

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6073

**Die Verbrennung von
Kohlenwasserstoffen in
CO₂-O₂- sowie H₂O-O₂-
Gemischen**

I. Braun

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

April 1998

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6073

**Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in
CO₂-O₂- sowie H₂O-O₂-Gemischen***

I. Braun

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

*Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in $\text{CO}_2\text{-O}_2$ - sowie $\text{H}_2\text{O-O}_2$ -Gemischen

In der vorliegenden Arbeit wird die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in $\text{CO}_2\text{-O}_2$ - sowie $\text{H}_2\text{O-O}_2$ -Gemischen untersucht. Das Ziel der Arbeit ist es, die Auswirkungen einer Prozeßführung mit synthetischen Ersatzluftgemischen aus O_2 und zurückgeführten Rauchgasen im Vergleich zu konventionellen Feuerungen mit Luft auf die einzelnen physikalischen und chemischen Teilprozesse der Kohlenwasserstoffverbrennung zu beschreiben.

Die laminaren Brenngeschwindigkeiten verschiedener $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -, $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ - sowie C_3H_8 -Luft-Gemische werden mit der *Rohrbrenner-Kegelhöhen-Meßmethode* bei atmosphärischen Bedingungen experimentell bestimmt und vermitteln einen globalen Eindruck von den Brenneigenschaften der betrachteten Gemische.

Profilmessungen in den Reaktionszonen der vorgemischten, laminaren, flachen $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -, $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ - und C_3H_8 -Luft-Flammen geben detaillierte Informationen über die gebildeten Produkte und Zwischenprodukte sowie die Temperaturen im Verlauf der Reaktion. Die Flammenfronten werden zur Ermöglichung der Messungen durch die Bereitstellung einer Unterdruckatmosphäre aufgeweitet.

Die Molenbrüche und Temperaturen, welche mit dem numerischen Simulationsprogramm MIXFLA von *Warnatz* in den Reaktionszonen der laminaren Flammen bei Atmosphärendruck berechnet werden, bilden schließlich die Basis für Reaktionsfluß- und Sensitivitätsanalysen. Die Analysen zeigen den Einfluß von CO_2 und H_2O als Stoßpartner und als Reaktionspartner auf den Reaktionsmechanismus und die Kinetik der Kohlenwasserstoffverbrennung. Der Vergleich der sich aus den Rechnungen ergebenden laminaren Brenngeschwindigkeiten mit den experimentell ermittelten Werten dient der Verifikation der Simulationen.

Abstract

The combustion of hydrocarbons in CO₂-O₂ and H₂O-O₂ mixtures

In the present work the combustion of hydrocarbons in CO₂-O₂ and H₂O-O₂ mixtures is studied. The objective of this work is to describe the effect of a process engineering with synthetic air, consisting of O₂ and fed back exhaust gases, in comparison to a conventional incineration with air on every single physical and chemical partial process of hydrocarbon combustion.

The laminar burning velocities of C₃H₈-CO₂-O₂-, C₃H₈-H₂O-O₂- and C₃H₈-air mixtures are determined at atmospheric pressure by the *tube burner - cone height - method* and give a global impression of the burning characteristics of the considered mixtures.

Profile measurements in the reaction zone of premixed, laminar, flat C₃H₈-CO₂-O₂, C₃H₈-H₂O-O₂ and C₃H₈-air flames give detailed informations about the formed chemical products and intermediates as well as the temperatures during reaction. To make the measurements possible, the flames are spread by operating at subatmospheric pressure.

The mole fractions and temperatures, which are calculated in the reaction zone of the laminar flames at ambient pressure by means of the numerical simulation program MIXFLA from *Warnatz*, are the basis for reaction mechanism and sensitivity analyses. The analyses show the influence of CO₂ and H₂O as a third body and as a reaction partner on the reaction mechanism and the kinetics of hydrocarbon combustion. The comparison of the laminar burning velocities, resulting from the calculations, with the experimental values provides the verification of the simulations.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung und Zielsetzung	3
1.2	Literaturübersicht	5
2	Physikalisch-chemische Grundlagen der Verbrennung	7
2.1	Reaktionsmechanismus der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen	8
2.2	Chemische Reaktionskinetik	9
2.3	Die Hochtemperatur-Verbrennung von Gemischen mit CO ₂ - und H ₂ O-Zusätzen	11
2.3.1	Der Einfluß von H ₂ O auf die Kohlenwasserstoffverbrennung	11
2.3.1.1	H ₂ O als Stoßpartner	12
2.3.1.2	H ₂ O als Reaktionspartner	16
2.3.2	Der Einfluß von CO ₂ auf die Kohlenwasserstoffverbrennung	18
3	Experimentelle Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeiten	21
3.1	Die Rohrbrenner-Kegelhöhen-Meßmethode	21
3.2	Meßprogramm der Brenngeschwindigkeitsmessungen	23
3.3	Versuchsaufbau und -durchführung	24
3.3.1	Gasversorgung	24
3.3.2	H ₂ O-Dampf-Herstellung	26
3.3.3	Rohrbrenner und optische Höhenmessung	27
3.3.4	Versuchsdurchführung	29
3.4	Fehlerbetrachtung	29
3.5	Ergebnisse der laminaren Brenngeschwindigkeitsmessungen	30

4 Experimentelle Untersuchungen in der Reaktionszone laminarer Flachflammen	37
4.1 Meßmethoden	39
4.1.1 Die Ermittlung der Gastemperatur aus der Temperatur des Thermoelementes	39
4.1.2 Quantitative Analyse mit dem Quadrupol-Massenspektrometer	41
4.2 Versuchsaufbau	42
4.2.1 Aufbau des Matrix-Brenners und der Unterdruckbrennkammer	43
4.2.2 Aufbau der Thermoelementsonde	45
4.2.3 Versuchsaufbau zur Probennahme und MS-Analyse	45
4.3 Durchführung der Profilmessungen	47
4.3.1 Durchführung der Temperaturmessungen	48
4.3.2 Durchführung der Molenbruchmessungen	48
4.4 Fehlerbetrachtung	49
4.4.1 Fehler der Temperaturprofilmessung	49
4.4.2 Fehler bei der Bestimmung der Molenbrüche	50
4.5 Meßergebnisse	53
4.5.1 Visuelle Beobachtungen	53
4.5.2 Temperaturprofile	54
4.5.3 Molenbruchprofile	60
4.5.3.1 C ₃ H ₈ -Luft-Flammen	61
4.5.3.2 C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂ -Flammen	63
4.5.3.3 C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂ -Flammen	68
5 Berechnung der Zustandsgrößen in ebenen stationären Flammen	75
5.1 Erhaltungsgleichungen	75
5.2 Transportprozesse	77
5.3 Die Formulierung der chemischen Produktionsterme	78
5.4 Randbedingungen	78
5.5 Ergebnisse der Berechnung brennerstabilisierter C₃H₈-CO₂-O₂-, C₃H₈-H₂O-O₂- und C₃H₈-Luft-Flammen	80
5.6 Ergebnisse der Berechnung frei brennender C₃H₈-CO₂-O₂, C₃H₈-H₂O-O₂- und C₃H₈-Luft-Flammen	80
5.6.1 Vergleich gemessener und berechneter laminarer Brenngeschwindigkeiten - Verifikation der Simulation	81
5.6.2 Ergebnisse der Reaktionsflußanalysen	82

5.6.2.1 Die Reaktionspartner CO ₂ und H ₂ O	82
5.6.2.2 H ₂ O und CO ₂ als Stoßpartner -Der HO ₂ -Mechanismus	86
5.6.3 Sensitivitätsanalysen	87
5.6.4 Berechnete Profile der Molenbrüche von H, OH, O und HO ₂	92
5.6.5 Zusammenfassung der reaktionskinetischen Untersuchungen mit dem Simulationsprogramm	96
6 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	99
7 Nomenklatur	103
8 Literaturhinweise	107
Anhang	
Anhang A Brenngeschwindigkeitsmessungen	115
A.1 Meßwerte der laminaren Brenngeschwindigkeiten	115
A.2 Zusammenhang zwischen der laminaren Brenngeschwindigkeit und T ₀	118
Anhang B Temperaturmessungen	119
B.1 Aufbau der quartzglasummantelten Thermoelementsonde	119
B.2 Korrektur der Strahlungsverluste bei Temperaturmessungen mit quartzglasummantelten Thermoelementen	119
B.2.1 Methode von <i>Bonne, Grewer und Wagner</i>	119
B.2.2 Die Bestimmung von ϵ_{Th} , $\alpha_{konv,Th}$ bzw. $\alpha_{konv,Q}$	120
B.2.3 Ergebnisse der Regressionsanalyse zur Beschreibung der Beziehung zwischen a_{rad} und T _G	121
B.3 Ergebnisse der Temperaturmessungen in den Unterdruckflammen	122
Anhang C Messungen der Molenbruchprofile	128
C.1 Eichung des Massenspektrometers	128
C.2 Auswirkungen fehlerbehafteter Empfindlichkeitsmatrizen auf die Molenbrüche der ausgewerteten Spezies	129
C.3 Elementverhältnisse im Frischgas und im Abgas im Vergleich	130
C.4 Ergebnisse der Molenbruchmessungen	133
C.5 Vergleich von Gleichgewichtswerten mit Meßwerten in der Abgaszone	139
Anhang D C₄H₁₀-Reaktionsmechanismus	140

1 Einleitung

Bei der Verbrennung fossiler Energieträger in Kraftwerken und Industrieanlagen sowie bei der Verbrennung von Hausmüll, Klärschlamm und Sondermüll steht u.a. die Effektivität der Verbrennung und die Reduktion von Schadstoffemissionen, wie z.B. CO, CH, NO und Ruß, im Mittelpunkt öffentlichen Interesses. Jedoch sind die Investitionen für Rauchgasreinigungsstrecken, die erforderlich sind, um den Anforderungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft), der 13. und insbesondere der 17. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) zu genügen, sehr hoch. Ziel bei der Entwicklung moderner Feuerungsanlagen ist daher eine Minimierung der Investitionen und Betriebskosten der Rauchgasreinigung durch Primärmaßnahmen.

Ein möglicher Ansatz kann hierbei die Substitution der Verbrennungsluft durch ein Gasgemisch aus technisch erzeugtem Sauerstoff und zurückgeführten Rauchgasen sein. Durch den Einsatz eines solchen Gasgemisches anstelle von Luft sinkt der aus dem Prozeß herausgeführte Gasvolumenstrom erheblich, da der Luftstickstoff, der bei Verbrennung mit Luft die Anlage durchströmt, durch im Kreis geführtes Rauchgas ersetzt wird.

Gleichzeitig reduziert sich die thermische Belastung des Brennraumes durch das Kreislaufgas im Vergleich zur Verbrennung mit unverdünntem technischen Sauerstoff. Bei Kesselanlagen kann mit der Kreislaufführung des Rauchgases ein höherer Konvektionsstrom im Wärmeübertragungsteil erhalten werden als in Prozessen mit technischem Sauerstoff ohne Kreislaufgas.

Ist der Brennstoff unkritisch in bezug auf Cl- und S-Korrosion, so ist lediglich der aus dem Prozeß herausgeführte Gasvolumenstrom einer Rauchgasreinigung zu unterziehen. Dies bedeutet, daß das erforderliche Volumen der Rauchgasreinigungsstrecke bei einem Sauerstoffgehalt von 21 Vol-% im Gemisch aus technischem Sauerstoff und zurückgeführten Rauchgasen um 79 Vol-% sinkt. Gleichzeitig steigen jedoch mit sinkendem Rauchgasvolumenstrom und gleichbleibender Schadstofffracht im Brennstoff die Konzentrationen der Schadstoffe im Rauchgas auf etwa das fünffache. Da der Abscheidewirkungsgrad der einzelnen Reinigungsstufen abhängig von der Konzentration der abzuscheidenden Komponente ist, erfordern die veränderten Randbedingungen eine neue Auslegung der verschiedenen Reinigungsstufen. Es ergeben sich Möglichkeiten für den Einsatz neuer oder veränderter und kostengünstigerer Rauchgasreinigungsverfahren, wie z.B. kryogene Verfahren.

Ein Problem, welches eine Vielzahl von Verbrennungsvorgängen begleitet, ist die Oxidation von brennstoffgebundenem Stickstoff sowie die des molekularen Stickstoffs der Luft zu Stickoxiden.

Auch Anlagen, die mit technischem Sauerstoff und zurückgeführten Rauchgasen betrieben werden, sind nicht frei von Stickstoff. Bei der Gewinnung von Sauerstoff mit Luftzerlegungsanlagen sind beispielsweise bis zu 10 Vol-% Stickstoff im Produktgas enthalten, da die Herstellung von reinerem Sauerstoff ökonomisch unattraktiv ist. Zudem ist Stickstoff in sehr vielen Brennstoffen enthalten. Während bei festen und flüssigen Brennstoffen Stickstoff ausschließlich in chemisch gebundener Form als sogenannter Brennstoff-Stickstoff vorliegt, enthalten die typischen Brenngase Stickstoff in molekularer Form. Schließlich kann Falschluff bei Verbrennungsprozessen, die im Unterdruck betrieben werden, durch Leckagen des Feuerraumes eintreten und molekularen Stickstoff in den Prozeß mit eintragen.

