an Modellbrennern grundlegend charakterisiert. Das Ziel war die Ermittlung von experimentellen Referenzdaten unter definierten Randbedingungen, um den Einfluss ausgewählter Prozessparameter (Äquivalenzverhältnis ϕ , Druck p und Vorwärmtemperatur T_v) auf die Struktur von laminaren vorgemischten Flammen bestimmen zu können. Ein besonderer Fokus lag dabei auf der Ermittlung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen der Edukte und der Hauptprodukte der Verbrennung als Funktion der Höhe über der Brennerplatte (HAB). Die experimentellen Ergebnisse wurden genutzt, um die Eignung von speziell für brennstoffreiche Verbrennungsprozesse entwickelten Reaktionsmechanismen zu verifizieren.

Die experimentellen Voruntersuchungen wurden an einem modifizierten Heat-Flux-Brenner (HFB) durchgeführt. Ein solcher Brenner ermöglicht die Betrachtung von Verbrennungsprozessen eindimensionaler, adiabater, stationärer, atmosphärischer, laminarer, vorgemischter Flammen. Gegenüber anderen gängigen Flachflammenbrennern, bspw. McKenna, bietet die Bauweise des HFB die Möglichkeit, adiabate Flammen zu stabilisieren. In diesem Zustand entspricht die Anströmgeschwindigkeit der laminaren Flammengeschwindigkeit des Brennstoff/Oxidator-Gemisches. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der Messergebnisse mit numerisch berechneten

frei-brennenden Flammen. Für diese Untersuchungen wurde ein neuer Heat-Flux-Brenner (HFB) entwickelt, der im Vergleich zu herkömmlichen HFB (z.B. [89]) eine im Durchmesser um 20 mm vergrößerte Brennerplatte und ein geändertes Konzept der Brennerkopftemperierung aufweist. In einem ersten Schritt erfolgte die Validierung des Brenners anhand der Bestimmung von laminaren Flammgeschwindigkeiten s_L von Methan/Luft-Gemischen. In einem zweiten Schritt wurde s_L der untersuchten brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen ($2,5 \leq \phi \leq 2,9$) bei atmosphärischen Bedingungen ($T_V = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}_a$) experimentell ermittelt und für die nachfolgenden Messreihen zur Ermittlung der Flammenstrukturen als Einlassbedingung genutzt.

Konventionelle Temperaturmessungen (Thermoelement) in brennstofffreien CH_4/O_2 -Flammen stellen eine große Herausforderung dar. Zum einen liegen die zu erwartenden Maximaltemperaturen über 2500 K ($\phi = 2,5$), was den Temperaturbereich eines Typ-S Thermoelements übersteigt. Zum anderen verursachen Rußablagerungen die Zunahme des Durchmessers und des Emissionskoeffizienten des Thermoelements, wodurch Messunsicherheiten $> 500 \text{ K}$ entstehen. Eine Alternative stellt die berührungslose Temperaturermittlung mittels optischer Messverfahren dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein TDLAS (tunable diode laser absorption spectroscopy) - Sensorsystem entwickelt, um den Temperaturverlauf in Flammen anhand der Erfassung einzelner Absorptionspeaks des H_2O -Moleküls experimentell ermitteln zu können. Das System besteht aus drei Diodenlasern verschiedener Wellenlängen, was simultane Untersuchungen von sieben unterschiedlichen Absorptionslinien ermöglicht. Ein eigens entwickelter Auswertalgorithmus wurde verwendet, um aus den Informationen aller Absorptionslinien mittels Boltzmann-Plot Analyse die Temperatur zu bestimmen. Mit Kenntnis der Absorptionslänge erlaubt dieses Verfahren ebenfalls die direkte Bestimmung der H_2O -Konzentrationsprofile in den untersuchten Flammen.

Die experimentelle Ermittlung von Konzentrationsprofilen der Edukte (CH_4 und O_2) und Synthesegaskomponenten (H_2 , CO , CO_2) erfolgte durch invasive

Probenentnahme. Die Analyse der Proben erfolgte mittels Gaschromatographen (GC). Im Falle der atmosphärischen Vorversuche konnten auf diese Weise ebenfalls H₂O-Profile bestimmt werden. Eingesetzt wurden ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur Ermittlung der Permanentgase und ein FID (Flammenionisationsdetektor) für Methan. Für die Auslegung dieser Sonde wurden die harschen Bedingungen (Temperatur und Rußentwicklung) in den untersuchten Flammen berücksichtigt. Die Probenentnahme wurde in Form einer Quarzglas-Mikrosonde, mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm, realisiert. Mittels numerischer Untersuchungen [214] konnte der Verweilzeiteinfluss der Gasprobe im heißen Teil der Sonde auf die gemessene Abgaszusammensetzung ermittelt und als eine axiale stromab Verschiebung identifiziert werden.

Für die Untersuchung von POX-Flammen unter industriell relevanten Randbedingungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine modulare Versuchsanlage inklusive Brenner entwickelt. Diese ermöglicht die experimentelle Bestimmung der Struktur laminar vorgemischter brennstoffreicher Flammen bei $2,5 \leq \phi \leq 2,9$, $p \leq 12 \text{ bar}_a$ und $T_v \leq 873 \text{ K}$. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Entwicklung des Brenners, bestehend aus Mischer und Brennerplatte. Im Falle hoher Vorwärmtemperaturen liegt die Zündverzugszeit von CH₄/O₂-Gemischen im Bereich von 10 ms – 100 ms. Um eine Zündung unterhalb der Brennerplatte zu verhindern, wurde der verwendete statische Mischer so ausgelegt, dass die Verweilzeit des Gases im Mischer und Diffusor maximal der Hälfte der Zündverzugszeit (bei $p = 12 \text{ bar}_a$ und $T_v = 873 \text{ K}$) entspricht. Die Brennerplatte wurde in Form einer perforierten Platte mit einem quadratischen Lochmuster realisiert. Zum Schutz vor einer zu hohen thermischen Belastung der Brennerplatte wurden Kanäle zur Temperierung in diese integriert. Um dies zu realisieren, wurden die kombinierten Verfahren Ätztechnik und Diffusionsschweißen angewandt. Dies ermöglichte eine Verringerung der Loch-zu-Loch Abstände der Brennerplatte um 24% gegenüber anderen Verfahren (bspw. selektives Lasersintern). Sowohl für die invasive als auch für die optische Messtechnik wurden eigene Module zur

Erfassung von Temperatur- und Konzentrationsverläufen unter erhöhten Drücken entwickelt.

Für einen Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit detaillierten Reaktionsmechanismen wurden fünf Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen. Die Mechanismen variieren dabei sowohl bei der Anzahl der Spezies (53 bis 174) als auch bei den berücksichtigten Reaktionen (325 bis 1896) stark. Während die Gradienten der Flammenfront von allen Mechanismen für alle untersuchten Flammen nahezu identisch beschrieben werden, weisen die Konzentrationsverläufe in der Reformierungszone Abweichungen auf, welche für steigende ϕ um bis zu 40% zunehmen. Dabei stellen der GRI3.0 und der CalTech2.3 jeweils die obere bzw. untere Grenze des berechneten Konzentrationsbereiches dar, weshalb diese für eine Einordnung der experimentellen Daten verwendet wurden. Eine Analyse der ROP (‘rate of production’) der Hauptprodukte zeigte, dass die großen Unterschiede in den Konzentrationsverläufen auf die detailliertere C₂-Chemie im Falle des CalTech2.3 zurückzuführen ist.

Bei den am HFB durchgeführten atmosphärischen Versuchen konnten erstmals detaillierte Informationen über Strukturen von brennstoffreichen CH₄/O₂-Flammen experimentell gewonnen werden. Es wurden drei Brennstoff/Oxidator-Gemische ($\phi = 2,5, 2,7$ und $2,9$) bei $T_v = 300$ K untersucht. Optische in-situ TDLAS Messungen wurden zur Ermittlung von Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofilen durchgeführt. Die Profile der Edukte und Hauptprodukte der Verbrennung, inklusive H₂O, wurden mittels invasiver Probenentnahme und anschließender gaschromatographischer Analyse gemessen. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den numerischen Ergebnissen beider Mechanismen zeigt, dass die gemessenen Verläufe abgeflachte Gradienten des Eduktabbau und der Produktbildung in der Flammenfront aufweisen. Für verschiedene Hauptprodukte der Verbrennung zeigen unterschiedliche Reaktionsmechanismen eine bessere Übereinstimmung. So korrespondieren die experimentellen Daten aller Flammen für H₂ und CO₂ mit dem GRI3.0 und für CO und H₂O mit dem CalTech2.3. Der Vergleich optisch und invasiv ermittelter H₂O-Profile zeigte eine insgesamt

gute Übereinstimmung der Konzentrationen in der Reformierungszone. Im Bereich der Flamme konnte jedoch eine stromauf Verschiebung der Konzentrationsprofile (invasiv) um maximal 1,5 mm beobachtet werden, was die numerischen Betrachtungen der Sonde [214] bestätigte. Das Phänomen der super-adiabaten Flammentemperaturen (SAFT) in brennstoffreichen CH_4/O_2 -Flammen und seine Abhängigkeit von ϕ , wie numerisch von Stelzner et al. [23] vorhergesagt, wurde unter Verwendung der lokalen Temperatur und der H_2O -Konzentration erstmals experimentell bestätigt.

Der Einfluss von Druck und Vorwärmtemperatur auf die Flammenstruktur und Synthesegaszusammensetzung der POX-Flammen wurde anhand durchgeführter Untersuchungen an der konzipierten modularen Versuchsanlage experimentell bestimmt. Die Betriebsdrücke wurden zwischen 1 und 5 bar_a und die Vorwärmtemperaturen zwischen 473 K und 773 K variiert. Die für die Methanol-Synthese genutzte Synthesegaszusammensetzung wurde mit Hilfe der stöchiometrischen Zahl S zusammengefasst. Diese berücksichtigt neben H_2 und CO auch CO_2 , da dieses ebenfalls direkt in Methanol gewandelt werden kann. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zeigen, dass im Gegensatz zu einem Anstieg von ϕ , ein Druckanstieg sowie die Erhöhung der Vorwärmtemperatur nur zu minimalen Anstiegen in S führen. Diese Tendenzen gleichen den Ergebnissen der numerischen Untersuchungen. Die S -Werte beider Reaktionsmechanismen liegen jedoch über den Messergebnissen. Der Einfluss von Druck, Vorwärmtemperatur und Äquivalenzverhältnis auf das SAFT-Phänomen wurde ebenfalls bestimmt. Die Ergebnisse zeigen einen Anstieg von SAFT für zunehmende ϕ . Die numerischen Ergebnisse zeigen eine geringe Zunahme von SAFT mit steigendem Druck, diese liegen jedoch innerhalb der experimentellen Unsicherheiten. Sowohl experimentelle als auch numerische Untersuchungen zeigen, dass eine Erhöhung der Vorwärmtemperatur zu einer Verringerung des SAFT-Niveaus führt.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte erstmalig die experimentelle Bestimmung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen von vorgemischten Me-

than/Sauerstoff-Flammen unter definierten, industriell relevanten Randbedingungen an Flachflammenbrennern.

In zukünftigen Arbeiten könnte die Erfassung von Konzentrationsprofilen weiterer Verbrennungsprodukte wie Kohlenwasserstoffe und PAK bis hin zu Radikalen durchgeführt werden. Hierfür sind jedoch sowohl die invasive als auch in-situ Messtechnik für die geänderten Herausforderungen zu adaptieren.

Die Nutzung der in dieser Arbeit generierten Datensätze können für die Erweiterung bereits bestehender oder zur Entwicklung neuer Reaktionsmechanismen verwendet werden, welche für Oxy-Fuel POX-Flammen geeignet sind.

8 Summary

The main product of partial oxidation (POX) under oxy-fuel conditions is a high-purity synthesis gas. This can be used flexibly and is mainly refined on an industrial scale in downstream syntheses to basic chemicals such as ammonia and methanol. These industrial processes are highly complex because they are often operated at high operating pressures, preheating temperatures and mass flows. In this context, flame structures of the partial oxidation of methane with pure oxygen were fundamentally characterized on model burners. The aim was to obtain experimental reference data under defined boundary conditions in order to determine the influence of selected process parameters (equivalence ratio ϕ , pressure p and preheating temperature T_P) on the structure of laminar premixed flames. A special focus was on the determination of temperature and concentration profiles of the reactants and the main products of combustion as a function of the height above burner plate (HAB). The experimental results were used to verify the suitability of reaction mechanisms developed specifically for fuel-rich combustion processes.

The preliminary experimental investigations were carried out on a modified heat-flux burner (HFB). Such a burner allows the observation of combustion processes of one-dimensional, adiabatic, stationary, atmospheric, laminar, premixed flames. Compared to other common flat flame burners, e.g. McKenna, the design of the HFB offers the possibility to stabilize adiabatic flames. In this state, the inflow velocity corresponds to the laminar flame velocity of the fuel/oxidizer mixture. This allows direct comparison of the measurement results with numerically calculated free-burning flames. For these investigations, a new heat-flux burner (HFB) was developed which, compared to conventional HFBs (e.g. [89]), has a burner plate enlarged by 20 mm in diameter and a modified burner head temperature control con-

cept. In a first step, the burner was validated by determining laminar flame velocities s_L of methane/air mixtures. In a second step, s_L of the investigated fuel-rich CH_4/O_2 flames ($2.5 \leq \phi \leq 2.9$) was determined experimentally at atmospheric conditions ($T_P = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}_a$) and used as inlet condition for the subsequent series of measurements to determine the flame structures.

Conventional temperature measurements (thermocouple) in fuel-rich CH_4/O_2 flames pose a great challenge. On the one hand, the expected maximum temperatures are above 2500 K ($\phi = 2.5$), which exceeds the temperature range of a type-S thermocouple. On the other hand, soot deposits cause the diameter and emission coefficient of the thermocouple to increase, resulting in measurement uncertainties $> 500 \text{ K}$. An alternative is the non-contact temperature determination by means of optical measuring methods. Within the scope of this work, a TDLAS ('tunable diode laser absorption spectroscopy') sensor system was developed in order to be able to experimentally determine the temperature profile in flames by detecting individual absorption peaks of the H_2O molecule. The system consists of three diode lasers of different wavelengths, which allows simultaneous investigations of seven different absorption lines. A specially developed evaluation algorithm was used to determine the temperature from the information of all absorption lines by means of Boltzmann plot analysis. With knowledge of the absorption length, this method also allows the direct determination of the H_2O concentration profiles in the investigated flames.