Sofern brennstoffstickstofffreie feste oder flüssige Brennstoffe bzw. Brenngase verbrannt werden, kann NO lediglich aus molekularem Stickstoff nach dem thermischen NO-Mechanismus und dem Prompt-NO-Mechanismus entstehen. Bei diesen Brennstoffen ist der Betrieb von Anlagen mit Sauerstoff und zurückgeführten Rauchgasen interessant, da die Entstehung von NO fast vollständig unterbunden werden kann. NO_x-Minderungsmaßnahmen können dann reduziert werden bzw. sind nicht mehr notwendig. Dies bedeutet eine weitere Kosteneinsparung insbesondere dann, wenn SNCR-Verfahren (SNCR = Selectiv Non Catalytic Reduction) aus prozeßtechnischen Gründen nicht zur Anwendung kommen können und auf kostenintensive Keramikkatalysatoren zurückgegriffen werden muß.

Die Verwirklichung der Verbrennung in Gemischen aus Sauerstoff und zurückgeführten Rauchgasen ist in Feuerungsanlagen interessant, wenn das aus dem Prozeß austretende CO₂ des Rauchgases nicht über den Schornstein emittiert, sondern zurückgewonnen und verwertet wird. Nach Auskondensieren des Wasserdampfes besteht das aus der Verbrennung in einer solchen Gasatmosphäre austretende Rauchgas zu etwa 90 Vol-% aus CO₂. Damit entfällt die Notwendigkeit der Aufkonzentrierung des CO₂ vor der Weiterverarbeitung bei einer solchen Prozeßführung.

Die Zurückführung von Rauchgasen ist eine Primärmaßnahme, die in einer Vielzahl von technischen Verbrennungsprozessen bereits Anwendung findet. Jedoch erfolgt die Verbrennung bei den meisten Verfahren in einer Gasatmosphäre aus Luft, die mit dem zurückgeführten Rauchgas verdünnt ist und nicht in mit Rauchgasen verdünntem Sauerstoff.

Rauchgasrückführung wird aus unterschiedlichen Beweggründen heraus eingesetzt. So wird zur Verminderung der Bildung von thermischem NO gekühltes Rauchgas bei den verschiedensten technischen Anwendungen in den Brennraum zurückgeführt. Das Rauchgas wirkt als thermischer Ballast und führt zu einer Absenkung des Temperaturniveaus im Brennraum sowie zu einem Abbau der Temperaturspitzen. Zudem sinkt der Sauerstoffpartialdruck durch Verdünnung.

In motorischen Verbrennungen bewirkt die Zurückführung von Rauchgasen zudem, daß Schadstoffe wie Restkohlenwasserstoffe und CO nochmals am Verbrennungsprozeß teilnehmen, wodurch sich der Ausbrandgrad verbessert. Zudem vermindern die heißen Gase Quencheffekte an kalten Zylinderwänden dadurch, daß das Temperaturniveau durch die gestiegenen Ansaugtemperaturen steigt (*Ueberschär* (1983)).

Es soll an dieser Stelle noch die Einbringung von Wasser bzw. Wasserdampf in Verbrennungsprozesse erwähnt werden, da Wasserdampf eine Hauptkomponente der bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern entstehenden Rauchgase darstellt und damit im Zusammenhang mit dem Thema der vorliegenden Arbeit steht.

Aus der Verbrennung in Kolbenmotoren mit Funkenzündung ist bekannt, daß Wasser zur Leistungssteigerung und als Antiklopfmittel eingesetzt wurde, indem es im Ansaugrohr oder im Zylinder vor dem Schließen des Einlaßventils das Brenngemisch verdünnt und ihm Verdampfungswärme entzieht (*Ricardo* (1954)).

Auch beim Gasturbinenprozeß wird Wasser eingespritzt, um einerseits eine Absenkung der Temperaturen und damit eine Reduktion von thermischen NO zu bewirken, andererseits eine Verringerung der zu verrichtenden Verdichterarbeit zu erzielen.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Um Aussagen darüber treffen zu können, wie sich die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen verändert, wenn die Verbrennungsluft durch ein Gemisch aus O_2 und zurückgeführten Rauchgasen ersetzt wird, ist die Kenntnis der Brenneigenschaften von Gemischen aus Kohlenwasserstoffen, O_2 und den beiden Hauptkomponenten des entstehenden Rauchgases H_2O und CO_2 erforderlich.

Die Charakterisierung und Beschreibung der Brenneigenschaften eines Gasmisches erfolgt in der Feuerungstechnik zunächst über einige verbrennungstechnische Kenngrößen wie z.B. die laminare Brenngeschwindigkeit und die Zündgrenzen, die Mindestzündenergie und die Zündverzugszeit.

Um jedoch die Auswirkungen einer geänderten Prozeßführung mit zurückgeführten Rauchgasen auf Ausbrand und Schadstoffbildung bei der Verbrennung zu verstehen und um eine Flamme modellieren zu können, reicht die Kenntnis von integralen verbrennungstechnischen Kenngrößen nicht aus. Vielmehr ist es notwendig, den aus vielen Teilprozessen bestehenden Mechanismus der Flammenausbreitung und damit auch die Reaktionskinetik der Kohlenwasserstoffoxidation in einem Gemisch aus O_2 und zurückgeführten Rauchgasen zu formulieren, um den Konzentrationsverlauf sämtlicher Spezies sowie den Temperatur-, Druck- und Geschwindigkeitsverlauf über Ort und Zeit beschreiben zu können. Da eine solch detaillierte Beschreibung sehr komplex ist, ist es sinnvoll, zunächst mit der Beschreibung von eindimensionalen laminaren Vormischflammen zu beginnen.

Die Kenntnis des Ausbreitungsmechanismus laminarer Vormischflammen ist schließlich von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis und die Modellierung komplizierterer technischer Verbrennungsvorgänge, angefangen bei turbulenten Vormischflammen im Flamelet-Bereich bis hin zu turbulenten Diffusionsflammen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in einem Gemisch aus O_2 und zurückgeführten Rauchgasen zunächst anhand der laminaren Brenngeschwindigkeiten von Propan (C_3H_8) in H_2O-O_2 - und CO_2-O_2 -Gemischen charakterisiert werden. *Minkwitz* (1997) stellt die Zündgrenzen (flamability limits) von Gemischen aus Propan in H_2O-O_2 - und CO_2-O_2 bei einer Frischgastemperatur von 298 bzw. 393 K und atmosphärischem Druck dar.

Zur Beschreibung von Gemischen aus technisch erzeugtem O_2 und den beiden Hauptkomponenten der Rauchgase von Kohlenwasserstoffverbrennungen, nämlich CO_2 und H_2O , wird der Begriff "Synthetische Luft" gewählt. Der Begriff "Synthetische Luft" geht auf Beschreibungen von alternativen Konzepten zur Verbrennung von Sondermüll, wie z.B. dem Thermo-Cycling-Prozeß (*Schumann, Teller, März* (1994)) zurück.

Die Sauerstoffanreicherung in Gemischen aus CO_2 und O_2 wird bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zur Bestimmung von laminaren Brenngeschwindigkeiten nicht auf 21 Mol-% festgelegt. Vielmehr wird die Sauerstoffanreicherung so gewählt, daß sich für den Brennstoff C_3H_8 Brenngeschwindigkeiten ergeben, die den Geschwindigkeiten der C_3H_8 -Luft-Gemische ähnlich sind. Damit ist gewährleistet, daß zur Verbrennung von Kohlenwasserstoff- CO_2-O_2 -Gemischen ähnliche Brennergeometrien verwendet werden können, wie zur Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Luft, da der Stabilitätsbereich dieser Flammen ähnlich ist.

Um eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und den $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen zu ermöglichen, wird bei den Meßreihen in H_2O-O_2 -Gemischen die gleiche Sauerstoffanreicherung gewählt wie bei den Meßreihen in CO_2-O_2 -Gemischen.

Bei sämtlichen Untersuchungen wird der Kohlenwasserstoff Propan eingesetzt. Propan ist das kürzeste gesättigte -bei Raumtemperatur noch gasförmige und deshalb einfach zu handhabende- Kohlenwasserstoffmolekül, das die für höhere Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe der Alkane typische CH_2 -Gruppe enthält. Bei Verbrennungsprozessen wird Propan zunächst thermisch zu Methyl- (CH_3) und Ethyl-Radikalen (C_2H_5) abgebaut, bevor es dann nach einem komplexen Oxidationsmechanismus weiterreagiert. Bei dem Brennstoff Propan findet somit der für alle höheren Kohlenwasserstoffe typische erste Schritt der pyrolytischen Zersetzung statt, und damit repräsentiert Propan zumindest ansatzweise kompliziertere Brennstoffe.

Um den reaktionskinetischen Einfluß von H_2O bzw. CO_2 auf die Verbrennung von C_3H_8 zu untersuchen, werden Temperaturen und Molenbrüche in den Reaktionszonen von laminaren flachen Vormischflammen aufgenommen. Als Versuchsanlage wird ein Brenner mit ebener, kreisförmiger, perforierter Brennermatrix in einer Unterdruckbrennkammer eingesetzt. Die mit dieser Anordnung stabilisierten Flammen können in guter Näherung als eindimensional betrachtet werden und eignen sich aufgrund ihrer

einfachen Physik sehr gut für reaktionskinetische Untersuchungen. Durch den Unterdruck weiten sich die Reaktionszonen der Flammen auf, wodurch Profilmessungen senkrecht zur Brennfläche möglich sind.

Die gemessenen Temperaturprofile dienen als Eingangsdaten für das Simulationsprogramm MIXFLA (Warnatz (1989)), mit dem Konzentrationsprofile brennerstabilisierter Flachflammen numerisch berechnet werden können. Auf diesem Weg wird die Lösung der Enthalpiebilanz erspart. Ein Vergleich von numerisch berechneten und experimentell ermittelten Konzentrationsprofilen ermöglicht die Verifikation des Simulationsprogrammes für C_3H_8 - CO_2 - O_2 - bzw. C_3H_8 - H_2O - O_2 -Gemische.

Die Berechnung einer frei brennenden adiabaten Flamme bietet eine weitere Möglichkeit zur Verifikation des Simulationsprogrammes durch den Vergleich der berechneten Brenngeschwindigkeiten mit den experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten einer nahezu adiabaten Flamme.

Über Sensitivitätsstudien können mit MIXFLA Elementarreaktionen gefunden werden, auf deren Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten charakteristische Kenngrößen wie z.B. die laminare Brenngeschwindigkeit dieser Gemische sensitiv reagieren. Es zeigt sich, ob CO_2 bzw. H_2O die Kinetik des Reaktionsmechanismus beeinflussen. So reagiert die laminare Brenngeschwindigkeit von C_3H_8 - CO_2 - O_2 - bzw. C_3H_8 - H_2O - O_2 -Gemischen möglicherweise auf Elementarreaktionen sensitiv, die von denen verschieden sind, die die laminare Brenngeschwindigkeit von C_3H_8 -Luft-Gemischen maßgeblich beeinflussen.

Zusätzlich durchgeführte Reaktionsflußanalysen zeigen, wie sich charakteristische Pfade im Reaktionsmechanismus der Kohlenwasserstoffoxidation durch die Verbrennung in Ersatzluftgemischen aus O_2 und zurückgeführten Rauchgasen verschieben.

1.2 Literaturübersicht

Um den Einfluß von Diluenten wie z.B. N_2 , CO_2 , H_2O , He und Ar auf die Verbrennung experimentell zu erfassen, wurden in der Vergangenheit insbesondere laminare Brenngeschwindigkeiten und Zündgrenzen der verschiedensten Gasgemische untersucht.

In der Literatur wird eine Vielzahl von Experimenten zur Bestimmung des Einflusses der Diluenten N_2 , He, Ar und CO_2 auf die laminaren Brenngeschwindigkeiten der verschiedensten Brenngemische beschrieben (u.a. *Clingman et al (1953)*; *Nutbourne und Linnett (1951)*; *Morgan und Kane (1953)*; *Jahn (1934)*), jedoch existieren nur sehr wenige Untersuchungen über den Einfluß von Wasserdampf.

Die meisten Studien behandeln zudem Brennstoff-Diluent-Luft-Gemische und nicht Brennstoff-Diluent-Sauerstoff-Gemische, d.h. die Diluenten sind nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen im Gemisch enthalten.

Der Einfluß der Diluenten H_2O und CO_2 wird weitgehend mit physikalischen Effekten beschrieben. Eine allgemein bekannte Ausnahme stellen lediglich die Studien über CO -Gemische mit H_2O -Zusätzen dar, da schon frühzeitig ein reaktionskinetischer Einfluß von H_2O auf die laminare Brenngeschwindigkeit von CO -Luft-Gemischen erkannt wurde (*Ubbelohde und Dommer (1934)*). Untersuchungen zum Einfluß von H_2O oder CO_2 auf den Verbrennungsvorgang von Kohlenwasserstoffen und H_2 durch deren Wechselwirkung mit dem Reaktionsmechanismus sind nur wenige vorhanden (u. a. *Koroll und Mulpuru (1986)*; *Dixon-Lewis und Williams (1963)*; *Friedmann und Cyphers (1956)*; *Zhu, Egolfopoulos und Law (1988)*).

Ebenso erfolgte die Bestimmung der Zündgrenzen (flamability limits) im wesentlichen für Gemische aus verschiedensten Brennstoffen mit Diluentzusätzen in Luft (*Zabetakis (1965)*; *Coward und Jones (1952)*). Es existieren nur wenige Daten für Brennstoff-Diluent-Sauerstoffgemische (*Thiel-Böhm (1991)*; *Egerton und Thabet (1952)*).

Über den Reaktionsmechanismus der Verbrennung von H_2 in O_2 ist umfangreiche Literatur vorhanden (u.a. *Blauch et al. (1972)*). In den letzten 25 Jahren hat das Verständnis über die reaktionskinetischen Abläufe in Kohlenwasserstoffflammen entscheidend zugenommen, so daß umfangreiche Daten zu einer Vielzahl von Elementarreaktionen bis hin zur Verbrennung von C_8 -Kohlenwasserstoffen vorhanden sind (z.B. *Warnatz (1984)*).

In den 70er Jahren begann *Warnatz (1977)* die Entwicklung eines numerischen Simulationsprogrammes, in dem die von *Hirschfelder, Curtiss und Bird (1954)* aufgestellten Erhaltungsgleichungen für eindimensionale laminare Flammen mit vollständiger Multikomponenten-Formulierung für Diffusion und Wärmeleitung sowie ein detaillierter Reaktionsmechanismus enthalten sind.

Um Reaktionsmechanismen weiterzuentwickeln oder zu verfeinern sowie aufgestellte Mechanismen zu verifizieren, hat sich die Methode bewährt, Molenbruchprofile einerseits mit einem Simulationsprogramm, wie dem von *Warnatz* entwickelten, zu berechnen, andererseits diese experimentell zu ermitteln (*Warnatz (1993), (1979)*; *Weyrauch (1986)*; *Gärtner (1982)*; *Ruy (1996)*). Die Messung von Molenbruchprofilen erfolgt häufig über Probennahme mit anschließender massenspektrometrischer Analyse (*Weyrauch (1986)*; *Gärtner (1982)*). In jüngerer Zeit treten laseroptische Methoden wie z.B. LIF und CARS zur Messung stabiler und insbesondere instabiler Spezies immer mehr in den Vordergrund.

Die Temperaturen werden mit ummantelten Thermoelementen aus Pt-Pt/Rh (*Fristrom und Westenberg (1965)*; *Bonne, Grewer und Wagner (1960)*; *Kaskan (1957)*; *Kent (1970)*) oder pyrometrischen Methoden wie z.B. der Na-Linien-Umkehrmethode (*Weyrauch (1986)*; *Gärtner (1982)*; *Gaydon und Wolfhard (1979)*) oder laseroptischen Methoden (LIF, CARS) ermittelt.

2 Physikalisch-chemische Grundlagen der Verbrennung

Der Verbrennungsprozeß ist ein komplexer Vorgang, bei dem verschiedene chemische und physikalische Prozesse gekoppelt ablaufen. Neben dem konvektiven Transport und den chemischen Reaktionen kommen molekulare Transportprozesse wie Wärmeleitung, Diffusion und Reibung zum Tragen. Die Reaktion von Kohlenwasserstoffen läuft nach dem sogenannten Radikalkettenmechanismus ab. An einer Gesamtreaktion sind zum Teil mehrere tausend Elementarreaktionen beteiligt, die als Folgereaktionen, Konkurrenzreaktionen oder gegenläufige Reaktionen gekoppelt sind (*Warnatz und Maas (1993)*).

Wird die Verbrennungsluft durch Gemische aus $\text{CO}_2\text{-O}_2$ bzw. $\text{H}_2\text{O-O}_2$ ersetzt, so verändern sich zum einen die physikalischen Eigenschaften des Frischgasgemisches. Es ergibt sich eine vom ursprünglichen Gemisch verschiedene Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte. Eine Änderung der Wärmekapazität, der Wärmeleitfähigkeit und der Dichte, d.h. der Temperaturleitfähigkeit a , wirkt sich auf die Wärmetransporteigenschaften des Gasgemisches aus. Zum anderen hat das Ersetzen des Luftstickstoffs Einfluß auf den Reaktionsmechanismus, da der Reaktions- und Stoßpartner N_2 durch den Reaktions- und Stoßpartner CO_2 bzw. H_2O ersetzt wird.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst der Reaktionsmechanismus und die Kinetik der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen erläutert.

In Abschnitt 2.3 sind Ergebnisse bisheriger Untersuchungen aufgezeigt, die sich mit dem Einfluß von H_2O und CO_2 auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen befassen. Dabei werden neben Studien, die einzelne Elementarreaktionen betrachten, vor allem auch Untersuchungen aufgeführt, in denen laminare Brenngeschwindigkeiten von Brennstoff- $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)$ -Luft- und Brennstoff- $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)$ - O_2 -Gemischen experimentell ermittelt werden.

2.1 Reaktionsmechanismus der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen

Bei höheren Alkanen wie z.B. Propan wird im ersten Reaktionsschritt durch den Angriff von O-, H- und OH-Radikalen ein Alkylradikal gebildet (*Warnatz* (1981)).

Aufgrund der thermischen Instabilität der höheren Kohlenwasserstoffradikale zerfällt dieses Alkylradikal zunächst weiter zu kleineren Alkylen und kleineren Alkenen bis hin zum Methyl- ($\text{CH}_3\cdot$) und Ethylradikal ($\text{C}_2\text{H}_5\cdot$) bzw. Ethen (C_2H_4) (*Warnatz* (1981)). Rekombinationsreaktionen oder Disproportionierungen von Alkylradikalen finden aufgrund der thermischen Instabilität der in solchen Reaktionen gebildeten Produkte nur in geringem Maße statt. Oxidationsreaktionen setzen bei der Verbrennung höherer Alkane erst nach dem thermischen Zerfall des höheren Alkans in Methyl und Ethyl ein. *Warnatz* kann durch Rechnungen zeigen, daß Reaktionen von höheren Alkylradikalen mit O_2 oder $\cdot\text{O}\cdot$ vernachlässigbar sind.

Auch Methan (CH_4) wird in einem ersten Schritt von OH-, H- und O-Radikalen zunächst zu Methyl abgebaut. Methyl wird dann oxidiert, oder es entsteht Ethyl in einer Rekombinationsreaktion. Der Oxidationsmechanismus der Methanverbrennung kann deshalb für die Verbrennung höhermolekularer Alkane übernommen werden (*Warnatz* (1981)). Die mit dem Brennstoff C_3H_8 im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können aufgrund der Ähnlichkeit des chemischen Reaktionsmechanismus beim Verbrennungsvorgang auf andere gesättigte Kohlenwasserstoffe übertragen werden.

Nach dem Mechanismus der Methanoxidation reagiert das Methylradikal mit O-Atomen, und es entsteht Formaldehyd (CH_2O) (*Warnatz* (1981)). Formaldehyd wird in einigen Zwischenschritten zu CO abgebaut (siehe Abbildung 2.1). Ethyl bzw. Ethen wird zu einem kleinen Teil oxidativ in CH_3CHO und CH_3CO abgebaut. Zum Großteil zerfällt Ethyl bzw. Ethen weiter durch stufenweise radikalische H•-Abstraktion in $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ (Ethenradikal), C_2H_2 (Acetylen) und $\text{CH}_2\cdot$ und wird dann zu CO oxidiert (siehe Abbildung 2.1). Während der Reaktionspfad über C_2 -Kohlenwasserstoffe bei mageren und stöchiometrischen Flammen kaum eine Rolle spielt, gewinnt er mit fetter werdenden Flammen zunehmend an Bedeutung.

CO wird sowohl auf dem C_1 -Kohlenwasserstoff-Pfad als auch auf dem C_2 -Kohlenwasserstoff-Pfad als Zwischenprodukt gebildet und dann in einem zweiten sehr langsamen Schritt zu CO_2 oxidiert. Die entscheidende Elementarreaktion für die CO-Oxidation ist dabei nach *Fristrom* und *Westenberg* (1965) sowie *Warnatz* (1979):



Im Anhang D ist der Kohlenwasserstoffreaktionsmechanismus für C_4H_{10} mit kinetischen Daten nach *Klaus* (1997) aufgeführt.

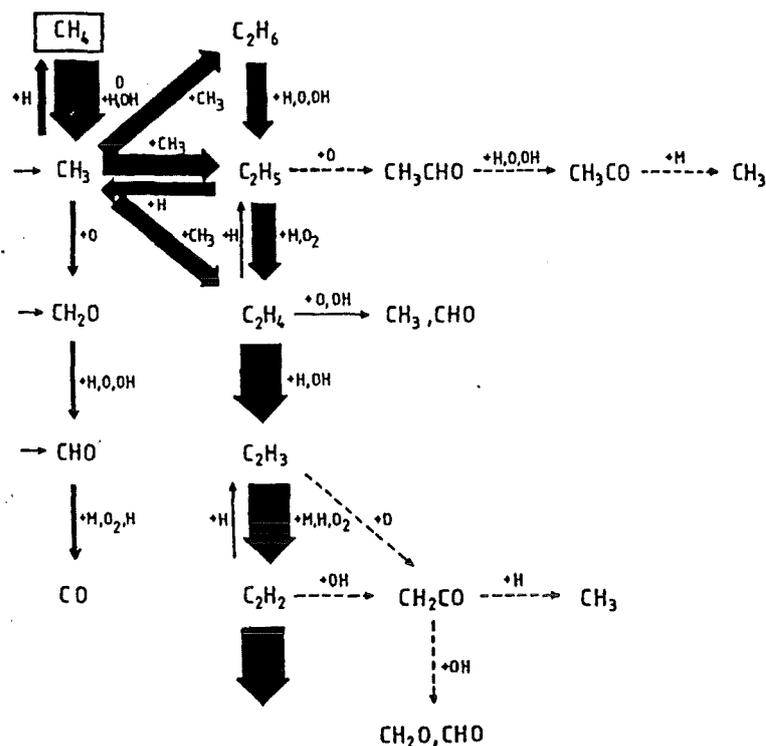
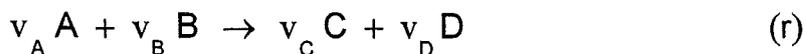


Abbildung 2.1: Oxidation einer fetten CH₄-Luft-Mischung (Warnatz (1992))

Die Elementarreaktionen, in welchen die Radikale H•, •O•, OH• (und HO₂•) gebildet werden, die den Kohlenwasserstoff und sämtliche Zwischenprodukte angreifen, sind Teil des H₂-O₂-Mechanismus. Die Reaktionen des H₂-O₂-Mechanismus sind ein wesentlicher Bestandteil der Kohlenwasserstoffverbrennung, da die in diesem Mechanismus gebildeten Radikale Kettenträger des gesamten Kohlenwasserstoffmechanismus sind. Im Anhang D ist u.a. der H₂-O₂-Mechanismus mit seinen Startreaktionen, Kettenverzweigungs-, Kettenerhaltungs- und Rekombinationsreaktionen dargestellt, der nach Warnatz (1981) alle Elementarreaktionen umfasst, die notwendig sind, um reale Flammen hinreichend genau zu beschreiben.

2.2 Chemische Reaktionskinetik

Die chemische Reaktionskinetik liefert Informationen über die Geschwindigkeit, mit der chemische Reaktionen ablaufen. Es gilt allgemein für eine Reaktion (r) einer Spezies A mit einer Spezies B mit den stöchiometrischen Zahlen ν_A und ν_B



das Geschwindigkeitsgesetz n-ter Ordnung für die Spezies A

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_r \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad (2.1)$$

wobei k_r der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion r , c_i die Konzentrationen der Spezies i und die Potenzen α und β die Reaktionsordnungen bezüglich der Spezies A und B in der Reaktion r darstellen. Die Gesamtreaktionsordnung entspricht der Summe aller Exponenten.

Bei einem komplexen Reaktionsmechanismus wie dem der Kohlenwasserstoffverbrennung können die Reaktionsordnungen nur experimentell ermittelt werden; sie sind stark von den experimentellen Bedingungen abhängig.

Wird die Gesamtreaktion r hingegen durch einen Reaktionsmechanismus von Elementarreaktionen beschrieben und wird für jede der am Reaktionsmechanismus beteiligten Elementarreaktionen ein Geschwindigkeitsgesetz formuliert, so sind die Reaktionsordnungen bekannt, denn für Elementarreaktionen gilt, daß die Reaktionsordnung gleich der Reaktionsmolekularität ist. Der Reaktionsmolekularität entspricht die Anzahl der Moleküle, die kollidieren müssen, damit eine Reaktion stattfindet. In Elementarreaktionen gilt also: $\alpha = \nu_A$, $\beta = \nu_B \dots$. Zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes einer Elementarreaktion ist nun lediglich die experimentelle Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten k (siehe Gleichung (2.1)) erforderlich. Der Geschwindigkeitskoeffizient kann in Anlehnung an *Arrhenius* durch den folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$k = A' T^b \exp \left[\frac{-E_a}{R T} \right] \quad (2.2)$$

$A' T^b$ ist hierin der präexponentielle Faktor, wobei die Konstanten A' und b experimentell ermittelt werden müssen, T steht für die Temperatur. In unimolekularen, bimolekularen und trimolekularen Reaktionen kommt diesem Faktor unterschiedliche physikalische Bedeutung zu. In bimolekularen Reaktionen entspricht er einer Stoßzahl. Im Exponent der e-Funktion steht E_a für die Aktivierungsenergie der Reaktion und R für die allgemeine ideale Gaskonstante.

In *Gardiner* (1988) ist eine Übersicht über Geschwindigkeitskoeffizienten von Elementarreaktionen im C/H/O-System gegeben.

Bei der atmosphärischen oder nahe-atmosphärischen Verbrennung sind nur monomolekulare, bimolekulare und trimolekulare Reaktionen relevant, wobei bimolekulare Reaktionen am häufigsten auftreten. Weicht der Brennkammerdruck der Laborflamme aus versuchstechnischen Gründen von dem in der Praxis auftretenden ab, so ergeben sich damit zwangsläufig Verschiebungen im Reaktionsmechanismus.