The experimental determination of concentration profiles of the reactants (CH_4 and O_2) and synthesis gas components (H_2 , CO , CO_2) was performed by invasive sampling. The samples were analyzed by gas chromatographs (GC). In the case of the atmospheric preliminary tests, H_2O profiles could also be determined in this way. A thermal conductivity detector (WLD) was used to determine the permanent gases and an FID (flame ionization detector) for methane. For the design of this probe, the harsh conditions (temperature and soot generation) in the flames under investigation were taken into account. The sampling was realized in the form of a fused silica microprobe,

with an orifice diameter of 1 mm. By means of numerical investigations [214], the residence time influence of the gas sample in the hot part of the probe on the measured exhaust gas composition was determined and identified as an axial downstream displacement.

For the investigation of POX flames under industrially relevant boundary conditions, a modular experimental system including burner was developed within the scope of this work. This enables the experimental determination of the structure of laminar premixed fuel-rich flames at $2.5 \leq \phi \leq 2.9$, $p \leq 12 \text{ bar}_a$ and $T_p \leq 873 \text{ K}$. Special attention was paid to the development of the burner, consisting of mixer and burner plate. In the case of high preheating temperatures, the ignition delay time of CH_4/O_2 mixtures is in the range of 10 ms - 100 ms. To prevent ignition below the burner plate, the static mixer and diffusor used were designed so that the residence time of the gas in the mixer and diffusor was at most half the ignition delay time (at $p = 12 \text{ bar}_a$ and $T_p = 873 \text{ K}$). The burner plate was implemented in the form of a perforated plate with a square hole pattern. To protect the burner plate from excessive thermal stress, channels for temperature control were integrated into it. To realize this, the combined processes of etching and diffusion welding were used. This made it possible to reduce the hole-to-hole distances of the burner plate by 24% compared to other processes (e.g. selective laser sintering). Separate modules were developed for both invasive and optical measurement techniques to record temperature and concentration curves under elevated pressures.

Five reaction mechanisms were considered for comparison of experimentally determined data with detailed reaction mechanisms. The mechanisms vary considerably both in the number of species (53 to 174) and in the reactions considered (325 to 1896). While the gradients of the flame front are described almost identically by all mechanisms for all flames studied, the concentration gradients in the reforming zone show deviations, which increase by up to 40% for increasing ϕ . The GRI3.0 and CalTech2.3 represent the upper and lower limits of the calculated concentration range, respectively, which is why they were used to classify the experimental data. An

analysis of the ROP ('rate of production') of the main products showed that the large differences in the concentration curves are due to the more detailed C₂ chemistry in the case of CalTech2.3.

In the atmospheric experiments carried out at HFB, detailed information on structures of fuel-rich CH₄/O₂ flames could be obtained experimentally for the first time. Three fuel/oxidizer mixtures ($\phi = 2.5, 2.7$ and 2.9) were investigated at $T_p = 300$ K. Optical in-situ TDLAS measurements were performed to obtain temperature and H₂O concentration profiles. Profiles of reactants and major products of combustion, including H₂O, were measured by invasive sampling followed by gas chromatographic analysis. Comparison of the experimental data with the numerical results of both mechanisms shows that the measured profiles exhibit flattened gradients of reactant decomposition and product formation in the flame front. For different main products of combustion, different reaction mechanisms show better agreement. Thus, the experimental data of all flames correspond to the GRI3.0 for H₂ and CO₂ and to the CalTech2.3 for CO and H₂O. The comparison of optically and invasively determined H₂O profiles showed an overall good agreement of the concentrations in the reforming zone. However, an upstream shift of the concentration profiles (invasively) by a maximum of 1.5 mm was observed in the flame region, which confirmed the numerical observations of the probe [214]. The phenomenon of super-adiabatic flame temperatures (SAFT) in fuel-rich CH₄/O₂ flames and its dependence on ϕ , as predicted numerically by Stelzner et al [23], was confirmed experimentally for the first time using local temperature and H₂O concentration.

The influence of pressure and preheating temperature on the flame structure and synthesis gas composition of the POX flames was experimentally determined on the basis of investigations carried out on the designed modular test rig. Operating pressures were varied between 1 and 5 bar_a and preheat temperatures between 473 K and 773 K. The synthesis gas composition used for methanol synthesis was summarized using the stoichiometric number S . This takes into account not only H₂ and CO but also CO₂, since the latter can also be converted directly into methanol. The results of the

experimental studies show that, in contrast to an increase in ϕ , an increase in pressure as well as an increase in the preheating temperature lead to only minimal increases in S . These trends are similar to the results of the numerical investigations. However, the S values of both reaction mechanisms are higher than the measured results. The influence of pressure, preheating temperature and equivalence ratio on the SAFT phenomenon was also determined. The results show an increase in SAFT for increasing ϕ . Numerical results show a small increase in SAFT with increasing pressure, but these are within experimental uncertainties. Both experimental and numerical studies show that increasing the preheating temperature leads to a decrease in the SAFT level.

In this work, the experimental determination of temperature and concentration profiles of premixed methane/oxygen flames under defined, industrially relevant boundary conditions on flat flame burners was performed for the first time.

In future work, the determination of concentration profiles of further combustion products such as hydrocarbons and PAHs up to radicals could be carried out. For this purpose, however, both invasive and in-situ measurement techniques have to be adapted to the changed challenges.

The use of the data sets generated in this work can be used for the extension of already existing or for the development of new reaction mechanisms, which are suitable for oxy-fuel POX flames.

9 Literatur

- [1] B. Stelzner, F. Hunger, S. Voss, J. Keller, C. Hasse, D. Trimis, Experimental and numerical study of rich inverse diffusion flame structure, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 1045–1055.
- [2] F. Hunger, B. Stelzner, D. Trimis, C. Hasse, Flamelet-Modeling of Inverse Rich Diffusion Flames, *Flow Turbulence Combust* 90 (2013) 833–857.
- [3] B. Garten, F. Hunger, D. Messig, B. Stelzner, D. Trimis, C. Hasse, Detailed radiation modeling of a partial-oxidation flame, *International Journal of Thermal Sciences* 87 (2015) 68–84.
- [4] B. Stelzner, Untersuchung einer inversen nicht-vorgemischten Modellflamme für partielle Oxidationsprozesse, *Dissertation*, 2014.
- [5] P. Pässler, W. Hefner, K. Buckl, H. Meinass, A. Meiswinkel, H.-J. Wernicke, G. Ebersberg, R. Müller, J. Bässler, H. Behringer, D. Mayer, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, p. 129.
- [6] T. Kaneko, F. Derbyshire, E. Makino, D. Gray, M. Tamura, K. Li, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, p. 40.
- [7] M. Appl, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, p. 68.
- [8] C.E. Baukal, *Oxygen-enhanced combustion*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1998.
- [9] K. Hide, *A defining episode in the development of the gas lighting industry in the late 19th century*, 2010, <https://sas->

space.sas.ac.uk/2816/1/Hide_-_Gas_Lighting_-_MA_2010.pdf, accessed 3 August 2020.

- [10] H. Hiller, R. Reimert, H.-M. Stöner, in: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, p. 598.
- [11] W. Boll, G. Hochgesand, C. Higman, E. Supp, P. Kalteier, W.-D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, in: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, 100-C ff.
- [12] C. Higman, GSTC Global Syngas Database, 2018, <https://www.globalsyngas.org/uploads/downloads/2018-presentations/1-3-Higman-GSTC-2018.pdf>, accessed 22 October 2019.
- [13] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, in: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, p. 197.
- [14] N.A. Slavinskaya, U. Riedel, S.B. Dworkin, M.J. Thomson, Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames, *Combustion and Flame* 159 (2012) 979–995.
- [15] M.M. Sentko, S. Schulz, B. Stelzner, C. Anderlohr, M. Vicari, D. Trimis, Experimental investigation of the pressure influence on flame structure of fuel-rich oxy-fuel methane flames for synthesis gas production, *Fuel* 286 (2021) 119377.
- [16] G. Jahn, *Theorie der Zündgeschwindigkeit: unter Berücksichtigung der modernen Reaktionskinetik*, Gasinstitut, Karlsruhe, 1932.
- [17] Y. Liu, T. Wang, Q. Li, D. Wang, A Study of Acetylene Production by Methane Flaming in a Partial Oxidation Reactor, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19 (2011) 424–433.

-
- [18] Q. Li, T. Wang, Y. Liu, D. Wang, Experimental study and kinetics modeling of partial oxidation reactions in heavily sooting laminar premixed methane flames, *Chemical Engineering Journal* 207-208 (2012) 235–244.
- [19] F. Xu, Soot formation in laminar premixed ethylene/air flames at atmospheric pressure, *Combustion and Flame* 108 (1997) 471–493.
- [20] F. Xu, K.-C. Lin, G.M. Faeth, Soot Formation in Laminar Premixed Methane/Oxygen Flames at Atmospheric Pressure, *Combustion and Flame* 115 (1998) 195–209.
- [21] F. Xu, G.M. Faeth, Structure of the soot growth region of laminar premixed methane/oxygen flames, *Combustion and Flame* 121 (2000) 640–650.
- [22] M.M. Sentko, C. Weis, P. Habisreuther, N. Zarzalis, D. Trimis, in: *Verbrennung und Feuerung: 27. Deutscher Flammentag, Clausthal-Zellerfeld, 16. und 17. September 2015*, VDI-Verl., Düsseldorf, 2015, pp. 491–500.
- [23] B. Stelzner, C. Weis, P. Habisreuther, N. Zarzalis, D. Trimis, Super-adiabatic flame temperatures in premixed methane flames, *Fuel* 201 (2017) 148–155.
- [24] R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts, *Journal of CO2 Utilization* 9 (2015) 82–102.
- [25] T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliott, S. Khare, R. Rathnam, F. Zeenathal, B. Moghtaderi, B. Buhre, C. Sheng, R. Gupta, T. Yamada, K. Makino, J. Yu, An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development, *Chemical Engineering Research and Design* 87 (2009) 1003–1016.
- [26] M.B. Toftegaard, J. Brix, P.A. Jensen, P. Glarborg, A.D. Jensen, Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 581–625.

-
- [27] G. Scheffknecht, L. Al-Makhadmeh, U. Schnell, J. Maier, Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011) S16-S35.
- [28] SFB/TRR 129 Oxyflame, <http://www.oxyflame.de/>, accessed 12 May 2020.
- [29] N. Zhang, W. Han, in: *Oxy-Fuel Combustion for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*, Elsevier, 2011, pp. 335–363.
- [30] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Energiedaten: Gesamtausgabe*, https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/Energiedaten/energiedaten-gesamt-pdf-grafiken.pdf?__blob=publicationFile&v=40, accessed 25 June 2020.
- [31] A.D. Ellerman, The competition between coal and gas, *Resources Policy* (1996) 33–42.
- [32] B. Koroglu, O.M. Pryor, J. Lopez, L. Nash, S.S. Vasu, Shock tube ignition delay times and methane time-histories measurements during excess CO₂ diluted oxy-methane combustion, *Combustion and Flame* 164 (2016) 152–163.
- [33] W. Zeng, H. Ma, Y. Liang, E. Hu, Experimental and modeling study on effects of N₂ and CO₂ on ignition characteristics of methane/air mixture, *Journal of advanced research* 6 (2015) 189–201.
- [34] O.M. Pryor, B. Koroglu, S. Barak, J. Lopez, E. Ninnemann, L. Nash, S.S. Vasu, in: *Volume 4A: Combustion, Fuels and Emissions*, American Society of Mechanical Engineers, 06262017.
- [35] J.W. Hargis, E.L. Petersen, Methane Ignition in a Shock Tube with High Levels of CO₂ Dilution: Consideration of the Reflected-Shock Bifurcation, *Energy Fuels* 29 (2015) 7712–7726.
- [36] A.A. Konnov, I.V. Dyakov, Measurement of propagation speeds in adiabatic cellular premixed flames of CH₄+O₂+CO₂, *Experimental Thermal and Fluid Science* 29 (2005) 901–907.