Die Bedeutung von trimolekularen Reaktionen fällt mit sinkendem Druck, da die Wahrscheinlichkeit von Dreierstößen und damit entsprechend die Wahrscheinlichkeit trimolekularer Reaktionen abnimmt. Entscheidende trimolekulare Reaktionen in Kohlenwasserstoffflammen sind Rekombinationsreaktionen von Radikalen. Rekombinationsreaktionen von Radikalen können, wenn keine festen Oberflächen vorhanden sind, nur mit Stoßpartnern ablaufen, da die bei diesen Reaktionen sehr hohe freiwerdende Energie aufgenommen werden muß, um den sofortigen Wiederzerfall des entstandenen

Moleküls zu verhindern. Da in Verbrennungsvorgängen trimolekulare Reaktionen keiner Aktivierungsenergie bedürfen, steigt der Anteil dieser Reaktionen im Verhältnis zu bimolekularen Reaktionen mit sinkender Temperatur. Bimolekulare Reaktionen verlaufen durch ihre zumindest von Null verschiedene Aktivierungsenergie dann im Vergleich langsamer (siehe Ausdruck 2.2).

Die Effektivität verschiedener Moleküle als Stoßpartner ist unterschiedlich hoch. Tabelle 2.1 zeigt die relativen Effektivitäten verschiedener Komponenten als Stoßpartner, bezogen auf die Stoßeffectivität von H_2 bei kleinen Drücken nach Warnatz (in Gardiner (1988)).

Tabelle 2.1: Relative Stoßeffectivitäten verschiedener Moleküle bezogen auf H_2

H_2	H_2O	O_2	N_2	CO	CO_2	C_3H_8
1,0	6,5	0,4	0,4	0,75	1,5	3,0

2.3 Die Hochtemperatur-Verbrennung von Gemischen mit CO_2 - und H_2O -Zusätzen

Der Einfluß der Diluenten CO_2 und H_2O auf die Verbrennung kann experimentell z.B. durch die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit der verschiedensten Gasgemische oder durch die Betrachtung der zweiten Explosionsgrenze, durch eine Analyse von Temperaturprofilen sowie durch direkte reaktionskinetische Studien an Elementarreaktionen untersucht werden.

Unter der laminaren Brenngeschwindigkeit wird die Geschwindigkeit verstanden, mit der sich eine ebene, adiabate Flammenfront relativ zu einem zündfähigen Frischgasgemisch bewegt. Die laminare Brenngeschwindigkeit ist eine für ein vorliegendes Gasgemisch charakteristische Kenngröße der Verbrennungstechnik. Sie ist eine integrale Größe und enthält Informationen über sämtliche Teilprozesse der laminaren Vormischverbrennung, ist quasi unabhängig von der Systemanordnung und hängt nur von Temperatur und Druck des Frischgasgemisches ab.

2.3.1 Der Einfluß von H_2O auf die Kohlenwasserstoffverbrennung

Mit der Zugabe von H_2O zu Brennstoff-Sauerstoff-Gemischen werden, wie bereits erwähnt, die physikalischen Eigenschaften des Frischgasgemisches verändert. Tabelle 2.2 zeigt thermodynamische Größen und Stoffgrößen von C_3H_8 , O_2 , CO_2 , H_2O und N_2 bei einer Temperatur von 393 K und einem Druck von 1 bar im Vergleich.

Tabelle 2.2: Molmasse M , Wärmeleitfähigkeit λ , molare Wärmekapazität c_p , Dichte ρ und Temperaturleitzahl a verschiedener Gase

	M [kg/ kmol]	$\lambda \cdot 10^{-3}$ [W/ m K]	c_p [kJ/ kmol K]	ρ [kg/ m ³]	$a \cdot 10^{-6}$ [m ² / s]
O ₂	32,00	32,52	30,08	0,99	34,85
N ₂	28,01	31,97	29,25	0,86	35,74
C ₃ H ₈	44,09	30,10	92,60	1,40	10,22
CO ₂	44,01	23,74	42,25	1,37	18,01
H ₂ O	18,02	26,00	36,21	0,56	23,09

Aufgrund der um ca. 36 % geringeren Temperaturleitzahl von H₂O gegenüber der von N₂ (siehe Tabelle 2.2) verschlechtern sich die thermischen Transporteigenschaften in der Flamme durch einen Austausch von N₂ durch H₂O. Zudem ändern sich die Diffusionskoeffizienten sämtlicher in der Flamme auftretender Spezies durch die Zugabe eines Diluenten.

Zusätzlich zu den molekularen Transporteigenschaften werden die thermischen Eigenschaften der Mischung verändert, wenn der Diluent N₂ durch H₂O ersetzt wird. Durch die größere molare Wärmekapazität von H₂O (siehe Tabelle 2.2) im Vergleich zu N₂ sinkt die Flammentemperatur bei gleicher Stöchiometrie und gleichem Verhältnis von O₂ zum Diluent im Frischgasgemisch.

In den folgenden zwei Abschnitten werden nun die in der Literatur vorhandenen Studien zum chemischen Einfluß von H₂O als Stoßpartner und als Reaktionspartner auf den Verbrennungsprozeß dargestellt.

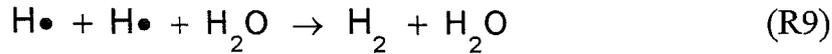
2.3.1.1 H₂O als Stoßpartner

H₂O ist als Stoßpartner vor allem an Radikalenrekombinationsreaktionen beteiligt. Aus Tabelle 2.1 ist zu erkennen, daß die Effektivität von H₂O als Stoßpartner im Vergleich zu N₂ sehr hoch ist. Die Gesamtkonzentration $[M^*]$ (Warnatz (1993)) mit

$$[M^*] = 1[H_2] + 6,5[H_2O] + 0,4[O_2] + 0,75[CO] + 1,5[CO_2] + 3[C_3H_8] + 0,4[N_2]$$

steigt durch das Ersetzen von N₂ durch H₂O deutlich. Dies bedeutet eine Begünstigung von Rekombinationen und damit eine Herabsetzung von aktiven Teilchen.

Eberius, Hoyermann und Wagner (1969) untersuchen die Rekombinationsreaktion von H-Atomen in Gegenwart von H₂O als Stoßpartner bei 303 K und niedrigen Drücken:



Sie zeigen anhand ihrer Meßergebnisse eine lineare Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion von der H₂O-Konzentration im vorliegenden Gemisch.

David und Mann (1942) stellen fest, daß Flammentemperaturen von feuchten H₂-O₂-Flammen ein anormales Verhalten zeigen und um 40 - 50 °C höher liegen als die der trockenen, obwohl sich für feuchte Flammen aus thermodynamischen Rechnungen um 15 °C tiefere Temperaturen ergeben.

Koroll und Mulpuru (1986) stellen ihre Untersuchungsergebnisse zum Einfluß von H₂O auf die laminare Brenngeschwindigkeit von stöchiometrischen H₂-O₂- und H₂-Luft-Vormischflammen dar. Es zeigt sich, daß eine Zugabe von H₂O zu den Gemischen eine Senkung der Brenngeschwindigkeit bewirkt. Die Autoren belegen, daß diese Senkung jedoch nicht so stark ausfällt wie aufgrund der Kühlung der Flamme und der veränderten thermischen Transporteigenschaften durch den Wasserdampf zu erwarten ist, indem sie die laminare Brenngeschwindigkeit S_L des verdünnten Gemisches korrigiert mit dem Faktor $\sqrt{a_0/a}$ über dem Molanteil an Diluent N₂, Ar, He bzw. H₂O im Gemisch auftragen. a_0 bedeutet hier die Temperaturleitzahl des unverdünnten H₂-O₂-Gemisches, a die Temperaturleitzahl des verdünnten Gemisches. Für N₂, Ar und He ergibt sich ein linearer Abfall des Terms $S_L \sqrt{a_0/a}$ mit zunehmendem Molanteil Diluent. Eine lineare Abnahme der korrigierten laminaren Brenngeschwindigkeit mit zunehmendem Diluentanteil zeigt, so die Autoren, chemisch inertes Verhalten des Diluenten und ist durch die kühlende Wirkung des Diluenten bedingt. Für H₂O werden Werte erhalten, die bis zu 20 % oberhalb der Verbindungsgerade zwischen der laminaren Brenngeschwindigkeit des unverdünnten H₂-O₂-Gemisches und der Zündgrenze von stöchiometrischen H₂-O₂-H₂O-Gemischen liegen.

Koroll und Mulpuru sehen den Einfluß von H₂O durch seine Wirkung als Stoßpartner in den Reaktionen (R9), (R13) und (R15), wobei die hohe Effektivität von H₂O als Stoßpartner vor allem in Reaktion (R15) (*Blauch et al.* (1972)) bekannt ist. Die Reaktion (R15) ist exotherm und initiiert einen Zyklus weiterer exothermer Reaktionen niedriger Aktivierungsenergie von HO₂• mit den Reaktionspartnern H• sowie OH• und •O•. Die Beschleunigung der Reaktion (R15) bewirkt zum einen eine Wärmedefreisetzung und beschleunigt zum anderen die Gesamtreaktion.



Den Nachweis dafür, daß sich eine Änderung in der Flammenstruktur und Brenngeschwindigkeit von $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ - im Vergleich zu $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ -Gemischen ergibt, die sich auf die Effektivität von H_2O als Stoßpartner zurückführen läßt, erbringen *Koroll* und *Mulpuru* rechnerisch. Sie setzen hierfür das von *Warnatz* entwickelte Simulationsprogramm ein.

Die Autoren berechnen zunächst Flammenstruktur und laminare Brenngeschwindigkeit von $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flammen mit 25 % N_2 - bzw. H_2O -Anteil. Es zeigt sich, daß die $\text{HO}_2\bullet$ -Konzentration der $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Flamme um den Faktor 3 erhöht ist, die $\text{OH}\bullet$ -Konzentration um 30 %. Das Temperaturprofil und die Wärmefreisetzung sind leicht erhöht und verschoben sich in Richtung des anströmenden Frischgases, d.h. in Richtung der Vorheizzone der Flamme, in der es an Wärme mangelt. Die Brenngeschwindigkeit von mit N_2 verdünnten Gemischen beträgt 8,9 m/s im Vergleich zu 9,8 m/s der Gemische, die mit H_2O verdünnt sind.

Bei einer weiteren Rechnung der $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Flamme wird die Effektivität von H_2O als Stoßpartner künstlich von 6,0 auf 0,4, also auf die Effektivität von N_2 herabgesetzt (siehe Tabelle 2.1). Es ergibt sich daraus eine Flammenstruktur mit ähnlichen Profilen der $\text{HO}_2\bullet$ -Konzentration, der $\text{OH}\bullet$ -Konzentration und der Wärmefreisetzung wie bei $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ -Flammen. Die Brenngeschwindigkeit sinkt auf 7,8 m/s.

Damit zeigen *Koroll* und *Mulpuru*, daß die hohe $\text{OH}\bullet$ -Konzentration nicht aus der Beteiligung von H_2O als Reaktionspartner in Reaktion (R6) und (R8)



resultiert, sondern durch die hohe Stoßeffectivität von H_2O in Reaktion (R15) bedingt ist.

In einem weiteren Experiment wird die $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Brenngeschwindigkeit berechnet, wobei die Effektivität von H_2O als Stoßpartner wieder auf 0,4 festgesetzt wird. Der Geschwindigkeitskoeffizient von Reaktion (R15) wird jedoch um den Faktor 4 heraufgesetzt, so daß die künstlich reduzierte Stoßeffectivität in dieser Reaktion aufgehoben wird. Es ergibt sich eine Brenngeschwindigkeit von 9,9 m/s.

Die Untersuchungen von *Koroll* und *Mulpuru* zeigen damit, daß die Ursache für die erhöhte laminare Brenngeschwindigkeit der $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemische gegenüber denen der $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ -Gemische in der Erhöhung der Reaktionsrate von Reaktion (R15) durch H_2O als Stoßpartner liegt.

Dixon-Lewis und *Williams* (1963) diskutieren langsam brennende $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flammen mit zugesetztem N_2 , H_2O (und H_2). Auch sie stellen einen Anstieg der laminaren Brenngeschwindigkeit beim Ersetzen des Luftstickstoffes durch H_2O fest. Die Autoren präsentieren zunächst den Mechanismus, der herangezogen wird, um den Übergang von langsamen Reaktionen zur Explosion von $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Systemen zu beschreiben. Dies sind die beiden konkurrierenden Elementarreaktionen an der zweiten Explosionsgrenze im

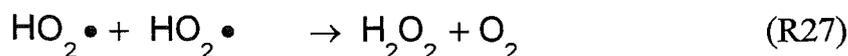
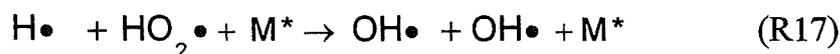
Druck-Temperatur-Diagramm. Jedoch ist die Konkurrenz dieser beiden Reaktionen ebenfalls in Flammen vorhanden.