-
- [37] Y. Xie, J. Wang, M. Zhang, J. Gong, W. Jin, Z. Huang, Experimental and Numerical Study on Laminar Flame Characteristics of Methane Oxy-fuel Mixtures Highly Diluted with CO₂, *Energy Fuels* 27 (2013) 6231–6237.
- [38] V. Ratna Kishore, N. Duhan, M.R. Ravi, A. Ray, Measurement of adiabatic burning velocity in natural gas-like mixtures, *Experimental Thermal and Fluid Science* 33 (2008) 10–16.
- [39] Y.L. Chan, M.M. Zhu, Z.Z. Zhang, P.F. Liu, D.K. Zhang, The Effect of CO₂ Dilution on the Laminar Burning Velocity of Premixed Methane/Air Flames, *Energy Procedia* 75 (2015) 3048–3053.
- [40] A. Di Benedetto, V. Di Sarli, E. Salzano, F. Cammarota, G. Russo, Explosion behavior of CH₄/O₂/N₂/CO₂ and H₂/O₂/N₂/CO₂ mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 6970–6978.
- [41] S. de Persis, F. Foucher, L. Pillier, V. Osorio, I. Gökalp, Effects of O₂ enrichment and CO₂ dilution on laminar methane flames, *Energy* 55 (2013) 1055–1066.
- [42] B.C. Duva, L.E. Chance, E. Toulson, Effect of CO₂ Dilution on the Laminar Burning Velocities of Premixed Methane/Air Flames at Elevated Temperature, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 142 (2020) 1941.
- [43] P. Glarborg, L.L.B. Bentzen, Chemical Effects of a High CO₂ Concentration in Oxy-Fuel Combustion of Methane, *Energy Fuels* 22 (2008) 291–296.
- [44] A.G. Shmakov, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.M. Dmitriev, O.P. Korobeinichev, Effect of CO₂ Addition on the Structure of Premixed Fuel-Rich CH₄/O₂/N₂ and C₃H₈/O₂/N₂ Flames Stabilized on a Flat Burner at Atmospheric Pressure, *Energy Fuels* 30 (2016) 2395–2406.
- [45] K. Maruta, K. Abe, S. Hasegawa, S. Maruyama, J. Sato, Extinction characteristics of CH₄/CO₂ versus O₂/CO₂ counterflow non-

-
- premixed flames at elevated pressures up to 0.7MPa, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 1223–1230.
- [46] X. Li, L. Jia, T. Onishi, P. Graetzki, H. Nakamura, T. Tezuka, S. Hasegawa, K. Maruta, Study on stretch extinction limits of CH₄/CO₂ versus high temperature O₂/CO₂ counterflow non-premixed flames, *Combustion and Flame* 161 (2014) 1526–1536.
- [47] K. Narayanaswamy, G. Blanquart, H. Pitsch, A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species, *Combustion and Flame* 157 (2010) 1879–1898.
- [48] G. Blanquart, P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors, *Combustion and Flame* 156 (2009) 588–607.
- [49] F. Hu, P. Li, J. Guo, K. Wang, Z. Liu, C. Zheng, Evaluation, development, and validation of a new reduced mechanism for methane oxy-fuel combustion, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 78 (2018) 327–340.
- [50] L. Cai, A. Ramalingam, H. Minwegen, K. Alexander Heufer, H. Pitsch, Impact of exhaust gas recirculation on ignition delay times of gasoline fuel: An experimental and modeling study, *Proceedings of the Combustion Institute* 37 (2019) 639–647.
- [51] L. Cai, H. Minwegen, S. Kruse, R. Daniel Büttgen, R. Hesse, A. Ramalingam, J. Beeckmann, K. Leonhard, K.A. Heufer, H. Pitsch, Exploring the combustion chemistry of a novel lignocellulose-derived biofuel: cyclopentanol. Part II: experiment, model validation, and functional group analysis, *Combustion and Flame* 210 (2019) 134–144.
- [52] L. Cai, S. Kruse, D. Felsmann, H. Pitsch, A Methane Mechanism for Oxy-Fuel Combustion: Extinction Experiments, Model Validation, and Kinetic Analysis, *Flow Turbulence Combust* 34 (2020) 6970.
- [53] F. Liu, H. Guo, G.J. Smallwood, Ö.L. Gülder, Numerical study of the superadiabatic flame temperature phenomenon in hydrocarbon

-
- premixed flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002) 1543–1550.
- [54] C. Higman, M. van der Burgt, in: *Gasification*, 2nd ed., Gulf Professional Pub./Elsevier Science, Amsterdam, Boston, 2008, pp. 11–31.
- [55] T. Wall, R. Stanger, in: *Oxy-Fuel Combustion for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*, Elsevier, 2011, pp. 54–76.
- [56] B. Clements, R. Pomalis, L. Zheng, T. Herage, in: *Oxy-Fuel Combustion for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*, Elsevier, 2011, pp. 273–293.
- [57] J.A. Lasek, K. Głód, M. Janusz, K. Kazalski, J. Zuwała, *Pressurized Oxy-fuel Combustion: A Study of Selected Parameters*, *Energy Fuels* 26 (2012) 6492–6500.
- [58] J.A. Lasek, M. Janusz, J. Zuwała, K. Głód, A. Iluk, *Oxy-fuel combustion of selected solid fuels under atmospheric and elevated pressures*, *Energy* 62 (2013) 105–112.
- [59] Y. Duan, L. Duan, J. Wang, E.J. Anthony, *Observation of simultaneously low CO, NO_x and SO₂ emission during oxy-coal combustion in a pressurized fluidized bed*, *Fuel* 242 (2019) 374–381.
- [60] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *An overview of hydrogen production technologies*, *Catalysis Today* 139 (2009) 244–260.
- [61] N. Radenahmad, A.T. Azad, M. Saghir, J. Taweekun, M.S.A. Bakar, M.S. Reza, A.K. Azad, *A review on biomass derived syngas for SOFC based combined heat and power application*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 119 (2020) 109560.
- [62] D.J. Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson, *Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook*, *Fuel Processing Technology* 71 (2001) 139–148.

-
- [63] O. Vozniuk, N. Tanchoux, J.-M. Millet, S. Albonetti, F. Di Renzo, F. Cavani, in: *Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis*, Elsevier, 2019, pp. 281–302.
- [64] R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, p. 38.
- [65] J. Zhu, D. Zhang, K.D. King, Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses, *Fuel* 80 (2001) 899–905.
- [66] *Gasification*, 2nd ed., Gulf Professional Pub./Elsevier Science, Amsterdam, Boston, 2008.
- [67] B.A. Albrecht, Kok, Jim B. W., N. Dijkstra, Meer, Theo van der, Prediction and Measurement of the Product Gas Composition of the Ultra Rich Premixed Combustion of Natural Gas: Effects of Equivalence Ratio, Residence Time, Pressure, and Oxygen Concentration, *Combustion Science and Technology* 181 (2009) 433–456.
- [68] G. Vourliotakis, G. Skevis, M. FOUNTI, Z. Alhamamre, D. Trimis, Detailed kinetic modelling of the T-POX reforming process using a reactor network approach, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2816–2825.
- [69] Z. Alhamamre, S. Voss, D. Trimis, Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 827–832.
- [70] S. Han, J. Park, S. Song, K.M. Chun, Experimental and numerical study of detailed reaction mechanism optimization for syngas (H₂ + CO) production by non-catalytic partial oxidation of methane in a flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8762–8771.
- [71] C. Robinson, D.B. Smith, The auto-ignition temperature of methane, *Journal of Hazardous Materials* 8 (1984) 199–203.

-
- [72] F.N. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C.K. Law, F. Qi, Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry, *Progress in Energy and Combustion Science* 43 (2014) 36–67.
- [73] R.S. Barlow, A.R. Masri, in: TNF Workshop 9.
- [74] I. Glassman, R.A. Yetter, *Combustion*, 4th ed., Academic Press, Amsterdam, Boston, 2008.
- [75] C.K. Law, *Combustion physics*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2006.
- [76] F. Joos, *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, Springer, Berlin, 2006.
- [77] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, *Combustion: Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation; with ... 22 tab*, 4th ed., Springer, Berlin, Heidelberg [u.a.], 2006.
- [78] The McKenna Flat Flame Burner. Holthuis & Associates. P.O. Box 1531, Sebastopol, CA 95473, The McKenna Flat Flame Burner.
- [79] I. Frenzel, *Flammenstruktur und Rußbildung in Verbrennungsprozessen mit ethanol- und butanolhaltigen Kraftstoffen*, Dissertation, 2018.
- [80] T.R. Melton, A.M. Vincitore, S.M. Senkan, The effects of equivalence ratio on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in premixed methane flames, *Symposium (International) on Combustion* 27 (1998) 1631–1637.
- [81] A.D. Abid, E.D. Tolmachoff, D.J. Phares, H. Wang, Y. Liu, A. Laskin, Size distribution and morphology of nascent soot in premixed ethylene flames with and without benzene doping, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009) 681–688.

-
- [82] A. van Maaren, One-step chemical reaction parameters for premixed laminar flames, Dissertation, Eindhoven, 1994.
- [83] L.P.H. de Goey, A. van Maaren, R.M. Quax, Stabilization of Adiabatic Premixed Laminar Flames on a Flat Flame Burner, *Combustion Science and Technology* 92 (1993) 201–207.
- [84] J. Powling, A new burner method for the determination of low burning velocities and limits of inflammability, *Fuel (London)* (1949) 25–28.
- [85] J. P. Botha, D. B. Spalding, The Laminar Flame Speed of Propane/Air Mixtures with Heat Extraction from the Flame, *Mathematical and Physical Sciences* (1954) 71–96.
- [86] K.J. Bosschaart, Analysis of the Heat Flux Method for Measuring Burning Velocities, Master thesis, Eindhoven, 2002.
- [87] A. van Maaren, D.S. Thung, L.P.H. de Goey, Measurement of Flame Temperature and Adiabatic Burning Velocity of Methane/Air Mixtures, *Combustion Science and Technology* 96 (1994) 327–344.
- [88] K.J. Bosschaart, M. Versluis, R. Knikker, T.H. Vandermeer, K.R.A.M. Schreel, L.P.H. de Goey, A.A. Van Steenhoven, The Heat Flux Method for Producing Burner Stabilized Adiabatic Flames: An Evaluation with Cars Thermometry, *Combustion Science and Technology* 169 (2001) 69–87.
- [89] K.J. Bosschaart, Detailed analysis of the heat flux method for measuring burning velocities, *Combustion and Flame* 132 (2003) 170–180.
- [90] L. Sileghem, V.A. Alekseev, J. Vancoillie, E.J.K. Nilsson, S. Verhelst, A.A. Konnov, Laminar burning velocities of primary reference fuels and simple alcohols, *Fuel* 115 (2014) 32–40.
- [91] I.V. Dyakov, A.A. Konnov, J.D.E. Ruyck, K.J. Bosschaart, E.C.M. Brock, L.P.H. de Goey, Measurement of Adiabatic Burning Velocity in Methane-Oxygen-Nitrogen Mixtures, *Combustion Science and Technology* 172 (2001) 81–96.

-
- [92] M. Goswami, S.C.R. Derks, K. Coumans, W.J. Slikker, de Andrade Oliveira, Marcelo H., R.J.M. Bastiaans, C.C.M. Luijten, L.P.H. de Goey, A.A. Konnov, The effect of elevated pressures on the laminar burning velocity of methane+air mixtures, *Combustion and Flame* 160 (2013) 1627–1635.
- [93] B. Li, J. Lindén, Z.S. Li, A.A. Konnov, M. Aldén, L.P.H. de Goey, Accurate measurements of laminar burning velocity using the Heat Flux method and thermographic phosphor technique, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 939–946.
- [94] R.T.E. Hermans, A.A. Konnov, R.J.M. Bastiaans, L.P.H. de Goey, K. Lucka, H. Köhne, Effects of temperature and composition on the laminar burning velocity of CH₄+H₂+O₂+N₂ flames, *Fuel* 89 (2010) 114–121.
- [95] V.A. Alekseev, J.D. Naucclér, M. Christensen, Nilsson, Elna J. K., E.N. Volkov, L.P.H. de Goey, A.A. Konnov, Experimental Uncertainties of the Heat Flux Method for Measuring Burning Velocities, *Combustion Science and Technology* 188 (2016) 853–894.
- [96] A.A. Konnov, R. Riemeijer, L.P.H. de Goey, Adiabatic laminar burning velocities of CH₄+H₂+air flames at low pressures, *Fuel* 89 (2010) 1392–1396.
- [97] A.A. Konnov, R. Riemeijer, V.N. Kornilov, L.P.H. de Goey, 2D effects in laminar premixed flames stabilized on a flat flame burner, *Experimental Thermal and Fluid Science* 47 (2013) 213–223.
- [98] A.A. Konnov, I.V. Dyakov, Measurement of propagation speeds in adiabatic flat and cellular premixed flames of C₂H₆+O₂+CO₂, *Combustion and Flame* 136 (2004) 371–376.
- [99] A.A. Konnov, I.V. Dyakov, Experimental Study of Adiabatic Cellular Premixed Flames of Methane (Ethane, Propane) + Oxygen + Carbon Dioxide Mixtures, *Combustion Science and Technology* 179 (2007) 747–765.

-
- [100] R. Günther, *Verbrennung und Feuerungen*, Springer, Berlin u.a, 1984.
- [101] A.A. Westenberg, R.M. Fristrom, Methane-Oxygen Flame Structure. IV. Chemical Kinetic Considerations, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 591–601.
- [102] M.J. Castaldi, A.M. Vincitore, S.M. Senkan, MICRO-STRUCTURES OF PREMIXED HYDROCARBON FLAMES: METHANE, *Combustion Science and Technology* 107 (1995) 1–19.
- [103] M.J. Castaldi, N.M. Marinov, C.F. Melius, J. Huang, S.M. Senkan, W.J. Pit, C.K. Westbrook, Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame, *Symposium (International) on Combustion* 26 (1996) 693–702.
- [104] S.M. Senkan, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in methane combustion: Comparative new results from premixed flames, *Combustion and Flame* 107 (1996) 141–150.
- [105] K.M. Leung, R.P. Lindstedt, Detailed kinetic modeling of C1 — C3 alkane diffusion flames, *Combustion and Flame* 102 (1995) 129–160.
- [106] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Symposium (International) on Combustion* 23 (1991) 1559–1566.
- [107] A. Kazakov, H. Wang, M. Frenklach, Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar, *Combustion and Flame* 100 (1995) 111–120.
- [108] A. Lamprecht, Fuel-rich propene and acetylene flames: a comparison of their flame chemistries, *Combustion and Flame* 122 (2000) 483–491.
- [109] C.H. Smith, D.I. Pineda, J.L. Ellzey, Syngas production from burner-stabilized methane/air flames: The effect of preheated reactants, *Combustion and Flame* 160 (2013) 557–564.

-
- [110] J. Gibson, M. Ayoobi, I. Schoegl, Behavior of preheated premixed flames at rich conditions, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 997–1005.
- [111] M. Alfè, B. Apicella, J.-N. Rouzaud, A. Tregrossi, A. Ciajolo, The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames, *Combustion and Flame* 157 (2010) 1959–1965.
- [112] E. Meeks, R.J. Kee, D.S. Dandy, M.E. Coltrin, Computational simulation of diamond chemical vapor deposition in premixed C₂H₂/O₂/H₂ and CH₄O₂-strained flames, *Combustion and Flame* 92 (1993) 144–160.
- [113] J.A. Miller, C.F. Melius, Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combustion and Flame* 91 (1992) 21–39.
- [114] K.E. Bertagnolli, R.P. Lucht, Temperature profile measurements in stagnation-flow, diamond-forming flames using hydrogen cars spectroscopy, *Symposium (International) on Combustion* 26 (1996) 1825–1833.
- [115] K.E. Bertagnolli, R.P. Lucht, M.N. Bui-Pham, Atomic hydrogen concentration profile measurements in stagnation-flow diamond-forming flames using three-photon excitation laser-induced fluorescence, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 2315–2326.
- [116] N.G. Glumac, Flame Temperature Predictions and Comparison with Experiment in High Flow Rate, Fuel-Rich Acetylene/Oxygen Flames, *Combustion Science and Technology* 122 (1997) 383–398.
- [117] J.S. Kim, M.A. Cappelli, Temperature measurements in low-pressure, diamond-forming, premixed flames, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 4595–4602.
- [118] F. Liu, Ö.L. Gülder, Effects of H₂ and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperatures in rich premixed methane flames, *Combustion and Flame* 143 (2005) 264–281.