Ist anstelle von N_2 H_2O als Stoßpartner wirksam, so gewinnt Reaktion (R15) aufgrund der hohen Stoßeffectivität an Bedeutung. Mit H_2O als Stoßpartner wird Reaktion (R15) entsprechend dem Verhältnis der Stoßeffectivitäten $k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{N}_2) = 6,5/0,4$ etwa 15 mal so schnell. Mit höher werdender Temperatur steigt das Verhältnis $k_{\text{R1}}/k_{\text{R15,H}_2}$ entsprechend der Aktivierungsenergien in den *Arrhenius*-Beziehungen für k_{R1} und $k_{\text{R15,H}_2}$. Dies bedeutet, daß in heißen Flammen Reaktion (R15) eine untergeordnete Rolle spielt, insbesondere bei niedrigen Drücken. *Dixon-Lewis* und *Williams* (1963) führen jedoch numerische Berechnungen von $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ -Flammenstrukturen mit verschieden hohen N_2 -Molenbrüchen bei Atmosphärendruck durch, aus denen sich ergibt, daß unabhängig von der Flammentemperatur der untersuchten Flammen (1072 K, 1614 K, 1945 K) die maximale O_2 -Abbaurrate bei etwa 1000 K liegt, d.h. die O_2 -Abbaurrate zeigt nur eine geringe Flammentemperaturabhängigkeit. Daraus schließen die Autoren, daß möglicherweise die bei niedrigen Temperaturen begünstigte Reaktion (R15) auch bei höheren Flammentemperaturen von Bedeutung ist. Der Einfluß der Flammentemperaturerhöhung wäre deutlicher, wenn nur die Reaktion (R1) am O_2 -Abbau beteiligt wäre, da dann die Reaktionsgeschwindigkeit dieser endothermen Reaktion stark zunimmt.

Auch ein Vergleich der experimentell ermittelten Wärmeabgabe einer atmosphärischen $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ -Flamme mit der Wärmeabgabe, die sich rechnerisch ohne Berücksichtigung von Reaktion (R15) ergibt, zeigt eine Diskrepanz, die annehmen läßt, daß Reaktion (R15) zur Gesamtreaktion beiträgt (*Dixon-Lewis* und *Williams* (1962)).

Aus der Annahme von partiellen Gleichgewichten ermitteln *Dixon-Lewis* und *Williams* die Elementarreaktionen, die den $\text{HO}_2\bullet$ -Verbrauch vermutlich bestimmen.



Aus ihren Rechnungen ergibt sich jedoch auch, daß die Konzentration von $\text{HO}_2\bullet$ gering ist im Vergleich zur H-Atomkonzentration.

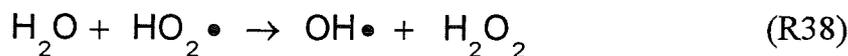
Da letztere Experimente und Rechnungen der Autoren *Dixon-Lewis* und *Williams* für atmosphärische H_2 -Flammen, die mit N_2 verdünnt werden, erfolgen, ist für Unterdruckflammen, die mit H_2O verdünnt werden zu erwarten, daß einerseits H_2O , wie bereits erwähnt, die Reaktion (R15) begünstigt, jedoch der Unterdruck andererseits entgegenwirkt.

2.3.1.2 H₂O als Reaktionspartner

Im Unterschied zum Luftstickstoff tritt H₂O nicht nur als Stoßpartner, sondern auch als Reaktionspartner in einer Vielzahl von Elementarreaktionen des C/H/O-Mechanismus auf.

Chirkov (1944) untersucht den Einfluß von Wasserdampf auf die Oxidation von C₂H₆ (Ethan) bei 466 °C und p₀ = 242 mm Hg. Aus dem Verlauf des Druckanstiegs über der Zeit, der sich durch die stöchiometrische Reaktion von C₂H₆ mit O₂ in Gegenwart von verschieden hohen Konzentrationen an H₂O ergibt, erhält der Autor Informationen über die Reaktionsraten. Es ergibt sich, daß die Reaktion bei einer Zugabe von 117 mm Hg H₂O weniger als ein Drittel der Zeit benötigt als die trockene Oxidation. Die Tatsache, daß die Reaktionsrate zu Beginn der Reaktion mit H₂O jedoch nicht nahe der maximalen liegt, sondern nahe Null, veranlaßt *Chirkov* zu der Vermutung, daß es unmöglich ist, den reaktionssteigernden Einfluß von H₂O allein mit katalytischen Effekten zu erklären. Der Autor nimmt an, daß die Wirkung von H₂O auf die Wirkung der Zwischenprodukte zurückgeführt werden kann, die sich im Laufe der Oxidationsreaktion aus H₂O bilden.

Voevodskii (in *Levy* und *Foster* (1955)) vermutet, daß die steigernde Wirkung von H₂O auf die Anfangs- und Maximalrate der langsamen Reaktion von H₂-O₂-H₂O-Systemen von der Reaktion



herrührt. Das bei dieser Reaktion als Produkt entstehende OH-Radikal erhöht die Reaktionsrate.

Auch *Levy* (1953) stellt die Hypothese auf, daß die reaktionssteigernden Effekte einer Zugabe von H₂O zu H₂-O₂-Systemen durch die Bildung von OH-Radikalen über Reaktion (R38) bedingt sind. Er findet u.a., daß der Druck der zweiten Explosionsgrenze des H₂-O₂-Systems durch eine Zugabe von H₂O reduziert wird. Das bedeutet, daß die Startreaktionen und die Kettenverzweigungsreaktionen durch die Zugabe von H₂O begünstigt werden.

Dryer (1976) erläutert das Ergebnis einer Rechnung mit einem elementaren kinetischen Mechanismus der Methanoxidation nach *Bowman* (1969). Es ergibt sich, daß ein Ersetzen von 10 % des Luftstickstoffs durch H₂O die maximalen Konzentrationen von O- und OH-Radikalen einer adiabaten sowie einer isothermen CH₄-Luft-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis CH₄/Luft = 0,5 (λ = 0,21) signifikant modifiziert. So steigt die maximale OH•-Konzentration um 30 %, die maximale •O•-Konzentration sinkt um 22 %. Die Konzentration an H-Radikalen bleibt nahezu unverändert.

Müller-Dethlefs und *Schlader* (1976) finden in ihren Untersuchungen, daß die Abnahme der Brenngeschwindigkeit von C₃H₈-Luft-Gemischen als Folge einer Zugabe von H₂O nach theoretischen Betrachtungen von H₂O als Wärmesenke um 55 % größer

ausfällt als die experimentell gefundene Abnahme der laminaren Brenngeschwindigkeit. Dies zeigt, so die Autoren, daß H₂O an chemischen Reaktionen teilnimmt. Als weiteres Anzeichen für ein Einwirken von H₂O in den Reaktionsmechanismus sehen *Müller-Dethlefs* und *Schlader* den Befund, daß H₂O die Rußbildungsgrenze hin zu höheren C/O-Verhältnissen des Frischgasgemisches verschiebt. Sie vermuten, daß der Grund hierfür in der höheren OH-Radikalkonzentration der Flammen von C₃H₈-Luft-H₂O- gegenüber C₃H₈-Luft-Gemischen liegt.

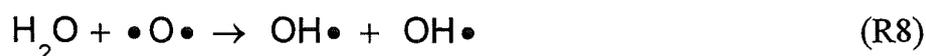
Kuehl (1962) beobachtet, daß die laminare Brenngeschwindigkeit einer stöchiometrischen H₂-Luft-Flamme bei einer Zugabe von H₂O nicht so stark abnimmt wie es thermische Betrachtungen annehmen lassen. Die laminare Brenngeschwindigkeit von diesen Gasgemischen nimmt zudem weniger stark ab als die entsprechender Gasgemische, die mit N₂ verdünnt sind. Dies tritt auf, obwohl die Gleichgewichtstemperatur und die Radikalkonzentrationen von H•, •O•, OH• und NO stärker zurückgehen, wenn H₂O anstelle von N₂ als Diluent zugesetzt wird. *Kuehl* sieht als mögliche Erklärung die Strahlungsaktivität, die H₂O im Gegensatz zu N₂ besitzt. Das H₂O des Frischgasgemisches kann Wärmestrahlung von der Flammenfront absorbieren und eine Aufheizung des Frischgases beschleunigen. *Kuehl* (1962) kann jedoch seine Annahme weder experimentell noch durch Rechnungen belegen.

Es ist bekannt, daß trockene CO-O₂-Flammen sehr langsam brennen bzw. nicht zündbar sind (*Wire* (1959)). Durch die Zugabe von H₂ oder H₂O kann die Brenngeschwindigkeit durch die Bildung von OH-Radikale erheblich gesteigert werden. Bei einer Zugabe von H₂ oder H₂O kleiner 0,01 Mol-% reagiert CO zu 70 % mit OH-Radikalen und zu 30 % mit •O• und einem Stoßpartner oder mit O₂ (*Warnatz* (1979), (1981)). Enthält das Frischgasgemisch mehr als 1 Mol-% H₂O, so reagiert CO fast vollständig mit OH-Radikalen (*Warnatz* (1981)).

Warnatz (1981) stellt in einer numerischen Simulationsrechnung einer stöchiometrischen CO-H₂O-Luft-Flamme bei p = 1 bar fest, daß die Brenngeschwindigkeit dieser Flamme sehr sensitiv auf den Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktion (R39) reagiert.



Dreyer (1976) stellt den Mechanismus, nach welchem H₂O auf die CO-Verbrennung katalytisch einwirkt, wie folgt dar:



Dabei spielt in fetten Gemischen aus Mangel an O-Radikalen die OH•-Produktion über Reaktion (R6) nach *Dreyer* eine besondere Rolle, da die Reaktionsrate von Reaktion (R8) mit fetter werdenden Gemischen zurückgeht. Da OH-Radikale sehr effektiv

in der Oxidation von Rußvorläufern sind, ist anzunehmen, so *Dreyer*, daß durch die Zugabe von H_2O der Rußbildung entgegengewirkt werden kann.

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen läuft in zwei aufeinanderfolgenden Teilschritten ab. Zunächst werden die Kohlenwasserstoffe nach *Warnatz* (1979) in einem vergleichsweise schnellen Schritt zu H_2 , H_2O und CO konvertiert. In einem zweiten sehr langsamen Schritt wird CO zu CO_2 oxidiert. Aus diesem Grunde sind Kenntnisse über die CO -Verbrennung auch für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen von Interesse.

Friedmann und *Cyphers* (1956) schließen aus ihren Temperaturprofilmessungen mit keramikummantelten Pt-Pt/Rh-10%-Thermoelementen von trockenen und feuchten mageren $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2\text{-N}_2$ -Flammen, daß H_2O einen geringen beschleunigenden Einfluß auf die CO -Verbrennung hat. Die Autoren halten für beide Flammen das Äquivalenzverhältnis bei 0,58 konstant. Dies wird durch Sauerstoffanreicherung der Luft erreicht, d.h. es wird N_2 durch H_2O ersetzt. Es wird jedoch nicht so vorgegangen, daß der gesamte Molanteil von N_2 in der Mischung durch H_2O ersetzt wird, sondern der Austausch wird nach dem Kriterium der konstanten Flammentemperatur vorgenommen. Der Druck beträgt stets 46 mm Hg und die Flammentemperatur 1417 °C. Der H_2O -Anteil im Rauchgas der feuchten Flammen beträgt 20,6 %, der der trockenen 9,4 %.

Der Temperaturanstieg der feuchten Flammen ist im Bereich der zweiten Reaktionszone, in der CO zu CO_2 oxidiert wird, geringfügig steiler. Die Autoren finden, daß der Term $d \ln [T_{\text{ad}} - T] / dz$ und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der CO -Oxidation der feuchten Flammen höher liegt. Der Anstieg der CO -Oxidationsrate ist in etwa proportional zur Wurzel der Wasserdampfkonzentration.

Friedmann und *Cyphers* (1956) bestimmen jedoch für die feuchte und die trockene Flamme die gleiche laminare Brenngeschwindigkeit, d.h. H_2O hat weder einen beschleunigenden noch einen verzögernden Einfluß.

2.3.2 Der Einfluß von CO_2 auf die Kohlenwasserstoffverbrennung

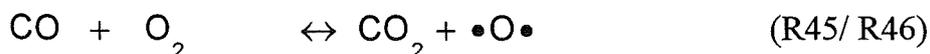
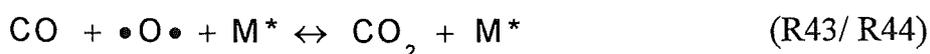
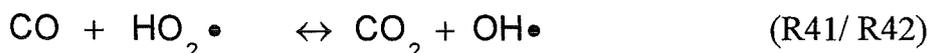
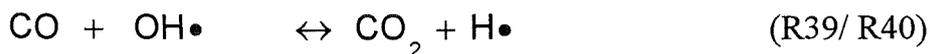
Die physikalischen Eigenschaften von CO_2 sind Tabelle 2.2 zu entnehmen. CO_2 zeigt noch schlechtere thermische Transporteigenschaften als H_2O . Die Temperaturleitzahl von CO_2 ist nur etwa halb so groß wie die von N_2 (siehe Tabelle 2.2). CO_2 weist zudem eine noch höhere molekulare Wärmekapazität auf als H_2O . Der Austausch von N_2 durch CO_2 bewirkt daher ein Absinken der Flammentemperatur und damit ein Absinken der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion und der laminaren Brenngeschwindigkeit.

Aus Tabelle 2.1 ist zu erkennen, daß auch die Effektivität von CO_2 als Stoßpartner im Vergleich zu N_2 sehr hoch liegt, d.h. die Wechselwirkung von CO_2 als Stoßpartner mit dem Reaktionsmechanismus ist stärker als die von N_2 , denn die Gesamtkonzentration

[M*] (siehe Kapitel 2.3.1.1) steigt durch das Ersetzen von N₂ durch CO₂. Dies bedeutet eine Beschleunigung von trimolekularen Reaktionen, also von Reaktion (R15) sowie sämtlichen Rekombinationsreaktionen.

Es liegen jedoch keine Studien zum Einfluß von CO₂ als Stoßpartner auf die Verbrennung von H₂, CO oder Kohlenwasserstoffen in der Literatur vor.

CO₂ tritt als Reaktionspartner bei der Propanverbrennung fast ausschließlich im CO-CO₂-Mechanismus auf. Der CO-CO₂-Mechanismus kann nach *Warnatz* (1993) durch die folgenden Elementarreaktionen beschrieben werden:



Mit steigender CO₂-Konzentration verstärken sich die Rückreaktionen (R40), (R42), (R44) und (R46). Da für die Reaktionen (R42), (R44) und (R46) hohe Aktivierungsenergien benötigt werden (siehe Anhang D), ist zu vermuten, daß CO₂ im wesentlichen durch Reaktion (R40) gespalten wird.

Chirkov (1944) untersucht den Einfluß von CO₂ auf die Oxidation von Ethan bei 466 °C und p₀ = 242 mm Hg. Der Autor stellt keinen Einfluß kleiner Mengen CO₂ auf die Reaktionsrate der Oxidationsreaktion fest.

Herbst (1965) zeigt den Einfluß von CO₂- und N₂-Zusätzen auf das Rußverhalten von Kokereigas. CO₂-Zusätze vermindern die Rußbildung stärker als N₂-Zusätze. Als mögliche Ursache hierfür wird in der Diskussion in *Herbst* (1965) zunächst einmal die Tatsache gesehen, daß CO₂ im Gegensatz zu N₂ Sauerstoff enthält, der Kohlenstoff zu oxidieren vermag.

France und *Pritchard* (1977) bestimmen die laminaren Brenngeschwindigkeiten von CH₄-Luft-Gemischen im Vergleich zu den Brenngeschwindigkeiten von CH₄-Luft-(He, Ar, N₂ bzw. CO₂)-Gemischen in Experimenten. Sie zeigen, daß eine Zugabe von CO₂ einen fast doppelt so hohen Rückgang der laminaren Brenngeschwindigkeit bewirkt wie eine Zugabe der gleichen Menge N₂. Die Autoren führen diesen Unterschied auf die verschiedenen Wärmekapazitäten von N₂ und CO₂ zurück. Die Untersuchungen der Autoren zeigen stets einen linearen Zusammenhang zwischen dem zugegebenen Diluentanteil und der laminaren Brenngeschwindigkeit der verschiedenen Gemische.

Zhu, Egolfopoulos und *Law* (1988) finden in numerischen Untersuchungen, daß eine teilweise Substitution des Luftstickstoffs durch CO₂ keine reaktionskinetischen Effekte hervorruft. So bleibt das CO-Konzentrationsprofil unbeeinflusst von der Erhöhung des CO₂-Gehalts im Frischgasgemisch.

Die Autoren führen experimentelle und numerische Studien an Methanflammen durch, in welchen der gesamte Stickstoff der Luft durch CO_2 ersetzt wird. Sie nehmen in ihren Messungen sehr kleine laminare Brenngeschwindigkeiten im Vergleich zu den Brenngeschwindigkeiten von CH_4 -Luft-Flammen auf ($S_{L,\text{stöch}} [\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-O}_2] = 5 \text{ cm/s}$; ($S_{L,\text{stöch}} [\text{CH}_4\text{-Luft}] = 40 \text{ cm/s}$). *Zhu, Egolfopoulos* und *Law* verzichten auf die numerische Berechnung der laminaren Brenngeschwindigkeiten für CH_4 in stickstofffreien Luftersatzgemischen ($\text{CO}_2/\text{O}_2 = 0,79/0,21$), da die sehr langsamen Flammen dieser Gemische Schwierigkeiten bei der Konvergenz der Rechnungen mit sich bringen.

Egerton und *Thabet* (1952) führen Messungen von laminaren Brenngeschwindigkeiten und Zündgrenzen langsamer Flammen an einem Flachflammenbrenner durch. Sie stellen eine größere Reduktion der Brenngeschwindigkeit für Gemische aus $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ mit $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 0,79/0,21$ im Vergleich zu C_3H_8 -Luft-Flammen fest als aufgrund der höheren Wärmekapazität von CO_2 zu erwarten ist. Möglicherweise, so die Autoren, zeige dieser Befund, daß durch Reaktion mit CO_2 H-Atome rekombiniert werden und hierdurch die Oxidation von CO kontrolliert wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß sowohl *Koroll* und *Mulpuru* (1986) als auch *Dixon-Lewis* und *Williams* (1963) die Ursache für erhöhte laminare Brenngeschwindigkeiten von $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemischen gegenüber $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ -Gemischen in der Erhöhung der Reaktionsrate von Reaktion (R15) durch H_2O als Stoßpartner sehen. *Müller-Dethlefs* und *Schlader* (1976) nehmen in ihren Experimenten höhere laminare Brenngeschwindigkeiten von $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O}$ -Luft-Gemischen auf als aufgrund der physikalischen Eigenschaften von H_2O zu erwarten ist.

Müller-Dethlefs und *Schlader* (1976) stellen eine Verschiebung der Rußbildungsgrenze hin zu fetteren Gemischen fest, wenn H_2O dem Frischgas zugegeben wird. Sie erklären dies mit erhöhten $\text{OH}\cdot$ -Konzentrationen. Rechnungen von *Dreyer* (1976) zeigen, daß Flammen mit H_2O im Frischgas erhöhte Konzentrationen an $\text{OH}\cdot$ aufweisen. Es ist bekannt, daß H_2O die laminare Brenngeschwindigkeit von CO-Flammen durch die Bildung von OH-Radikalen erhöht (*Wire* (1959)). Die Experimente von *Friedmann* und *Cyphers* (1956) ergeben eine leicht beschleunigte CO-Oxidation in $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Flammen.

Der Einfluß von CO_2 auf Verbrennungsprozesse wird von vielen Autoren lediglich auf die physikalischen Eigenschaften von CO_2 zurückgeführt. Jedoch stellt *Herbst* (1965) eine Verminderung der Rußbildung durch CO_2 fest, *Egerton* und *Thabet* (1952) bemerken eine stärkere Reduktion der laminaren Brenngeschwindigkeit als aufgrund der physikalischen Eigenschaften von CO_2 zu erwarten ist.

3 Experimentelle Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeiten

Unter der laminaren Brenngeschwindigkeit wird, wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, die Geschwindigkeit verstanden, mit der sich eine ebene, adiabate Flammenfront relativ zu einem zündfähigen, vollständig vorgemischten Frischgasgemisch bewegt. Sie ist dabei normal zur Flammenfront gerichtet. Die laminare Brenngeschwindigkeit wird üblicherweise auf den thermodynamischen Zustand des Frischgasgemisches bezogen.

Die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeiten der C_3H_8 - CO_2 - O_2 und C_3H_8 - H_2O - O_2 - und der C_3H_8 -Luft-Flammen erfolgt im Rahmen dieser Untersuchungen mit der *Rohrbrenner-Kegelhöhen-Meßmethode* (Ubbelohde und Hofsäß (1913), Liu (1991) u.a.). Diese Methode eignet sich zum einen aufgrund des weiten Stabilitätsbereiches der Rohrflammen sehr gut für die Untersuchung von Gemischen mit stark variierenden Frischgaszusammensetzungen und sehr unterschiedlich schnellen Flammen. Zum anderen ist der erforderliche meßtechnische Aufwand gering. Es ist möglich, in kurzer Zeit umfangreiche Informationen über die interessierenden Gasgemische zu erhalten.

3.1 Die Rohrbrenner-Kegelhöhen-Meßmethode

Wird als Brenner ein Rohr mit einer Mindestlänge entsprechend der Einlaufstrecke l einer laminaren Rohrströmung verwendet, so kann das Geschwindigkeitsprofil des aus dem Brenner austretenden Brenngemisches mit der Gleichung von *Hagen-Poiseulle* für voll ausgebildete laminare Rohrströmungen beschrieben werden. Nach *Hagen-Poiseulle* gilt:

$$u(r) = 2 \bar{u} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (3.1)$$

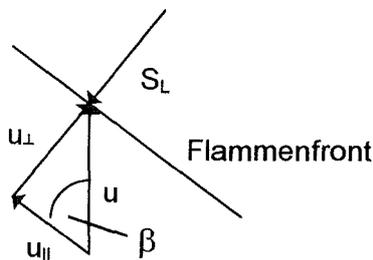
\bar{u} steht hier für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, r für die radiale Koordinate und R für den Rohrradius. Die Einlaufstrecke l einer laminaren Rohrströmung kann nach *Zierep* (1979) mit der folgenden Näherungsgleichung beschrieben werden.

$$l = 0,003 \cdot \text{Re} \cdot D \quad (3.2)$$

D bezeichnet den Rohrdurchmesser und Re die Reynoldszahl. Die Reynoldszahl laminarer Strömungen beträgt maximal 2300, d.h. die Voraussetzung für ein *Hagen-Poiseuille*'sches Strömungsprofil am Brenneraustritt ist die Verwendung eines Rohres mit einer Länge von mindestens 70 D . Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Brennerrohre weisen einen Durchmesser von 7 und 10 mm bei einer Länge von 720 mm auf.

Rohrflammen sind stationäre Kegelflammen. Die Flammen stellen sich so ein, daß an jedem Punkt der Flammenfront ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Geschwindigkeitskomponente der Anströmung senkrecht zur Flammenfront u_{\perp} und der laminaren Brenngeschwindigkeit S_L besteht. Es gilt:

$$|u_{\perp}| = |S_L|$$



Für den Winkel β , der sich zwischen Anströmungsrichtung und Flammenfront einstellt, ergibt sich der einfache Zusammenhang:

$$S_L = u \cdot \sin \beta \quad (3.3)$$

In Abbildung 3.1 ist ein Ausschnitt einer Rohrflamme mit der Flammenkontur s dargestellt, r steht hier für die radiale Koordinate des Brennerrohres und z für die Koordinate in Richtung der Frischgasströmung. Aus dem in Abbildung 3.1 skizzierten Zusammenhang und der Winkelbeziehung (3.3) folgt unter der Voraussetzung einer voll ausgebildeten laminaren Rohrströmung nach einigen Umformungen die Differentialgleichung einer Rohrflamme (3.4).

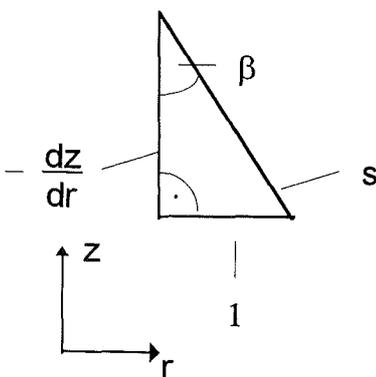


Abbildung 3.1:
Zusammenhänge in einem differentiellen Element einer Rohrflamme

$$\frac{dz}{dr} = \sqrt{\left(\frac{2\bar{u}}{S_L}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]^2 - 1} \quad (3.4)$$

Eine Integration der Beziehung (3.4) zwischen dem Brennerausritt $z = 0$ und der Kegelspitze $z = L$ ergibt für die laminare Brenngeschwindigkeit S_L den folgenden Ausdruck:

$$S_L = \frac{\bar{u}}{\left[1 + \left(3/4 \frac{L}{R}\right)^2\right]^{1/2}} \quad (3.5)$$

3.2 Meßprogramm der Brenngeschwindigkeitsmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden die in Tabelle 3.1 zusammengestellten Messungen von laminaren Brenngeschwindigkeiten über der Synthetischen Luftzahl λ' vorgenommen.

Tabelle 3.1: Programm der laminaren Brenngeschwindigkeitsmessungen

Brennstoff	Diluent	$\frac{O_2}{O_2 + \text{Diluent}}$ [Mol-%]	T_0 [K]	Meßgröße
C_3H_8	Luft		298	S_L
C_3H_8	CO_2	27	298	S_L
C_3H_8	CO_2	30	298	S_L
C_3H_8	CO_2	32	298	S_L
C_3H_8	CO_2	35	298	S_L
C_3H_8	CO_2	37	298	S_L
C_3H_8	CO_2	40	298	S_L
C_3H_8	CO_2	42	298	S_L
C_3H_8	CO_2	45	298	S_L
C_3H_8	Luft		393, 573, 673	S_L
C_3H_8	CO_2	35	393, 573, 673	S_L
C_3H_8	CO_2	37	393, 573, 673	S_L
C_3H_8	CO_2	40	393, 573, 673	S_L
C_3H_8	H_2O	35	393, 573, 673	S_L
C_3H_8	H_2O	37	393, 573, 673	S_L
C_3H_8	H_2O	40	393, 573, 673	S_L

Die Synthetische Luftzahl beschreibt in Analogie zur Luftzahl das Verhältnis von tatsächlich vorhandenem Luftbedarf zum Mindestluftbedarf.

$$\text{"Synthetische Luftzahl" } \lambda' = \frac{\frac{\dot{V}_{SL}}{\dot{V}_{Brst}}}{\frac{\dot{V}_{SL}}{\dot{V}_{Brst}} \Big|_{\text{stöch}}}$$

Der Molenbruch von O₂ im Gemisch aus O₂ und Diluent ergibt sich aus der Zielsetzung dieser Arbeit heraus, die Sauerstoffanreicherung in Gemischen aus CO₂ und O₂ so zu wählen, daß sich für den Brennstoff C₃H₈ Brenngeschwindigkeiten ergeben, die den Geschwindigkeiten der C₃H₈-Luft-Gemische ähnlich sind.

3.3 Versuchsaufbau und -durchführung

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeiten von C₃H₈-CO₂-O₂-Gemischen besteht aus der Gasversorgungseinheit, dem Brenner und einem Kathetometer (Ablesefernrohr) zur optischen Bestimmung der Kegelhöhe der Rohrflammen. H₂O wird zur Bereitstellung von C₃H₈-H₂O-O₂-Gemischen in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten mit einem zweistufigen Dampfsättiger erzeugt.