-
- [119] F. Liu, Ö.L. Gülder, Effects of Pressure and Preheat on Super-Adiabatic Flame Temperatures in Rich Premixed Methane/Air Flames, *Combustion Science and Technology* 180 (2008) 437–452.
- [120] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner JR., V. V. Lissianski, Z. Q. GRI30 Mechanism, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [121] V.V. Zamashchikov, I.G. Namyatov, V.A. Bunev, V.S. Babkin, On the Nature of Superadiabatic Temperatures in Premixed Rich Hydrocarbon Flames, *Combust Explos Shock Waves* 40 (2004) 32–35.
- [122] M. Kumagami, Y. Ogami, Y. Tamaki, H. Kobayashi, Numerical Analysis of Extremely-rich CH₄/O₂/H₂O Premixed Flames at High Pressure and High Temperature Considering Production of Higher Hydrocarbons, *JTST* 5 (2010) 109–123.
- [123] T. Takagi, Z. Xu, Numerical analysis of laminar diffusion flames—Effects of preferential diffusion of heat and species, *Combustion and Flame* 96 (1994) 50–59.
- [124] C.R. Shaddix, Proc. 33rd Natl. Heat Transf. Conf. (1999).
- [125] F. Mayinger (Ed.), *Optical measurements: Techniques and applications: Absorption*, 2nd ed., Springer, Berlin, 2001.
- [126] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [127] C.F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [128] HITRAN online, <https://hitran.org/docs/definitions-and-units/>, accessed 14 January 2020.
- [129] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantenmechanik*, 4th ed., De Gruyter, Berlin, 2009.

-
- [130] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantenmechanik*, 4th ed., De Gruyter, Berlin, 2010.
- [131] Franz Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [132] J.J. Olivero, R.L. Longbothum, Empirical fits to the Voigt line width: A brief review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17 (1977) 233–236.
- [133] I.E. Gordon, L.S. Rothman, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, B.J. Drouin, J.M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, V.I. Perevalov, A. Perrin, K.P. Shine, M.A.H. Smith, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, A. Barbe, A.G. Császár, V.M. Devi, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.-M. Hartmann, A. Jolly, T.J. Johnson, T. Karman, I. Kleiner, A.A. Kyuberis, J. Loos, O.M. Lyulin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, N. Moazzen-Ahmadi, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, O.L. Polyansky, M. Rey, M. Rotger, S.W. Sharpe, K. Sung, E. Starikova, S.A. Tashkun, J.V. Auwera, G. Wagner, J. Wilzewski, P. Wcisło, S. Yu, E.J. Zak, The HITRAN2016 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 203 (2017) 3–69.
- [134] L.S. Rothman, I.E. Gordon, R.J. Barber, H. Dothe, R.R. Gamache, A. Goldman, V.I. Perevalov, S.A. Tashkun, J. Tennyson, HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111 (2010) 2139–2150.
- [135] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, The HITRAN 2004 molecular

spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 96 (2005) 139–204.

- [136] L.S. Rothman, R.R. Gamache, A. Barbe, A. Goldman, J.R. Gillis, L.R. Brown, R.A. Toth, J.M. Flaud, C. Camy-Peyret, AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1982 edition, *Appl. Opt.* 22 (1983) 2247.
- [137] L.S. Rothman, R.R. Gamache, A. Goldman, L.R. Brown, R.A. Toth, H.M. Pickett, R.L. Poynter, J.M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, The HITRAN database: 1986 edition, *Applied optics* 26 (1987) 4058–4097.
- [138] HITRAN Database, HITRAN Database.
- [139] L.S. Rothman, A. Barbe, D. Chris Benner, L.R. Brown, C. Camy-Peyret, M.R. Carleer, K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V.M. Devi, A. Fayt, J.M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K.W. Jucks, W.J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, V. Nemtchinov, D.A. Newnham, A. Perrin, C.P. Rinsland, J. Schroeder, K.M. Smith, M.A.H. Smith, K. Tang, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, K. Yoshino, The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 82 (2003) 5–44.
- [140] A. Farooq, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, In situ combustion measurements of H₂O and temperature near 2.5 μm using tunable diode laser absorption, *Meas. Sci. Technol.* 19 (2008) 75604.
- [141] S. Li, A. Farooq, R.K. Hanson, H₂O temperature sensor for low-pressure flames using tunable diode laser absorption near 2.9 μm , *Meas. Sci. Technol.* 22 (2011) 125301.
- [142] S. Wagner, M. Klein, T. Kathrotia, U. Riedel, T. Kissel, A. Dreizler, V. Ebert, In situ TDLAS measurement of absolute acetylene concentration profiles in a non-premixed laminar counter-flow flame, *Appl. Phys. B* 107 (2012) 585–589.

-
- [143] Y. Ögren, A. Sepman, Z. Qu, F.M. Schmidt, H. Wiinikka, Comparison of Measurement Techniques for Temperature and Soot Concentration in Premixed, Small-Scale Burner Flames, *Energy Fuels* 31 (2017) 11328–11336.
- [144] J. Houston Miller, S. Elreedy, B. Ahvazi, F. Woldu, P. Hassanzadeh, Tunable diode-laser measurement of carbon monoxide concentration and temperature in a laminar methane-air diffusion flame, *Applied optics* 32 (1993) 6082–6089.
- [145] C.S. Goldenstein, I.A. Schultz, R.M. Spearrin, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Scanned-wavelength-modulation spectroscopy near 2.5 μm for H₂O and temperature in a hydrocarbon-fueled scramjet combustor, *Appl. Phys. B* 116 (2014) 717–727.
- [146] Z. Qu, R. Ghorbani, D. Valiev, F.M. Schmidt, Calibration-free scanned wavelength modulation spectroscopy--application to H(2)O and temperature sensing in flames, *Optics express* 23 (2015) 16492–16499.
- [147] Z. Qu, F.M. Schmidt, In situ H₂O and temperature detection close to burning biomass pellets using calibration-free wavelength modulation spectroscopy, *Appl. Phys. B* 119 (2015) 45–53.
- [148] G.B. Rieker, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments, *Applied optics* 48 (2009) 5546–5560.
- [149] K. Sun, R. Sur, X. Chao, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, R.J. Pummill, K.J. Whitty, TDL absorption sensors for gas temperature and concentrations in a high-pressure entrained-flow coal gasifier, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 3593–3601.
- [150] A. Sepman, Y. Ögren, M. Gullberg, H. Wiinikka, Development of TDLAS sensor for diagnostics of CO, H₂O and soot concentrations in reactor core of pilot-scale gasifier, *Appl. Phys. B* 122 (2016) 89.

-
- [151] R. Sur, K. Sun, J.B. Jeffries, J.G. Socha, R.K. Hanson, Scanned-wavelength-modulation-spectroscopy sensor for CO, CO₂, CH₄ and H₂O in a high-pressure engineering-scale transport-reactor coal gasifier, *Fuel* 150 (2015) 102–111.
- [152] H. Teichert, T. Fernholz, V. Ebert, Simultaneous in situ measurement of CO, H₂O, and gas temperatures in a full-sized coal-fired power plant by near-infrared diode lasers, *Appl. Opt.* 42 (2003) 2043.
- [153] X. Liu, Line-of-sight absorption of H₂O vapor: Gas temperature sensing in uniform and nonuniform flows, Dissertation, Mechanical Engineering, Stanford, 2006.
- [154] C.S. Goldenstein, R.M. Spearrin, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Infrared laser-absorption sensing for combustion gases, *Progress in Energy and Combustion Science* 60 (2017) 132–176.
- [155] M.A. Bolshov, Y.A. Kuritsyn, Y.V. Romanovskii, Tunable diode laser spectroscopy as a technique for combustion diagnostics, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 106 (2015) 45–66.
- [156] C.S. Goldenstein, C.L. Strand, I.A. Schultz, K. Sun, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Fitting of calibration-free scanned-wavelength-modulation spectroscopy spectra for determination of gas properties and absorption lineshapes, *Applied optics* 53 (2014) 356–367.
- [157] Dominic L. Barone, Investigation of TDLAS Measurements in a Scramjet Engine, Master Thesis, Aerospace Engineering, Cincinnati, 2010.
- [158] K. Dettmer-Wilde, W. Engewald, *Practical Gas Chromatography*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [159] O.D. Sparkman, Z. Penton, F.G. Kitson, *Gas chromatography and mass spectrometry: A practical guide*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, Boston, 2011.
- [160] A.A. Konnov, I.V. Dyakov, J.D.E. Ruyck, Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in methane-air flames, *Combustion Science and Technology* 169 (2001) 127–153.

-
- [161] I.V. Dyakov, J.D.E. Ruyck, A.A. Konnov, Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in ethane+air flames, *Fuel* 86 (2007) 98–105.
- [162] T. Kasper, P. Oßwald, M. Kamphus, K. Kohse-Höinghaus, Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry, *Combustion and Flame* 150 (2007) 220–231.
- [163] U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke, K. Kohse-Höinghaus, Sampling Probe Influences on Temperature and Species Concentrations in Molecular Beam Mass Spectroscopic Investigations of Flat Premixed Low-pressure Flames, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 223 (2009) 503–537.
- [164] I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, S.A. Yakimov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol, *Combustion and Flame* 159 (2012) 1840–1850.
- [165] L. Deng, A. Kempf, O. Hasemann, O.P. Korobeinichev, I. Wlokas, Investigation of the sampling nozzle effect on laminar flat flames, *Combustion and Flame* 162 (2015) 1737–1747.
- [166] J.C. Biordi, Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames, *Progress in Energy and Combustion Science* 3 (1977) 151–173.
- [167] M. Kamphus, N.-N. Liu, B. Atakan, F. Qi, A. McIlroy, REMPI temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002) 2627–2633.
- [168] M.V. Heitor, A.L.N. Moreira, Thermocouples and sample probes for combustion studies, *Progress in Energy and Combustion Science* 19 (1993) 259–278.
- [169] E.L. Knuth, Composition distortion in MBMS sampling, *Combustion and Flame* 103 (1995) 171–180.

-
- [170] V. Gururajan, F.N. Egolfopoulos, K. Kohse-Höinghaus, Direct numerical simulations of probe effects in low-pressure flame sampling, *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015) 821–829.
- [171] A.T. Hartlieb, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propane flame, *Combustion and Flame* 121 (2000) 610–624.
- [172] P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, Experimental and numerical study of probe-induced perturbations of the flame structure, *Combustion Theory and Modelling* 17 (2013) 1–24.
- [173] O.P. Korobeinichev, A.G. Tereshchenko, I.D. Emel'yanov, A.L. Rudnitskii, S.Y. Fedorov, L.V. Kuibida, V.V. Lotov, Substantiation of the probe mass-spectrometric method for studying the structure of flames with narrow combustion zones, *Combust Explos Shock Waves* 21 (1985) 524–530.
- [174] J.C. Biordi, C.P. Lazzara, J.F. Papp, Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes, *Combustion and Flame* 23 (1974) 73–82.
- [175] P.A. Skovorodko, D.A. Knyazkov, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, in:
- [176] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, Aromatic and Linear Hydrocarbon Concentration Measurements in a Non-Premixed Flame, *Combustion Science and Technology* 116-117 (1996) 183–209.
- [177] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, R.K. Mohammed, M.D. Smooke, M.B. Colket, Mapping of Trace Hydrocarbon Concentrations in Two-Dimensional Flames Using Single-Photon Photoionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 71 (1999) 364–372.
- [178] S. Mani Sarathy, U. Niemann, C. Yeung, R. Ghehmlich, C.K. Westbrook, M. Plomer, Z. Luo, M. Mehl, W.J. Pitz, K. Seshadri, M.J. Thomson, T.

-
- Lu, A counterflow diffusion flame study of branched octane isomers, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 1015–1023.
- [179] D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, I.V. Dyakov, O.P. Korobeinichev, J.D.E. Ruycck, A.A. Konnov, Formation and destruction of nitric oxide in methane flames doped with NO at atmospheric pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009) 327–334.
- [180] S. Gersen, A.V. Mokhov, H.B. Levinsky, Extractive probe/TDLAS measurements of acetylene in atmospheric-pressure fuel-rich pre-mixed methane/air flames, *Combustion and Flame* 143 (2005) 333–336.
- [181] A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, U. Niemann, E. Ranzi, R. Seiser, K. Seshadri, An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and iso-propanol combustion, *Combustion and Flame* 157 (2010) 2–16.
- [182] A.C. Yi, E.L. Knuth, Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling, *Combustion and Flame* 63 (1986) 369–379.
- [183] O.I. Smith, D.W. Chandler, An experimental study of probe distortions to the structure of one-dimensional flames, *Combustion and Flame* 63 (1986) 19–29.
- [184] V.V. Dubinin, B.Y. Kolesnikov, G.I. Ksandopulo, Correctness of probe withdrawal of samples in flames, *Combust Explos Shock Waves* 13 (1977) 785–788.
- [185] D.J. Seery, M.F. Zabielski, Comparisons between flame species measured by probe sampling and optical spectrometry techniques, *Combustion and Flame* 78 (1989) 169–177.
- [186] O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, I.V. Rybitskaya, T.A. Bol'shova, A.A. Chernov, D.A. Knyazkov, A.A. Konnov, Kinetics and mechanism of chemical reactions in the H₂/O₂/N₂ flame at atmospheric pressure, *Kinet Catal* 50 (2009) 156–161.

-
- [187] R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, J.A. Miller, PREMIX, Report No. SAND85-8240, 1985.
- [188] J. Park, J.S. Park, H.P. Kim, J.S. Kim, S.C. Kim, J.G. Choi, H.C. Cho, K.W. Cho, H.S. Park, NO Emission Behavior in Oxy-fuel Combustion Recirculated with Carbon Dioxide, *Energy Fuels* 21 (2007) 121–129.
- [189] H. Wang, X. You, A. V. Joshi, S. G. Davis, A. Laskin, F.N. Egolfopoulos, C. K. Law, USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds., 2007, http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm, accessed 5 February 2020.
- [190] S.G. Davis, A.V. Joshi, H. Wang, F.N. Egolfopoulos, An optimized kinetic model of H₂/CO combustion, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 1283–1292.
- [191] H. Wang, M. Frenklach, A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combustion and Flame* 110 (1997) 173–221.
- [192] S.G. Davis, C.K. Law, H. Wang, Propyne Pyrolysis in a Flow Reactor: An Experimental, RRKM, and Detailed Kinetic Modeling Study, *The journal of physical chemistry. A* 103 (1999) 5889–5899.
- [193] A. Laskin, H. Wang, C.K. Law, Detailed kinetic modeling of 1,3-butadiene oxidation at high temperatures, *Int. J. Chem. Kinet.* 32 (2000) 589–614.
- [194] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons, *Combustion and Flame* 121 (2000) 122–136.
- [195] G. Blanquart, H. Pitsch, Thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from G3MP2B3 calculations, *The journal of physical chemistry. A* 111 (2007) 6510–6520.
- [196] G. Blanquart, Effects of spin contamination on estimating bond dissociation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Int. J. Quantum Chem.* 115 (2015) 796–801.

-
- [197] N.A. Slavinskaya, P. Frank, A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames, *Combustion and Flame* 156 (2009) 1705–1722.
- [198] K.J. Hughes, T. Turányi, A.R. Clague, M.J. Pilling, Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane, *Int. J. Chem. Kinet.* 33 (2001) 513–538.
- [199] I.G. Zsély, J. Zádor, T. Turányi, Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 1273–1281.
- [200] R. Haas-Wittmüß, R.T.E. Hermanns, M. Thiele, in: ECM2013.
- [201] R.J. Meuwissen, Extension of the heat flux method to liquid (bio-)fuels, Master thesis, Eindhoven, 2009.
- [202] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt - Teil 3: Düsen und Venturidüsen, 2004.
- [203] R.T.E. Hermanns, *Laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures*, Universal Press, Veendaal, 2007.
- [204] M.M. Goswami, *Laminar burning velocities at elevated pressures using the heat flux method*, 2014.
- [205] C.S. Goldenstein, R.M. Spearrin, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Wavelength-modulation spectroscopy near 2.5 μm for H₂O and temperature in high-pressure and -temperature gases, *Appl. Phys. B* 116 (2014) 705–716.
- [206] C.S. Goldenstein, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Diode laser measurements of linewidth and temperature-dependent lineshape parameters of H₂O-, CO₂-, and N₂-perturbed H₂O transitions near 2474 and 2482nm, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 130 (2013) 100–111.

-
- [207] X. Zhou, X. Liu, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Selection of NIR H₂O absorption transitions for in-cylinder measurement of temperature in IC engines, *Appl. Opt.* 16 (2005) 2437–2445.
- [208] Nanoplus, Nanoplus DFB 1300-1450nm, https://nanoplus.com/fileadmin/user_upload/Data_sheets/nanoplus_DFB_1300-1450nm.pdf, accessed 22 January 2020.
- [209] Nanoplus, Nanoplus DFB 1850-1900nm, https://nanoplus.com/fileadmin/user_upload/Data_sheets/nanoplus_DFB_1850-1900nm.pdf, accessed 22 January 2020.
- [210] S. Wagner, Ortsaufgelöste in situ Bestimmung absoluter CH₄, H₂O, OH, CO und C₂H₂ Profile in laminaren Gegenstromflammen mittels Diodenlaser- und Cavity-Ring-down-Spektrometrie, Dissertation, Heidelberg, 2011.
- [211] J.H. Gladstone, T.P. Dale, Researches on the Refraction, Dispersion, and Sensitiveness of Liquids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 153 (1863) 317–343.
- [212] M. Born, E. Wolf, A.B. Bhatia, Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, 7th ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2016.
- [213] S.-J. Baek, A. Park, Y.-J. Ahn, J. Choo, Baseline correction using asymmetrically reweighted penalized least squares smoothing, *The Analyst* 140 (2015) 250–257.
- [214] M.M. Sentko, S. Schulz, C. Weis, B. Stelzner, C. Anderlohr, M. Vicari, D. Trimis, Experimental Investigation of Synthesis Gas Production in Fuel-Rich Oxy-Fuel Methane Flames, *Fuel* submitted (2021).
- [215] VDI-Wärmeatlas, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [216] H. Lin, C. Gu, J. Camacho, B. Lin, C. Shao, R. Li, H. Gu, B. Guan, H. Wang, Z. Huang, Mobility size distributions of soot in premixed propane flames, *Combustion and Flame* 172 (2016) 365–373.

-
- [217] K. Danzer, L.A. Currie, Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part I. Fundamentals and single component calibration (IUPAC Recommendations 1998), *Pure and Applied Chemistry* 70 (1998) 993–1014.

Anhang A Messunsicherheiten

In diesem Abschnitt wird die Berechnung der Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Temperatur und H₂O-Konzentration mittels TDLAS und der Konzentrationsbestimmung mittels GC/MS detailliert beschrieben.

TDLAS

Die Berechnung der Messunsicherheiten der mittels TDLAS bestimmten Temperaturen und H₂O-Konzentrationen aus der Boltzmann-Plot-Analyse wird in diesem Abschnitt erläutert.

Die Funktionswerte des Boltzmann-Plots sind das untere Energieniveau E_0 , die ermittelte Fläche des Absorptionspeaks A und die Linienstärke S_{ref} bei der Referenztemperatur T_{ref} (Gleichung 8.1).

$$f(E_0, A, S_{ref}) := \ln\left(\frac{A}{S_{ref}}\right) \cdot \frac{E_0}{k_B T_{ref}} = -a_1 E_0 + a_0 \quad 8.1$$

In einem ersten Schritt werden die Unsicherheiten der Absorptionslinie Δ_{AL} mittels Fehlerfortpflanzung berechnet (Gleichung 8.2). Hierfür werden die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Fläche des Absorptionspeaks Δ_A , welcher sich aus der Signalmittelung und dem Funktionsfit zusammensetzt und den Unsicherheiten der Linienstärke $\Delta_{S_{ref}}$ und des unteren Energieniveaus Δ_{E_0} , welche in HITEMP-Datenbank hinterlegt sind, berücksichtigt.

$$\Delta_{AL} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)^2 \Delta_A^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial S_{ref}}\right)^2 \Delta_{S_{ref}}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial E_0}\right)^2 \Delta_{E_0}^2} \quad 8.2$$

Dies Vorgehen wird für jede der verwendeten Absorptionslinien wiederholt, wodurch sich für den Boltzmann-Plot für jeden Funktionswert auch eine Unsicherheit $f + \Delta_{AL}$ ergibt.

Aus der darauffolgenden linearen Regression ergeben sich zusätzliche Unsicherheiten in der Steigung Δ_{a_1} und dem Y-Achsenabschnitt Δ_{a_0} . Diese werden für die Unsicherheiten in Temperatur und H₂O-Konzentration berücksichtigt:

Gleichung 8.3 verknüpft die Temperatur T mit der Steigung der linearen Regression. Die Unsicherheit in der Ermittlung der Temperatur Δ_T wird direkt über Δ_{a_1} bestimmt (Gleichung 8.4).

$$T = -\frac{c_2}{a_1} \quad 8.3$$

$$\Delta_T = \frac{\partial T}{\partial a_1} \cdot \Delta_{a_1} \quad 8.4$$

Die Ermittlung der H₂O-Konzentration aus der Boltzmann-Plot-Analyse zeigt Gleichung 8.5. Zur Bestimmung der Unsicherheit Δc_{H_2O} (Gleichung 8.6) fließen neben der Unsicherheit des y-Achsenabschnitts Δ_{a_0} auch die Unsicherheiten in Temperatur Δ_T , Druck Δ_p und Absorptionslänge Δ_{l_a} ein.

$$c_{H_2O} = N \cdot \frac{k_B T}{p} \cdot \frac{\exp(a_0)}{l_a} \cdot \frac{Z(T)}{Z(T_{ref})} \quad 8.5$$

$$\Delta_{c_{H_2O}} = \left(\left(\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial T} \right)^2 \Delta_T^2 + \left(\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial a_0} \right)^2 \Delta_{a_0}^2 + \left(\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial l_a} \right)^2 \Delta_{l_a}^2 + \left(\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial p} \right)^2 \Delta_p^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 8.6$$

Für die Unsicherheiten in Druck und Absorptionslänge wurden Abweichungen von 1% des gemessenen Drucks p und ± 1 mm in der ermittelten Absorptionslänge l_a angenommen.

GC/MS

Die in dieser Arbeit bestimmten Messunsicherheiten der mittels GC/MS gemessenen Spezieskonzentrationen setzen sich aus den systematischen

Fehlern der Kalibrierung und den statistischen Fehlern der einzelnen Messreihen zusammen. Hierfür wurde jede Messung drei Mal wiederholt ($n = 3$). Zur Berechnung des statistischen Fehlers wurde für jede Spezies die Standardabweichung s der Einzelmessungen bestimmt:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad 8.7$$

mit

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad 8.8$$

dem Mittelwert der Einzelmessungen. Der statistische Fehler Δx_M ist umgekehrt proportional zur quadratischen Wurzel der Anzahl der Einzelmessungen n und wird wie folgt berechnet:

$$\Delta x_M = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad 8.9$$

Zur Bestimmung des systematischen Fehlers, resultierend aus der Kalibrierung des GC/MS, wurden drei Einflussgrößen berücksichtigt:

1. Standardabweichung der Kalibrierung s_{Kal}
2. Standardabweichung des Schätzwerts s_{SEE} [158]
3. Messunsicherheit der Prüfgase

Zur Kalibrierung des GC/MS wurden Prüfgase unterschiedlicher Zusammensetzung und Spezieskonzentrationen genutzt. Die relative Messunsicherheit aller genutzten Prüfgase lag laut Herstellerangaben bei 2%. Jede der untersuchten Komponenten wurde mit zwei bis vier bekannten Spezieskonzentrationen kalibriert, wobei jede Messung drei Mal wiederholt wurde. Die Standardabweichung der Kalibrierung errechnet sich aus:

$$s_{Kal} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_A)^2}{n - 1}} \quad 8.10$$

mit der Gesamtanzahl der für die Komponente durchgeführten Kalibrierungsmessungen n , der gemessenen x_i und der im Prüfgas angegebenen Spezies-Konzentration x_A .

Die aus der Kalibrierung gewonnen Peakflächen wurden im folgenden Schritt über der Konzentration aufgetragen und ein Regressionsalgorithmus genutzt, um eine Kalibrierkurve zu bestimmen. Für alle untersuchten Spezies wurde eine lineare Regression angewandt. Für das Bestimmtheitsmaß R^2 gilt in allen Fällen: $R^2 > 0,998$. Die Standardabweichung des Schätzwerts (*residual standard deviation*) berücksichtigt zusätzlich die genutzte Kalibrierkurve und beschreibt die Streuung der Kalibriermessungen um diese. Sie wird wie folgt berechnet:

$$s_{SEE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y(x))^2}{n - 2}} \quad 8.11$$

mit dem Messsignal y und dem mittels der Kalibrierfunktion berechnetem Signal $y(x)$. Die Anzahl der Freiheitsgrade $n - 2$ gilt für eine Regressionskurve mit zwei freien Parametern. Im Falle der Nutzung des Koordinatenursprungs ändern sich diese in $n - 1$ [217].

Aus den Größen s_{Kal} und s_{SEE} wurde die relative Standardabweichung des Kalibriervorgangs folgendermaßen berechnet:

$$s_{KV} = \frac{s_{Kal} + s_{SEE}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad 8.12$$

Unter Berücksichtigung der drei genannten Einflussfaktoren wurde der systematische Fehler ermittelt:

$$\Delta x_{sys} = x_i \left(\frac{s_{KV} + 2}{100} \right) \quad 8.13$$

Für die Berechnung des Gesamtfehlers wurden der statistische und systematische Fehler quadratisch addiert:

$$\Delta x = \sqrt{\Delta x_M^2 + \Delta x_{sys}^2} \quad 8.14$$

Anhang B Charakterisierung der Laserdioden

Wie in Abschnitt 3.3.3 detailliert für die Laserdiode A beschrieben wurden die Dioden B und C charakterisiert. Die Ergebnisse der Charakterisierung werden in Abbildung 72 bis Abbildung 73 graphisch dargestellt.

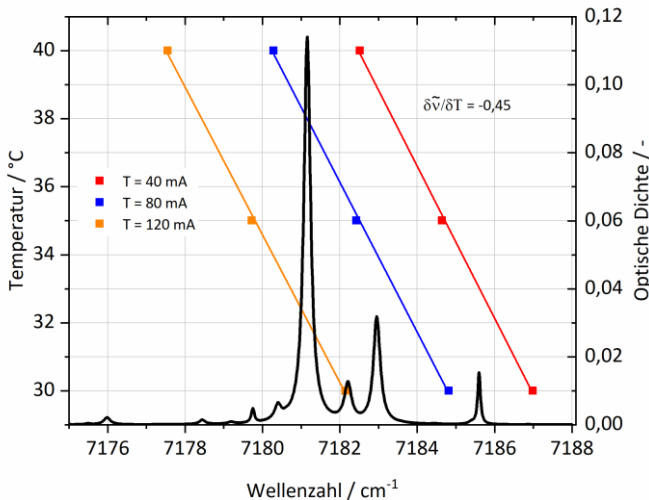


Abbildung 71: Temperaturabstimmverhalten der Laserdiode B für konstante Stromstärken von 40 mA (rot), 80 mA (blau) und 120 mA (orange) bei verschiedenen Temperaturen (Symbole, linke Y-Achse). Rechte Y-Achse: berechnetes Hochtemperatur H_2O -Spektrum ($T = 1900\text{ K}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 25\text{ Vol.-%}$ und $l_a = 5\text{ cm}$).

Für Laserdiode B wird bei der Untersuchung des Temperaturabstimmverhaltens (Abbildung 71) ebenfalls eine konstante Temperaturabhängigkeit

$(\partial\tilde{\nu}/\partial T \approx -0,45 \text{ cm}^{-1}/\text{K})$ der emittierten Wellenzahl für die drei betrachteten Stromstärken ermittelt.