3.3.1 Gasversorgung

Die Anordnung zur Gasversorgung, Gasdosierung und Volumenstrommessung ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Zur Herstellung der C₃H₈-CO₂-O₂-Gemische werden die Gase C₃H₈, CO₂ und O₂ handelsüblichen Gasflaschen [1] entnommen. Tabelle 3.2 zeigt die verwendeten Ausgangsstoffe mit ihrer Reinheit und Herkunft.

Tabelle 3.2: Übersicht über Reinheit und Hersteller der eingesetzten Gase

Ausgangsstoff	Reinheit [Vol %]	Hersteller
Propan 2.5	99,5	Messer Griesheim
Sauerstoff 4.5	99,995	Messer Griesheim
Kohlendioxid 4.5	99,995	Messer Griesheim
Pressluft, atemrein	-	FZK

Die Entspannung der Gase erfolgt über Feindruckminderer [2]. Die Volumenströme werden über Nadelventile [3] geregelt und mit Schwebekörperdurchflußmessern der Genauigkeitsklasse 1 (Typ DK48 von Krohne) [5] eingestellt. Je Gasart sind zwei Schwebekörperdurchflußmesser für verschiedene Volumenstrombereiche vorhanden, die durch Schließen und Öffnen entsprechender Absperrventile [4] alternativ betrieben werden. Der Betriebsdruck sämtlicher Durchflußmesser beträgt 1300 mbar, die Betriebstemperatur 298 K. Die Druckaufnahme erfolgt mit Absolutdruckaufnehmern (PV 20 von Leybold) [7], die Erfassung der Temperaturen mit Ni-Cr/Ni-Mantelthermoelementen [6].

Die Schwebekörperdurchflußmesser werden mit einem Seifenblasendurchflußmesser ($\varnothing \approx 30$ mm, Meßlänge ≈ 600 mm) bei Betriebsbedingungen über die Durchlaufzeiten von Seifenblasen durch ein definiertes Meßvolumen für verschiedene Kegelstände der Schwebekörperdurchflußmesser geeicht.

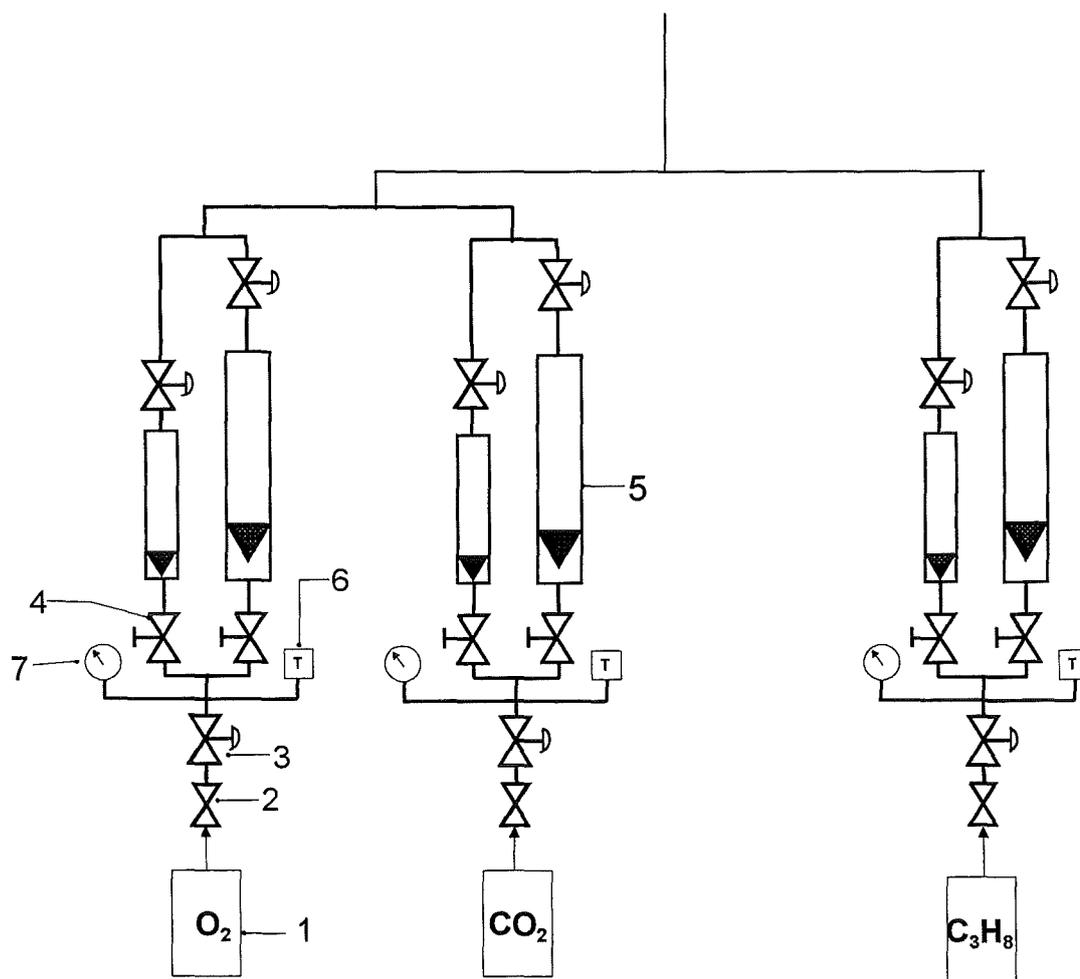


Abbildung 3.2: Gasversorgung, -dosierung und Volumenstrommessung

3.3.2 H₂O-Dampf-Herstellung

Zur Herstellung von H₂O-O₂-Gemischen wird der trockene O₂-Volumenstrom in einem zweistufigen, doppelwandigen Wasserdampfsättiger (Thiel-Böhm (1991)) beladen (siehe Abbildung 3.3).

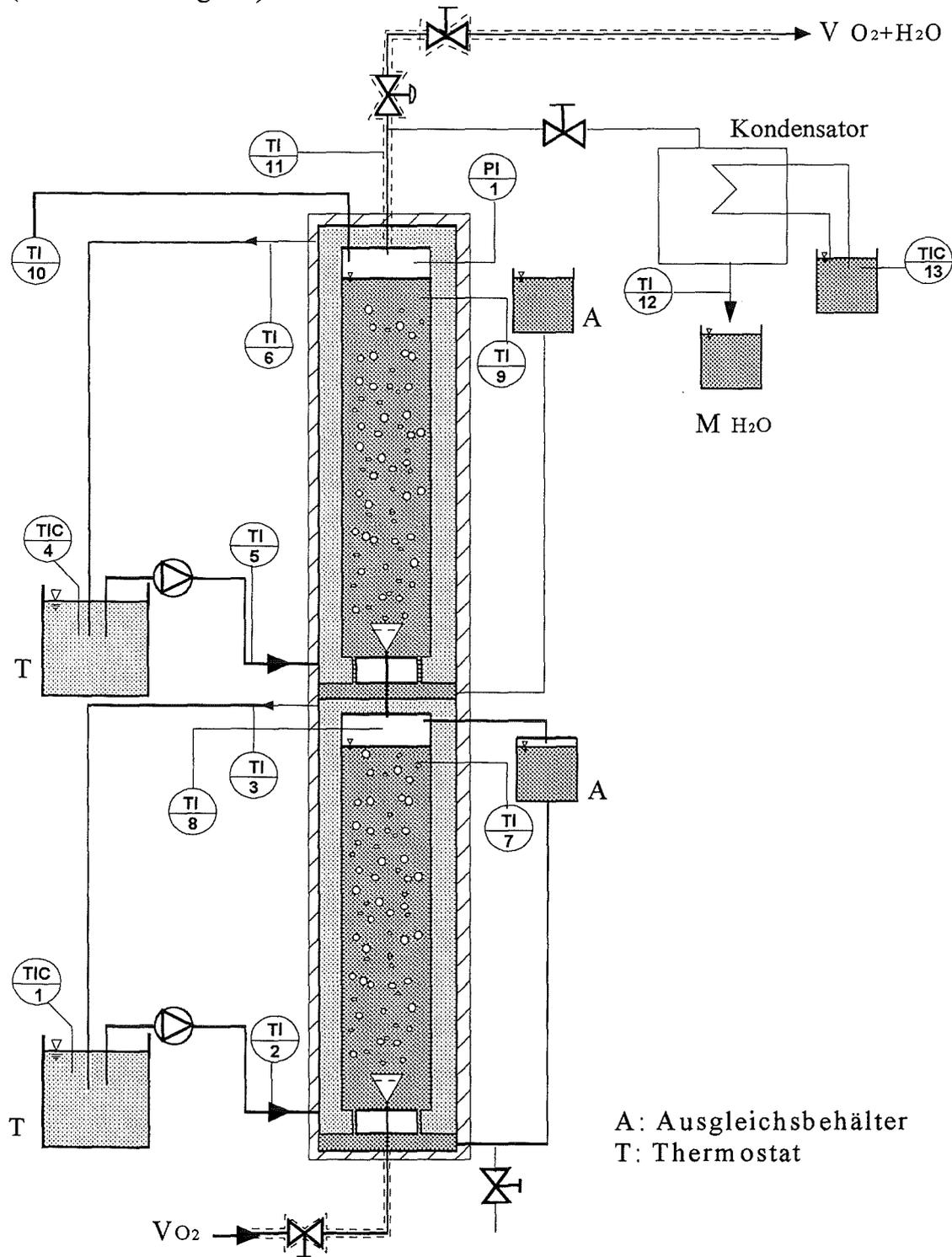


Abbildung 3.3: Prinzipbild des zweistufigen Dampfsättigers

Die Beheizung der beiden Stufen des Dampfsättigers erfolgt separat, indem thermostatisiertes Wasser durch den jeweiligen Mantelraum der Sättigungsstufe gepumpt wird. Zur Erfassung der Temperaturen des in die Mantelräume eintretenden und austretenden Wassers befinden sich Ni-Cr/Ni-Thermoelemente an den Meßstellen [TI 2] und [TI 3] sowie [TI 5] und [TI 6] (siehe Abbildung 3.3).

Der trockene, vorgewärmte Sauerstoffstrom durchströmt eine Sintermetallfritte und durchwandert, in feinste Blasen verteilt, die erste Stufe des Dampfsättigers. Die aufsteigenden Gasblasen werden dabei entsprechend der Temperatur der Wassersäule [TI 7] dieser Stufe mit Wasserdampf beladen und gelangen dann erneut über eine Fritte in die zweite Stufe.

In der ersten Stufe wird eine um etwa 7 K höhere Temperatur am Thermostat [TIC 1] eingestellt als in der zweiten Stufe [TIC 4], so daß der O₂-Strom in die zweite Stufe übersättigt einströmt. In der zweiten Stufe wird die Temperatur eingestellt, die erforderlich ist, um bei dem vorhandenen Druck unter der Voraussetzung eines sich vollständig einstellenden Sättigungsgleichgewichts den O₂-Volumenstrom mit dem gewünschten Wasserdampfmolenbruch zu beladen. Die Gastemperatur in der zweiten Stufe wird mit einem Pt-Widerstandsthermometer [TI 11] erfaßt. Der Druck in der Gasphase der zweiten Sättigungsstufe wird mit einem Differenzdruckaufnehmer [PI 1] aufgenommen und kann mit einem sich an den Sättiger anschließenden Regelventil variiert werden.

Zur Einstellung des Wasserstandes sind die Wassersäulen in den beiden Stufen mit Ausgleichsbehältern verbunden [A].

Die sich an den Sättiger anschließenden Leitungen sowie der Brenner werden auf einer Temperatur von mindestens 423 K gehalten.

Um zu überprüfen, ob der aus dem Sättiger austretende Gasstrom vollständig gesättigt ist, wird der mit Wasserdampf beladene O₂-Volumenstrom durch einen Kondensator geleitet. Die Gastemperatur am Kondensatoraustritt wird mit einem Ni-Cr/Ni-Thermoelement erfaßt [TI 12]. Am Austritt des wassergekühlten Kondensators ergeben sich Gastemperaturen von etwa 8 K. Das kondensierte Wasser tropft über einen definierten Zeitraum in ein Becherglas. Die aufgefangene Wassermasse wird gravimetrisch bestimmt.

3.3.3 Rohrbrenner und optische Höhenmessung

Die verwendeten Brenner bestehen aus nahtlos gezogenem Edelstahlrohr von 720 mm Länge und einem Innendurchmesser von 7 bzw. 10 mm mit scharfkantigem Brenneraustritt. In Abbildung 3.4 ist die Brenneranordnung schematisch dargestellt. Der Brennerkopf ist von einem Kühlmantel [2] umgeben, um einer Aufheizung des Brennerroh-

res durch die Flamme entgegenwirken zu können. Die Temperierung des Kühlwassers erfolgt mit einem Thermostat [3].