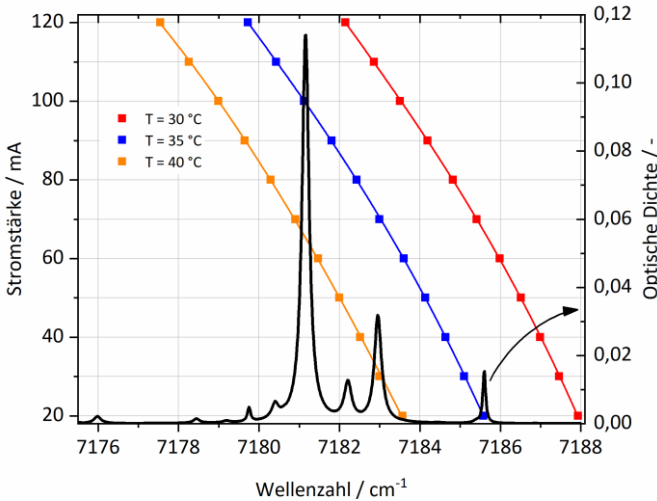


Abbildung 72: Stromstärkeabstimmverhalten der Laserdiode B für konstante Dioden-Temperaturen (Symbole) bei verschiedenen Stromstärken (linke Y-Achse). Rechte Y-Achse: berechnetes Hochtemperatur H_2O -Spektrum ($T = 1900 \text{ K}$, $\text{CH}_2\text{O} = 25 \text{ Vol.-%}$ und $l_a = 5 \text{ cm}$).

Zur Bestimmung des I-Abstimmverhaltens der Diode B wird bei konstanten Dioden-Temperaturen von 30°C , 35°C und 40°C die Stromstärke der Laserdiode zwischen 20 mA und 120 mA variiert und die Wellenzahl mittels des Spektrum-Analysators bestimmt. In Abbildung 72 ist das statische Abstimmverhalten aller untersuchten Temperaturen dargestellt. Es zeigt einen nichtlinearen Verlauf der Wellenzahl bei sich ändernder Stromstärke ($\partial\tilde{\nu}/\partial I \neq \text{konst.}$). Der Arbeitsbereich der Laserdiode B liegt zwischen $\tilde{\nu}_{\min} = 7176,5 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\max} = 7187,0 \text{ cm}^{-1}$.

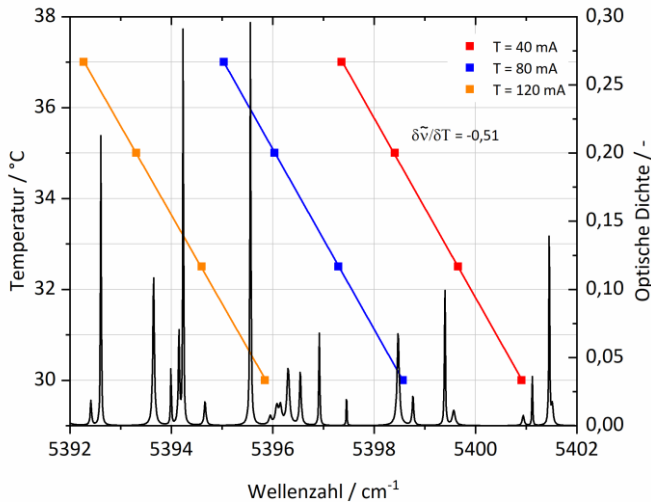


Abbildung 73: Temperaturabstimmverhalten der Laserdiode C für konstante Stromstärken von 40 mA (rot), 80 mA (blau) und 120 mA (orange) bei verschiedenen Temperaturen (Symbole, linke Y-Achse). Rechte Y-Achse: berechnetes Hochtemperatur H₂O-Spektrum (T = 1900 K, C_{H₂O} = 25 Vol.-% und I_a = 5 cm).

Wie für die Dioden A und B wird für Laserdiode C bei der Untersuchung des Temperaturabstimmverhaltens (Abbildung 73) ebenfalls eine konstante Temperaturabhängigkeit ($\partial\tilde{\nu}/\partial T \approx -0,51 \text{ cm}^{-1}/K$) der emittierten Wellenzahl für die drei betrachteten Stromstärken ermittelt.

Das Stromstärkeabstimmverhalten der Diode zeigt Abbildung 74. Hierfür wird bei konstanten Temperaturen zwischen 30°C und 37°C die Stromstärke der Laserdiode zwischen 20 mA und 120 mA variiert und die Wellenzahl mittels des Spektrum-Analysators bestimmt. Das statische Abstimmverhalten aller untersuchten Temperaturen zeigt einen nichtlinearen Verlauf der Wellenzahl bei sich ändernder Stromstärke ($\partial\tilde{\nu}/\partial I \neq \text{konst.}$). Der Arbeitsbereich der Laserdiode B liegt zwischen $\tilde{\nu}_{\min} = 5392,3 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\max} = 5401,4 \text{ cm}^{-1}$.

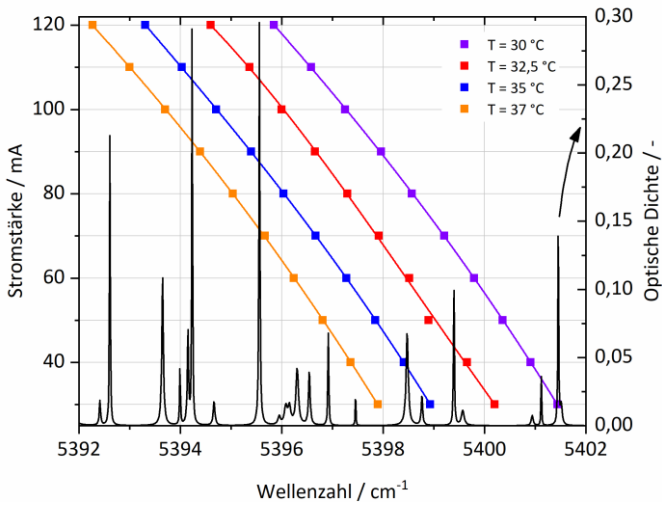


Abbildung 74: Stromstärkeabstimmverhalten der Laserdiode C für konstante Dioden-Temperaturen (Symbole) bei verschiedenen Stromstärken (linke Y-Achse). Rechte Y-Achse: berechnetes Hochtemperatur H_2O -Spektrum ($T = 1900\text{ K}$, $\text{CH}_2\text{O} = 25\text{ Vol.-%}$ und $l_a = 5\text{ cm}$).

Anhang C Atmosphärische Messergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der TDLAS und GC/MS Messungen aller am Heat-Flux-Brenner untersuchten Flammen (Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Flammenstruktur) in tabellarischer Form dargestellt.

**Tabelle 12: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$,
 $T_V = 300$ K und $p = 1$ bar_a.**

HAB / mm	p = 1 bar _a			
	T	$\pm\Delta T$	CH ₂ O	$\pm\Delta c_{CH_2O}$
	K		Vol.-%	
0	700	80	11,4	8,1
0,5	1825	165	25,1	2,466
1	2157	134	30,6	2,934
1,5	2128	186	29,6	2,895
2	2086	142	28,8	2,783
2,5	2060	132	28,4	2,616
3	2090	128	27,5	2,598
3,5	2067	135	26,8	2,528
4	2088	134	26,7	2,496
4,5	2081	135	26,4	2,501
5	2060	131	26,4	2,511
5,5	2120	125	26	2,554
6	2089	129	26,1	2,528
6,5	2098	133	25,9	2,568
7	2107	125	25,2	2,505
7,5	2073	134	24,5	2,512
8	2073	132	24,2	2,499
8,5	2103	129	23,9	2,48
9	2082	133	23,2	2,494
9,5	2068	117	23,6	2,433
10	2058	134	23,3	2,492
10,5	2068	120	23,3	2,462

11	2110	126	22,8	2,457
11,5	2117	125	22	2,453
12	2081	124	21,5	2,459
12,5	2098	131	20,6	2,477
13	2086	123	20,5	2,451
13,5	2077	126	20,6	2,454
14	2053	133	20,5	2,494
14,5	2079	131	20,5	2,428

**Tabelle 13: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$,
T_V = 300 K und p = 1 bar_a.**

HAB / mm	p = 1 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-
1	-	-	-	-
1,5	1262	129	6,1	0,65
2	1615	114	14,7	1,2
2,5	1875	117	26,7	2,61
3	2138	138	29,7	2,35
3,5	2106	125	30,9	2,9
4	2088	130	29,8	3,05
4,5	2067	136	28,4	2,82
5	2053	124	27,6	2,51
5,5	2041	135	27,4	2,66
6	2037	139	27,3	2,28
6,5	2024	141	26,8	2,77
7	1997	123	26,3	2,73
7,5	1968	131	26,1	2,3
8	1925	132	25,8	2,69
8,5	1933	124	25,2	2,28
9	1924	118	24,8	2,62
9,5	1929	132	24,5	2,18
10	1916	120	23,7	2,51
10,5	1903	126	23,3	2,54
11	1914	133	22,6	2,38

11,5	1940	122	22,2	2,2
12	1934	107	22,1	2,25
12,5	1925	109	22,2	2,23
13	1941	113	22,1	2,53
13,5	1927	116	22	2,51
14	1933	111	21,9	2,01
14,5	1927	115	21,8	2,18

**Tabelle 14: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$,
T_V = 300 K und p = 1 bar_a.**

HAB / mm	p = 1 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-
1	-	-	-	-
1,5	426	33	1,3	0,4
2	453	37	0,9	0,6
2,5	508	45	1,1	0,7
3	617	58	1,9	0,5
3,5	1594	148	17,6	2,1
4	1986	169	31,6	3,3
4,5	1969	159	30,8	3,5
5	1947	149	28,4	2,9
5,5	1935	137	27,6	2,8
6	1901	139	26,2	2,5
6,5	1861	128	25,5	2,5
7	1868	117	24,9	2,6
7,5	1863	138	24,6	2,5
8	1856	141	24	2,3
8,5	1852	132	23,9	2,8
9	1832	153	23,9	2,2
9,5	1819	131	22,6	2,5
10	1826	146	23,3	2,8
10,5	1835	135	23,4	2,4
11	1837	138	23	2,3

11,5	1856	163	23,2	2
12	1840	128	23,7	2,2
12,5	1845	134	22,9	2,1
13	1852	141	23,2	2
13,5	1843	136	23,4	2
14	1856	139	22,7	2
14,5	1844	147	23,1	2,4

Tabelle 15: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_V = 300$ K und $p = 1$ bar_a.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	43,02 ± 2,14	34,70 ± 1,99	4,94 ± 0,40	4,60 ± 0,35	0,30 ± 0,03	11,00 ± 2,25
1	11,76 ± 1,41	2,79 ± 1,18	20,82 ± 0,91	17,64 ± 0,96	1,97 ± 0,2	33,37 ± 4,03
2	2,95 ± 0,15	0 ± 0	32,69 ± 1,38	21,17 ± 1,21	3,02 ± 0,30	30,14 ± 3,63
3	1,29 ± 0,06	0 ± 0	37,59 ± 1,51	24,52 ± 1,24	3,32 ± 0,31	26,55 ± 3,20
4	0,97 ± 0,05	0 ± 0	39,60 ± 1,55	26,37 ± 1,33	3,29 ± 0,31	24,47 ± 2,96
5	0,84 ± 0,04	0 ± 0	41,23 ± 1,49	27,77 ± 1,43	3,28 ± 0,30	23,24 ± 2,81
6	0,75 ± 0,04	0 ± 0	41,67 ± 1,49	28,74 ± 1,41	3,21 ± 0,30	22,13 ± 2,67
7	0,70 ± 0,04	0 ± 0	43,08 ± 1,54	29,51 ± 1,45	3,15 ± 0,29	21,43 ± 2,59
8	0,66 ± 0,04	0 ± 0	42,10 ± 1,51	30,01 ± 1,47	3,15 ± 0,29	20,91 ± 2,53
9	0,64 ± 0,03	0 ± 0	45,96 ± 1,65	31,28 ± 1,54	3,16 ± 0,30	21,28 ± 2,56
10	0,62 ± 0,03	0 ± 0	46,39 ± 1,65	31,63 ± 1,56	3,16 ± 0,29	21,02 ± 2,53

Tabelle 16: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_V = 300$ K und $p = 1 \text{ bar}_a$.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%						
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	
0	56,43 ± 3,69	42,28 ± 3,20	1,72 ± 0,22	0,04 ± 0	0,16 ± 0,02	0 ± 0	
1	36,87 ± 3,12	26,38 ± 2,77	14,14 ± 0,84	5,67 ± 0,93	0,62 ± 0,11	13,57 ± 2,90	
2	7,63 ± 0,72	0 ± 0	29,87 ± 1,84	16,67 ± 1,48	2,70 ± 0,36	29,83 ± 5,12	
3	2,41 ± 0,17	0 ± 0	34,46 ± 2,11	20,86 ± 1,60	3,00 ± 0,41	29,15 ± 5,20	
4	1,67 ± 0,12	0 ± 0	35,69 ± 2,10	21,75 ± 1,62	3,09 ± 0,42	26,97 ± 4,81	
5	1,49 ± 0,10	0 ± 0	38,38 ± 2,08	23,68 ± 1,68	3,25 ± 0,43	24,93 ± 4,24	
6	1,37 ± 0,09	0 ± 0	38,44 ± 2,03	24,31 ± 1,69	3,23 ± 0,42	20,05 ± 4,09	
7	1,32 ± 0,09	0 ± 0	40,59 ± 2,16	25,25 ± 1,78	3,26 ± 0,43	23,27 ± 3,96	
8	1,28 ± 0,08	0 ± 0	39,63 ± 2,01	25,87 ± 1,81	3,27 ± 0,43	22,57 ± 3,84	
9	1,30 ± 0,09	0 ± 0	43,52 ± 2,22	27,31 ± 1,90	3,34 ± 0,44	22,97 ± 3,91	
10	1,28 ± 0,08	0 ± 0	44,06 ± 2,25	27,89 ± 1,94	3,34 ± 0,44	22,53 ± 3,83	

Tabelle 17: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_V = 300$ K und $p = 1$ bar.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	60,16 ± 3,92	42,64 ± 3,23	1,17 ± 0,07	0 ± 0	0,11 ± 0,08	0 ± 0
1	46,86 ± 3,16	32,65 ± 2,57	12,46 ± 0,78	2,46 ± 0,38	0,41 ± 0,06	6,94 ± 1,45
2	23,50 ± 2,73	11,38 ± 2,42	21,75 ± 1,40	11,53 ± 1,47	1,64 ± 0,27	23,60 ± 4,34
3	4,65 ± 0,32	0 ± 0	31,65 ± 1,66	18,73 ± 1,32	2,73 ± 0,36	29,91 ± 5,11
4	3,17 ± 0,211	0 ± 0	33,78 ± 1,73	19,54 ± 1,36	2,93 ± 0,39	28,72 ± 4,90
5	2,64 ± 0,17	0 ± 0	35,40 ± 1,82	20,50 ± 1,46	3,07 ± 0,44	27,99 ± 4,77
6	2,32 ± 0,15	0 ± 0	35,89 ± 1,82	20,88 ± 1,48	3,13 ± 0,41	26,65 ± 4,58
7	2,16 ± 0,14	0 ± 0	37,12 ± 1,87	21,24 ± 1,51	3,18 ± 0,42	26,45 ± 4,50
8	2,06 ± 0,13	0 ± 0	36,54 ± 1,85	21,92 ± 1,54	3,19 ± 0,42	25,84 ± 4,40
9	2,06 ± 0,14	0 ± 0	39,88 ± 2,07	22,88 ± 1,62	3,36 ± 0,44	26,24 ± 4,46
10	2,05 ± 0,13	0 ± 0	40,75 ± 2,06	23,69 ± 1,65	3,44 ± 0,45	26,19 ± 4,45

Anhang D Messergebnisse POX- Brenner

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der TDLAS und GC/MS Messungen aller am POX-Brenner untersuchten Flammen (Einfluss der Vorwärmtemperatur, Betriebsdruck und Äquivalenzverhältnis auf die Flammenstruktur) in tabellarischer Form dargestellt.

**Tabelle 18: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$,
 $T_V = 573$ K und $p = 1$ bar_a.**

HAB / mm	p = 1 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1634	142	11,34	2,08
1	1985	143	16,57	2,47
1,5	2103	188	28,56	3,14
2	2255	185	30,52	3,56
2,5	2156	183	30,2	3,43
3	2149	186	29,67	3,16
3,5	2130	186	29,14	3,09
4	2125	182	28,76	2,9
4,5	2107	181	28,18	2,91
5	2082	167	27,82	2,87
5,5	2058	160	27,38	2,89
6	2014	163	27,04	2,89
6,5	1978	159	26,92	2,87
7	1938	133	26,28	2,87
7,5	1912	139	25,7	2,84
8	1881	139	25,31	2,81
8,5	1862	139	24,98	2,82
9	1841	125	24,73	2,79
9,5	1823	122	24,98	2,77
10	1813	122	24,97	2,73

**Tabelle 19: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$,
 $T_V = 573$ K und $p = 2$ bar_a.**

HAB / mm	p = 2 bar _a			
	T	$\pm\Delta T$	CH ₂ O	$\pm\Delta_{CH_2O}$
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1242	84	9,89	0,75
1	1893	106	16,47	1,65
1,5	2237	124	31,32	2,7
2	2189	138	30,1	3,42
2,5	2158	128	29,4	3,38
3	2098	132	28,31	3,22
3,5	2072	134	27,79	3,1
4	2059	130	27,45	3,05
4,5	2038	130	27,25	2,91
5	2025	122	26,72	2,88
5,5	2005	121	25,77	2,82
6	1997	104	25,64	2,78
6,5	1987	118	24,15	2,69
7	1962	110	24,66	2,68
7,5	1948	114	24,09	2,68
8	1928	113	23,62	2,61
8,5	1898	104	23,03	2,54
9	1889	101	23,4	2,48
9,5	1874	100	23,2	2,48
10	1867	106	23,14	2,45

**Tabelle 20: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$,
 $T_V = 573$ K und $p = 3$ bar_a.**

HAB / mm	p = 3 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1503	153	9,27	1,22
1	1935	179	15,02	1,5
1,5	2199	180	31,19	3,72
2	2124	156	29,49	3,06
2,5	2091	156	29,14	2,98
3	2068	150	28,57	2,92
3,5	2037	148	28,31	2,83
4	2016	146	27,73	2,73
4,5	1993	136	26,89	2,63
5	1984	132	25,83	2,51
5,5	1971	132	25,38	2,54
6	1966	128	24,88	2,42
6,5	1956	125	24,59	2,49
7	1945	115	24,31	2,48
7,5	1935	116	24,17	2,47
8	1926	110	23,62	2,33
8,5	1913	119	23,51	2,31
9	1902	118	23,2	2,32
9,5	1893	114	22,87	2,26
10	1879	111	22,53	2,15

**Tabelle 21: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$,
 $T_V = 573$ K und $p = 4$ bar_a.**

HAB / mm	p = 4 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔCH ₂ O
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1848	78	4,55	1,98
1	2098	185	22,49	3,73
1,5	2224	183	31,19	3,88
2	2183	165	30,11	3,5
2,5	2154	167	29,16	3,4
3	2117	169	28,59	3,2
3,5	2089	159	28,49	3,03
4	2033	157	27,04	3,01
4,5	2008	156	26,75	2,99
5	1994	160	26,6	2,9
5,5	1989	166	26,52	2,93
6	1984	152	26,48	2,91
6,5	1980	150	26,19	2,87
7	1978	149	25,95	2,89
7,5	1956	149	25,49	2,82
8	1944	148	25,2	2,82
8,5	1932	134	24,57	2,75
9	1920	127	24,35	2,75
9,5	1908	125	23,94	2,73
10	1895	118	23,55	2,68

**Tabelle 22: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$,
 $T_V = 573$ K und $p = 5$ bar_a.**

HAB / mm	p = 5 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1608	112	12,29	1,86
1	2204	195	31,16	3,98
1,5	2162	180	29,61	3,5
2	2052	181	27,83	3,3
2,5	2029	175	26,5	3,87
3	2016	171	25,38	3,78
3,5	2008	168	24,62	3,62
4	1999	167	24	3,4
4,5	1994	164	24,02	3,31
5	1990	158	23,26	3,24
5,5	1988	151	23,29	3,14
6	1987	143	22,14	3,07
6,5	1980	143	21,13	2,96
7	1975	139	21,03	2,93
7,5	1961	134	20,52	2,93
8	1954	128	20,08	2,92
8,5	1944	122	20,1	2,88
9	1931	119	20,12	2,88
9,5	1893	117	19,13	2,89
10	1878	119	19,44	2,88

**Tabelle 23: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$,
 $T_V = 573$ K und $p = 1$ bar_a.**

HAB / mm	p = 1 bar _a			
	T K	±ΔT	CH ₂ O Vol.-%	±ΔCH ₂ O
0	-	-	-	-
0,5	1005	110	1,56	0,14
1	1386	151	5,13	0,7
1,5	1624	160	9,17	0,9
2	1892	139	12,64	1,25
2,5	1942	132	21,28	2,17
3	2103	179	32,08	3,46
3,5	2055	165	30,87	3,35
4	2021	161	30,29	3,25
4,5	1995	140	29,97	3,1
5	1991	137	29,57	2,97
5,5	1987	135	29,18	2,84
6	1985	131	28,93	2,72
6,5	1984	129	28,61	2,6
7	1980	126	28,36	2,59
7,5	1978	131	27,79	2,47
8	1976	123	27,43	2,35
8,5	1974	122	27,36	2,32
9	1971	120	27,23	2,3
9,5	1969	113	27,16	2,19
10	1966	117	26,85	2,24

**Tabelle 24: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$,
 $T_V = 573$ K und $p = 2$ bar_a.**

HAB / mm	p = 2 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-
1	1321	103	3,05	0,76
1,5	1764	105	9,14	1,12
2	1945	136	16,88	1,94
2,5	1999	141	25,93	1,91
3	2115	184	31,4	3,73
3,5	2010	176	29,66	3,29
4	2005	164	29,32	3,2
4,5	1994	150	29,02	3,21
5	1983	146	28,83	3,31
5,5	1977	141	28,69	3,17
6	1970	138	28,17	3,17
6,5	1957	134	27,9	3,08
7	1945	139	27,63	2,93
7,5	1935	130	27,54	2,86
8	1924	135	26,95	2,79
8,5	1910	137	26,5	2,66
9	1902	136	26,34	2,52
9,5	1884	130	26,18	2,55
10	1869	131	26,04	2,53

**Tabelle 25: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$,
 $T_V = 573$ K und $p = 3$ bar_a.**

HAB / mm	p = 3 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔCH ₂ O
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-
1	1867	138	22,72	3,25
1,5	2119	180	31,7	3,43
2	2094	178	29,9	3,28
2,5	2052	176	29,58	3,19
3	2010	161	29,03	3,07
3,5	1994	161	28,7	2,91
4	1984	153	28,26	2,89
4,5	1976	149	27,82	2,89
5	1966	148	27,58	2,87
5,5	1954	146	27,13	2,87
6	1946	141	26,88	2,81
6,5	1935	141	26,57	2,73
7	1923	143	26,25	2,69
7,5	1919	137	26,08	2,69
8	1913	138	25,95	2,69
8,5	1909	136	25,81	2,64
9	1903	136	25,7	2,63
9,5	1898	135	25,36	2,55
10	1891	134	24,91	2,56

**Tabelle 26: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$,
 $T_V = 573$ K und $p = 4$ bar_a.**

HAB / mm	p = 4 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-
1	1936	186	26,68	3,63
1,5	2136	198	31,74	3,58
2	2097	185	30,3	3,42
2,5	2074	181	29,76	3,33
3	2069	180	29,13	3,08
3,5	2056	176	28,93	2,99
4	2043	174	28,55	2,92
4,5	2025	172	28,28	2,93
5	2009	165	28,02	2,88
5,5	1994	168	27,93	2,81
6	1988	161	27,76	2,85
6,5	1980	167	27,58	2,81
7	1973	166	27,26	2,78
7,5	1960	161	27,12	2,73
8	1951	158	26,81	2,63
8,5	1941	156	26,55	2,64
9	1927	157	26,36	2,64
9,5	1918	153	25,95	2,58
10	1902	151	25,75	2,59

**Tabelle 27: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$,
 $T_V = 573$ K und $p = 5$ bar_a.**

HAB / mm	p = 5 bar _a			
	T	$\pm\Delta T$	CH ₂ O	$\pm\Delta_{CH_2O}$
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1787	164	21,52	2,04
1	2156	197	31,65	3,76
1,5	2091	187	30,23	3,29
2	2050	179	29,67	2,99
2,5	2037	172	28,97	2,96
3	1974	168	28,9	2,88
3,5	1969	156	27,47	2,86
4	1957	157	27,24	2,83
4,5	1947	156	26,44	2,81
5	1935	145	25,79	2,77
5,5	1939	145	25,4	2,78
6	1919	140	24,95	2,77
6,5	1897	135	24,98	2,72
7	1888	134	24,12	2,71
7,5	1878	134	23,79	2,7
8	1863	137	23,31	2,69
8,5	1853	137	23,1	2,62
9	1845	132	23,42	2,61
9,5	1838	129	23,79	2,55
10	1827	136	23,43	2,51

**Tabelle 28: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$,
 $T_V = 573$ K und $p = 1$ bar_a.**

HAB / mm	p = 1 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-
1	1054	127	2,78	0,31
1,5	1234	147	3,05	0,57
2	1414	147	5,62	1,04
2,5	1987	159	16,79	2,16
3	2022	169	28,57	2,37
3,5	2089	167	27,29	2,58
4	2122	186	30,71	3,47
4,5	2076	180	29,67	3,31
5	2061	178	29,61	3,15
5,5	2040	173	29,12	2,99
6	2022	179	28,28	2,97
6,5	2007	163	27,55	2,91
7	1978	162	26,74	2,88
7,5	1942	155	26,13	2,79
8	1905	156	25,13	2,72
8,5	1885	149	24,72	2,73
9	1847	146	24,06	2,67
9,5	1785	148	24,17	2,66
10	1760	148	23,55	2,66

**Tabelle 29: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$,
 $T_V = 573$ K und $p = 2$ bar_a.**

HAB / mm	p = 2 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔCH ₂ O
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-
1	1037	158	2,57	0,92
1,5	1255	151	8,92	0,92
2	1486	158	11,93	0,91
2,5	1815	163	20,36	2,53
3	2108	190	28,53	2,75
3,5	2101	191	30,98	3,31
4	2095	196	29,3	3,25
4,5	2074	190	28,18	3,16
5	1997	196	22,65	3,16
5,5	1994	189	25,57	3,11
6	1993	180	26,21	3,05
6,5	1984	188	26,38	2,98
7	1983	186	26,71	2,8
7,5	1980	183	26,4	2,79
8	1979	187	24,59	2,78
8,5	1910	184	23,02	2,72
9	1894	184	22,5	2,63
9,5	1884	182	20,85	2,64
10	1877	187	19,49	2,54

**Tabelle 30: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$,
 $T_V = 573$ K und $p = 3$ bar_a.**

HAB / mm	p = 3 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1257	162	9,69	1,3
1	1303	102	13,18	2,14
1,5	1579	157	17,52	1,29
2	2116	195	30,54	3,33
2,5	2019	192	27,86	3,27
3	1998	190	26,8	3,18
3,5	1973	184	26,08	3,01
4	1992	181	26,37	2,91
4,5	1972	178	25,91	2,91
5	1958	171	25,55	2,88
5,5	1937	174	25,22	2,83
6	1909	175	25,29	2,84
6,5	1834	175	23,23	2,76
7	1799	168	22,24	2,68
7,5	1783	163	21,71	2,64
8	1749	156	19,21	2,57
8,5	1729	158	19,43	2,57
9	1706	159	19,93	2,59
9,5	1681	157	18,62	2,53
10	1703	153	19,1	2,51

**Tabelle 31: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$,
 $T_V = 573$ K und $p = 4$ bar_a.**

HAB / mm	p = 4 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔCH ₂ O
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1078	155	5,27	0,97
1	1411	169	21,84	2,19
1,5	2129	144	30,22	3,52
2	2116	198	28,99	3,66
2,5	2073	193	27,61	3,58
3	2097	195	26,97	3,4
3,5	2042	199	26,85	3,42
4	2035	190	26,25	3,35
4,5	1980	184	22,02	3,18
5	1947	181	18,25	3,02
5,5	1936	176	17,06	2,93
6	1908	163	17,61	2,81
6,5	1844	157	17,21	2,74
7	1771	153	16,53	2,6
7,5	1685	152	14,59	2,54
8	1691	147	14,52	2,49
8,5	1562	141	12,14	2,4
9	1464	141	10,7	2,36
9,5	1410	141	9,63	2,29
10	1391	141	9,42	2,29

**Tabelle 32: Mittels TDLAS ermittelte Temperatur- und H₂O-Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$,
 $T_V = 573$ K und $p = 5$ bar_a.**

HAB / mm	p = 5 bar _a			
	T	±ΔT	CH ₂ O	±ΔC _{H₂O}
	K		Vol.-%	
0	-	-	-	-
0,5	1536	159	11,71	1,06
1	2058	194	31,85	3,69
1,5	2046	193	30,97	3,47
2	2036	188	29,08	3,2
2,5	2024	188	28,18	3,05
3	2012	185	26,95	2,9
3,5	2009	182	25,71	2,88
4	1999	183	24,97	2,79
4,5	1987	177	24,49	2,71
5	1974	175	24,12	2,66
5,5	1968	173	23,81	2,62
6	1953	166	23,69	2,58
6,5	1945	165	23,49	2,59
7	1931	165	23,21	2,5
7,5	1920	165	23,04	2,43
8	1908	154	22,83	2,44
8,5	1900	152	22,66	2,4
9	1899	158	22,36	2,44
9,5	1887	156	22,13	2,42
10	1881	155	21,94	2,39

Tabelle 33: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_V = 573$ K und $p = 1 \text{ bar}_s$.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	
0	56,06 ± 2,61	41,36 ± 2,28	1,94 ± 0,23	0,34 ± 0,29	0,28 ± 0,06	
1	48,15 ± 2,45	34,27 ± 2,13	10,29 ± 0,82	6,83 ± 0,89	0,61 ± 0,08	
2	24,54 ± 1,56	5,41 ± 1,01	38,01 ± 1,82	30,19 ± 1,57	3,95 ± 0,40	
3	5,70 ± 0,27	0 ± 0	53,98 ± 1,99	35,50 ± 1,75	4,89 ± 0,84	
4	3,08 ± 0,14	0 ± 0	55,96 ± 2,00	36,44 ± 1,83	5,41 ± 0,50	
5	2,62 ± 0,30	0 ± 0	56,13 ± 2,03	36,79 ± 1,89	5,32 ± 0,50	
6	2,33 ± 0,15	0 ± 0	56,24 ± 2,03	37,47 ± 1,91	5,29 ± 0,50	
7	2,06 ± 0,11	0 ± 0	57,45 ± 2,06	38,06 ± 1,89	5,11 ± 0,47	
8	1,97 ± 0,10	0 ± 0	56,20 ± 2,01	38,92 ± 1,92	5,07 ± 0,47	
9	1,89 ± 0,09	0 ± 0	58,76 ± 2,12	38,85 ± 1,97	4,92 ± 0,46	
10	1,84 ± 0,09	0 ± 0	58,82 ± 2,10	39,21 ± 1,97	4,85 ± 0,45	

Tabelle 34: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_V = 573$ K und $p = 3$ bar_a.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	
0	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	-
1	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	-
2	4,75 ± 1,22	0 ± 0	55,36 ± 2,73	33,60 ± 1,87	5,37 ± 0,52	
3	2,60 ± 0,18	0 ± 0	58,72 ± 2,21	36,11 ± 1,99	4,92 ± 0,47	
4	2,21 ± 0,13	0 ± 0	59,31 ± 2,21	37,51 ± 1,86	4,59 ± 0,44	
5	2,03 ± 0,13	0 ± 0	59,09 ± 2,34	38,02 ± 1,95	4,38 ± 0,41	
6	1,92 ± 0,13	0 ± 0	59,04 ± 2,27	38,52 ± 1,96	4,22 ± 0,40	
7	1,80 ± 0,14	0 ± 0	59,62 ± 2,27	38,73 ± 1,95	4,15 ± 0,40	
8	1,73 ± 0,13	0 ± 0	58,22 ± 2,24	39,54 ± 1,99	4,14 ± 0,40	
9	1,67 ± 0,14	0 ± 0	60,07 ± 2,24	39,03 ± 1,92	3,98 ± 0,39	
10	1,61 ± 0,15	0 ± 0	59,62 ± 2,25	39,25 ± 1,96	3,95 ± 0,38	

Tabelle 35: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,5$, $T_V = 573$ K und $p = 5$ bar_s.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	
0	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -
1	11,57 ± 0,62	0 ± 0	44,63 ± 1,76	35,21 ± 1,76	6,69 ± 0,63	
2	3,69 ± 0,22	0 ± 0	55,68 ± 1,99	34,71 ± 1,84	5,29 ± 0,50	
3	2,52 ± 0,16	0 ± 0	58,24 ± 2,14	36,52 ± 2,00	4,67 ± 0,45	
4	2,18 ± 0,15	0 ± 0	58,43 ± 2,11	37,41 ± 2,29	4,35 ± 0,42	
5	1,97 ± 0,14	0 ± 0	58,63 ± 2,10	37,81 ± 2,23	4,16 ± 0,40	
6	1,85 ± 0,12	0 ± 0	58,91 ± 2,17	38,17 ± 2,47	4,09 ± 0,39	
7	1,78 ± 0,14	0 ± 0	59,14 ± 2,13	38,23 ± 2,47	4,02 ± 0,39	
8	1,75 ± 0,14	0 ± 0	57,69 ± 2,11	38,85 ± 2,46	4,07 ± 0,39	
9	1,67 ± 0,13	0 ± 0	59,55 ± 2,13	38,09 ± 2,25	3,97 ± 0,37	
10	1,63 ± 0,13	0 ± 0	59,12 ± 2,14	38,66 ± 1,97	3,98 ± 0,37	

Tabelle 36: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_V = 573$ K und $p = 1$ bar_a.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	
0	59,38 ± 2,77	40,42 ± 2,22	1,09 ± 0,34	0 ± 0	0,25 ± 0,07	
1	56,59 ± 2,64	39,22 ± 2,19	4,36 ± 0,56	0,31 ± 0,41	0,19 ± 0,02	
2	47,23 ± 2,25	29,93 ± 1,72	15,33 ± 0,89	6,71 ± 0,81	0,68 ± 0,08	
3	19,70 ± 2,49	0,82 ± 0,60	45,15 ± 2,05	31,89 ± 1,97	4,35 ± 0,44	
4	5,91 ± 0,27	0 ± 0	54,56 ± 2,08	33,71 ± 1,67	4,86 ± 0,45	
5	4,17 ± 0,19	0 ± 0	55,77 ± 2,11	34,44 ± 1,69	4,98 ± 0,46	
6	3,46 ± 0,16	0 ± 0	56,24 ± 2,12	35,00 ± 1,72	5,01 ± 0,47	
7	3,09 ± 0,15	0 ± 0	57,31 ± 2,11	35,23 ± 1,73	4,97 ± 0,46	
8	2,88 ± 0,13	0 ± 0	56,27 ± 2,05	35,99 ± 1,77	4,99 ± 0,46	
9	2,76 ± 0,13	0 ± 0	58,00 ± 2,07	35,75 ± 1,76	4,90 ± 0,46	
10	2,69 ± 0,13	0 ± 0	57,92 ± 2,08	36,00 ± 1,77	486 ± 0,45	

Tabelle 37: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_v = 573$ K und $p = 3$ bar_s.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%				
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂
0	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -
1	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -
2	13,73 ± 1,12	0 ± 0	47,05 ± 1,81	31,23 ± 1,93	5,32 ± 0,50
3	9,17 ± 0,42	0 ± 0	51,94 ± 1,85	30,23 ± 1,48	5,31 ± 0,49
4	5,09 ± 0,65	0 ± 0	56,28 ± 2,07	31,20 ± 1,75	5,08 ± 0,47
5	4,12 ± 0,19	0 ± 0	57,05 ± 2,04	33,22 ± 1,64	4,99 ± 0,46
6	4,17 ± 0,32	0 ± 0	56,76 ± 2,03	33,68 ± 1,66	5,01 ± 0,46
7	3,87 ± 0,19	0 ± 0	57,58 ± 2,07	34,24 ± 1,70	5,01 ± 0,47
8	4,44 ± 0,78	0 ± 0	55,32 ± 2,22	34,47 ± 1,72	5,10 ± 0,48
9	3,78 ± 0,17	0 ± 0	58,10 ± 2,07	34,40 ± 1,70	4,96 ± 0,46
10	3,76 ± 0,17	0 ± 0	57,81 ± 2,06	34,67 ± 1,70	4,97 ± 0,46

Tabelle 38: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,7$, $T_V = 573$ K und $p = 5$ bar_a.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	
0	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -
1	17,22 ± 1,67	0 ± 0	42,91 ± 1,82	34,08 ± 2,56	6,19 ± 0,65	
2	12,83 ± 2,51	0 ± 0	49,09 ± 2,36	34,13 ± 2,68	5,90 ± 0,72	
3	6,10 ± 0,86	0 ± 0	56,95 ± 2,76	33,59 ± 2,30	5,41 ± 0,64	
4	5,07 ± 0,48	0 ± 0	58,15 ± 3,06	32,20 ± 2,11	5,30 ± 0,61	
5	4,79 ± 0,37	0 ± 0	58,72 ± 2,84	32,14 ± 2,09	5,26 ± 0,58	
6	4,51 ± 0,39	0 ± 0	58,96 ± 2,90	31,43 ± 2,69	5,28 ± 0,57	
7	4,55 ± 0,30	0 ± 0	59,26 ± 2,94	31,17 ± 2,95	5,27 ± 0,56	
8	4,55 ± 0,41	0 ± 0	57,98 ± 2,84	31,67 ± 3,24	5,38 ± 0,59	
9	4,67 ± 0,34	0 ± 0	59,37 ± 2,91	31,39 ± 3,27	5,37 ± 0,59	
10	4,65 ± 0,42	0 ± 0	59,12 ± 2,77	31,12 ± 3,36	5,40 ± 0,60	

Tabelle 39: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 1 \text{ bar}_s$.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	
0	58,30 ± 3,01	37,54 ± 2,15	2,92 ± 0,49	0,08 ± 0,14	0,13 ± 0,08	
1	56,27 ± 2,86	36,59 ± 2,08	5,46 ± 0,55	0,21 ± 0,25	0,15 ± 0,09	
2	52,97 ± 2,72	34,28 ± 2,07	10,14 ± 1,23	0,99 ± 0,43	0,25 ± 0,07	
3	42,81 ± 4,79	25,18 ± 4,91	22,30 ± 4,97	7,29 ± 4,11	1,00 ± 0,54	
4	11,13 ± 0,97	0,0 ± 0,0	51,25 ± 2,24	29,20 ± 1,89	3,97 ± 0,42	
5	7,60 ± 0,38	0,0 ± 0,0	53,31 ± 2,85	29,95 ± 1,98	4,31 ± 0,43	
6	6,34 ± 0,31	0,0 ± 0,0	52,93 ± 1,92	29,91 ± 1,78	4,36 ± 0,41	
7	5,60 ± 0,26	0,0 ± 0,0	53,14 ± 2,20	29,77 ± 1,84	4,39 ± 0,41	
8	5,39 ± 0,25	0,0 ± 0,0	53,26 ± 1,90	29,18 ± 1,43	4,39 ± 0,42	
9	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	
10	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	

Tabelle 40: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 3$ bar_a.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	
0	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -
1	41,20 ± 3,86	15,52 ± 2,26	24,61 ± 1,39	20,14 ± 1,72	3,64 ± 0,40	
2	26,83 ± 3,17	3,15 ± 1,98	39,73 ± 4,58	28,05 ± 1,53	5,07 ± 0,49	
3	12,82 ± 0,81	0,13 ± 0,18	54,41 ± 4,48	28,93 ± 1,90	5,22 ± 0,50	
5	7,91 ± 0,76	0,12 ± 0,12	57,76 ± 4,00	27,65 ± 1,67	5,38 ± 0,59	
6	6,62 ± 0,30	0,16 ± 0,01	54,69 ± 1,95	28,51 ± 1,40	5,05 ± 0,47	
7	8,47 ± 2,01	0 ± 0	57,88 ± 3,05	29,18 ± 2,66	5,57 ± 0,57	
8	7,54 ± 0,46	0 ± 0	58,11 ± 3,08	29,23 ± 2,10	5,86 ± 0,62	
9	7,30 ± 0,70	0 ± 0	59,36 ± 3,45	28,65 ± 1,51	5,75 ± 0,63	
10	7,45 ± 0,71	0 ± 0	58,51 ± 4,14	28,81 ± 1,89	6,01 ± 0,63	

Tabelle 41: Mittels GC/MS ermittelte Konzentrationsprofile für $\phi = 2,9$, $T_v = 573$ K und $p = 5$ bar_a.

HAB / mm	Konzentration / Vol.-%					
	CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	
0	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -	- ± -
1	23,83 ± 2,61	0,94 ± 0,72	42,05 ± 4,35	30,22 ± 3,35	6,03 ± 0,57	
2	18,55 ± 5,24	0,13 ± 0,17	48,72 ± 8,13	30,96 ± 1,97	5,91 ± 0,61	
3	10,41 ± 0,86	0 ± 0	57,42 ± 4,65	29,20 ± 3,33	5,61 ± 0,56	
4	8,60 ± 0,68	0 ± 0	59,72 ± 3,54	29,38 ± 3,44	5,64 ± 0,58	
5	7,87 ± 0,45	0 ± 0	59,76 ± 3,93	29,64 ± 3,35	5,76 ± 0,56	
6	8,13 ± 0,38	0 ± 0	62,21 ± 2,22	30,74 ± 3,64	6,03 ± 0,56	
7	8,87 ± 0,88	0 ± 0	61,77 ± 2,41	30,51 ± 4,01	6,15 ± 0,57	
8	8,79 ± 0,40	0 ± 0	60,02 ± 2,14	28,18 ± 1,38	6,43 ± 0,60	
9	8,44 ± 0,39	0 ± 0	61,96 ± 2,21	33,45 ± 1,64	6,30 ± 0,58	
10	8,72 ± 0,40	0 ± 0	60,64 ± 2,16	31,08 ± 1,52	6,38 ± 0,59	