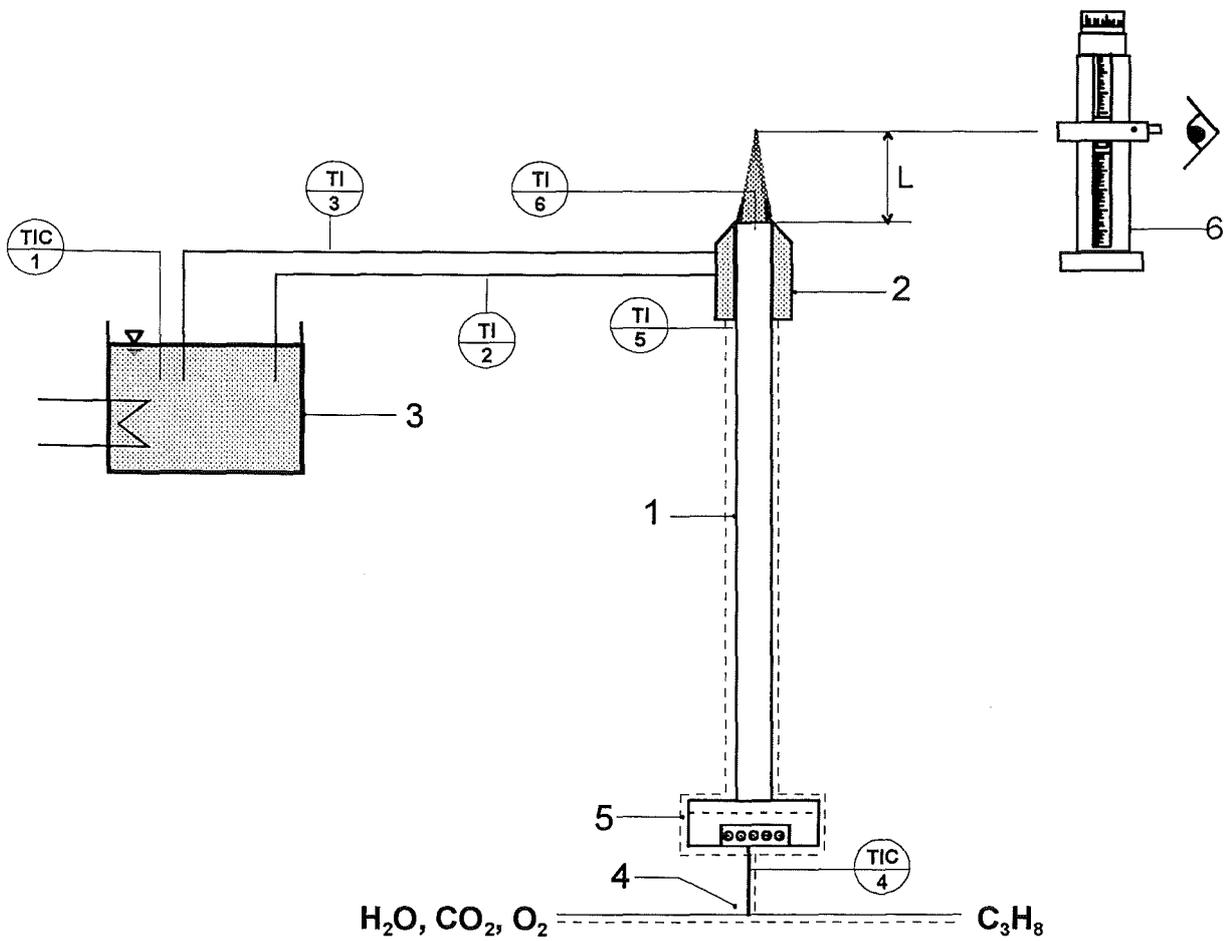


Abbildung 3.4: Rohrbrenner und Kathetometer

Die Gase werden vor dem Eintritt in das Brennerrohr in einem T-Stück [4] gemischt und durch eine poröse Sintermetallscheibe [5] als Flammensperre und Strömungsgleichrichter geleitet.

Um erhöhte Frischgastemperaturen zu erreichen und im Falle der Versuchsreihen mit Wasserdampf ein Auskondensieren zu vermeiden, werden der Brenner und die Gaszuführleitungen mit Heizdraht ($\varnothing 2 \text{ mm}$) umwickelt und mit Hilfe der Heizdrahtwicklungen auf erhöhter Temperatur gehalten. Die Regelung der Heizstärke erfolgt mit Spannungsreglern. Eine Schicht aus Edelstahlfolie dient als Strahlungsschirm, eine weitere Schicht aus Steinwolle isoliert die gesamte Anordnung, um Wärmeverluste an die Umgebung klein zu halten. Das Brennerrohr wird separat beheizt. Um Temperaturgradienten im Gasvolumenstrom durch die heiße Brennerrohrwand zu vermeiden, wird die Beheizung des Brennerrohres so geregelt, daß Wärmeverluste nach außen gerade ausgeglichen werden.

Die Erfassung der Brennerwand- und Gasleitungstemperaturen erfolgt mit Ni-Cr/Ni-Mantelthermoelementen ([TI 5] und [TI 4]).

Die Länge L des Flammenkegels wird mit einem Kathetometer (Spindler und Hoyer) [6] optisch erfaßt. Das Kathetometer besteht aus einem Ablesefernrohr mit Fadenkreuz und ist auf einer Drehspindel angebracht, die in der Höhe verstellbar ist. Eine Millimeterskala mit zusätzlicher Hundertstel-Millimeter-Skala ermöglicht ein exaktes Ablesen der Höhe. Um Paralaxefehler zu minimieren, steht das Brennerrohr im Lot. Das Ablesefernrohr ist horizontal ausgerichtet und in einem Abstand von ca. 2 m zur Brennerrohrachse angebracht.

3.3.4 Versuchsdurchführung

Die Einstellung des Gesamtvolumenstromes erfolgt so, daß sich einerseits eine gut meßbare Flammenlänge von etwa 10 mm ergibt, andererseits die Strömung des Gasgemisches im Rohr laminar bleibt ($Re < 2300$).

Bei der Flammenhöhenmessung wird die Länge vom Brenneraustritt bis zur Mitte der Leuchtzone der Flammenspitze vermessen. Auf diese Weise ist es möglich, die Abweichung auszugleichen, die durch die Fuß- und Spitzenanomalie (*Günther* (1974)) der realen Rohrflamme entsteht.

Vor den Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeiten mit erhöhten Frischgastemperaturen wird die Spitze des 0,5 mm starken Ni-Cr/Ni-Mantelthermoelements [TI 6] von oben etwa 2 mm in das Zentrum des Brennerrohrs eingetaucht, um die Frischgastemperatur am Brenneraustritt zu erfassen. Nachdem die angestrebte Frischgastemperatur erreicht ist, wird das Thermoelement zur Seite geschwenkt und die Flamme gezündet. Nach einigen Messungen wird die Flamme wieder gelöscht, um die Frischgastemperatur zu überprüfen.

Jeweils vor und nach den Messungen erfolgt eine Überprüfung der Dichtigkeit der Anlage.

3.4 Fehlerbetrachtung

Der maximal mögliche Gesamtfehler der laminaren Brenngeschwindigkeitsmessung ergibt sich durch die Fehler bei der Messung der Volumenströme (Genauigkeit der Schwebekörperdurchflußmesser, Ablesefehler) sowie durch Temperatur- und Druckschwankungen, welche wiederum den Volumenstrom beeinflussen. Der mit dem Kon-

densator überprüfte H₂O-Molenbruch im O₂-Volumenstrom zeigt maximale relative Abweichungen von 2 % vom Sollwert. Der relative Gesamtfehler der Volumenstrommessung beträgt maximal 5,5 %.

Durch die optische Ausmessung der Flammenhöhe und die Vereinfachungen bei der Integration von Gleichung (3.4) ergeben sich jeweils maximale relative Abweichungen von 1 %.

Aus Reproduktionsversuchen werden für verschiedene Gesamtvolumenströme an Brennern mit unterschiedlichen Durchmessern maximale relative Abweichungen der gemessenen laminaren Brenngeschwindigkeiten von etwa 3 % erhalten, bei den meisten Messungen liegen die Abweichungen unter 1 %.

Der Fehler bei der Messung der Frischgastemperatur mit einem 0,5 mm starken Ni-Cr/Ni-Thermoelement am Brenneraustritt entsteht im wesentlichen dadurch, daß das Thermoelement für die Brenngeschwindigkeitsmessungen immer wieder zur Seite geschwenkt wird, d.h. der Meßort bei jeder Messung ein anderer ist. Die relativen Abweichungen der Frischgastemperatur vom Sollwert betragen maximal 0,33 %.

Zu den oben genannten Abweichungen kommen diejenigen hinzu, die aus den Unzulänglichkeiten des angewendeten Meßverfahrens resultieren (Fuß- und Spitzenanomalie, *Günther* (1974)). Ein Vergleich der maximalen laminaren Brenngeschwindigkeit von C₃H₈-Luft-Gemischen bei 298 K und 1 bar, wie sie von *Lindow* (1966) nach der *Düsenbrenner-Schlierenbild-Flankenwinkel-Methode* gemessen wurde, zeigt im Vergleich zu der in dieser Arbeit gemessenen eine relative Abweichung von 2,3 %. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine maximale laminare Brenngeschwindigkeit für C₃H₈ in Luft von 48,3 cm/s gemessen, nach *Lindow* beträgt diese 47,2 cm/s.

3.5 Ergebnisse der laminaren Brenngeschwindigkeitsmessungen

In Abbildung 3.5 sind einige Meßwerte der laminaren Brenngeschwindigkeiten von C₃H₈-CO₂-O₂-, C₃H₈-H₂O-O₂- und C₃H₈-Luft-Gemischen über der Synthetischen Luftzahl aufgetragen (zur Definition der Synthetischen Luftzahl siehe Kapitel 3.2).

Die Molenbrüche von CO₂ bzw. H₂O in den Synthetischen Luftgemischen aus CO₂-O₂ bzw. H₂O-O₂ betragen bei den in Abbildung 3.5 dargestellten Meßwerten 60, 63 und 65 Mol-%. Die Frischgastemperatur wird auf 393 K festgelegt. Weitere Meßkurven sind für die Frischgastemperaturen 298 K, 573 K, 673 K im Anhang A.1 aufgeführt. Eine Tabelle im Anhang A.1 zeigt zusätzlich eine Übersicht über die maximalen laminaren Brenngeschwindigkeiten und die laminaren Brenngeschwindigkeiten der stöchiometrischen Gemische bei verschiedenen Ausgangstemperaturen und Zusammensetzungen der Synthetischen Luft für sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Messungen.

Die laminaren Brenngeschwindigkeiten von C_3H_8 in Synthetischer Luft aus CO_2 - O_2 - bzw. H_2O - O_2 -Gemischen zeigen einen typischen Verlauf über der Synthetischen Luftzahl mit einem Maximalwert bei leicht unterstöchiometrischen Gemischen.

Je größer der Molenbruch des Diluenten in der Synthetischen Luft ist und je höher die molare Wärmekapazität des Diluenten, desto steiler fallen die Kurven der laminaren Brenngeschwindigkeiten in magerer werdenden Flammen ab, da sich der zunehmende thermische Ballast stärker auswirkt. In Luftflammen mit einem großen Molenbruch des Diluenten N_2 von 79 Mol-% sinken die laminaren Brenngeschwindigkeiten der mageren Flammen deshalb vergleichsweise schnell ab. Auffällig ist jedoch, daß die laminaren Brenngeschwindigkeiten von mageren C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Gemischen einen flacheren Verlauf über der Synthetischen Luftzahl zeigen als die laminaren Brenngeschwindigkeiten von C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen bei gleicher Sauerstoffanreicherung der Synthetischen Luft, obwohl H_2O im gesamten Temperaturbereich eine geringere molare Wärmekapazität aufweist als CO_2 .

In fetten Flammen wirkt sich eine sinkende Luftzahl um so stärker aus, je höher der Diluentmolenbruch in der Synthetischen Luft und je größer die molare Wärmekapazität des Diluenten ist. Die laminaren Brenngeschwindigkeiten von Gemischen hoher Wärmekapazität und/oder hohem Diluentmolenbruch fallen mit fetter werdenden Gemischen langsamer ab, da die kühlende Wirkung mit sinkender Synthetischer Luftzahl schneller abnimmt. Deshalb sinkt die Flammentemperatur im Vergleich langsamer, und der Verlauf der laminaren Brenngeschwindigkeit über der Luftzahl ist flacher. Die in Abbildung 3.5 dargestellten Meßwerte bestätigen diesen Zusammenhang für die laminaren Brenngeschwindigkeiten von Propan in CO_2 - O_2 im Vergleich zu denen in H_2O - O_2 .

Die Meßwerte zeigen zudem, daß die Flammen der C_3H_8 - H_2O - O_2 -Gemische insgesamt deutlich schneller sind als die der C_3H_8 - CO_2 - O_2 - und der C_3H_8 -Luft-Gemische. Die sehr hohen laminaren Brenngeschwindigkeiten der C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen im Vergleich zu denen der C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flammen bei gleicher Stöchiometrie und gleichem Mischungsverhältnis von Diluent und O_2 in der Synthetischen Luft sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß H_2O einerseits bessere Temperaturtransporteigenschaften besitzt als CO_2 . Andererseits weist H_2O eine geringere molare Wärmekapazität als CO_2 auf (siehe Tabelle 2.2).

Die adiabaten Flammentemperaturen der stöchiometrischen C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen liegen entsprechend höher als die der stöchiometrischen C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flammen. Die Temperaturen der in Abbildung 3.5 dargestellten C_3H_8 - CO_2 - O_2 - und C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen liegen höher als die der stöchiometrischen C_3H_8 -Luft-Flamme, da der Diluentmolenbruch der Synthetischen Luftmischungen kleiner als der von N_2 in Luft ist. Mit dem Software-Paket CHEMKIN (Kee et al. (1989)) ergeben sich für eine Sauerstoffanreicherung von 35 Mol-% in den Synthetischen Luftmischungen die Temperaturen 2517 K (H_2O), 2360 K (CO_2) und 2318 K (Luft) für eine Frischgastemperatur von 393 K und einem Druck von 1 bar.

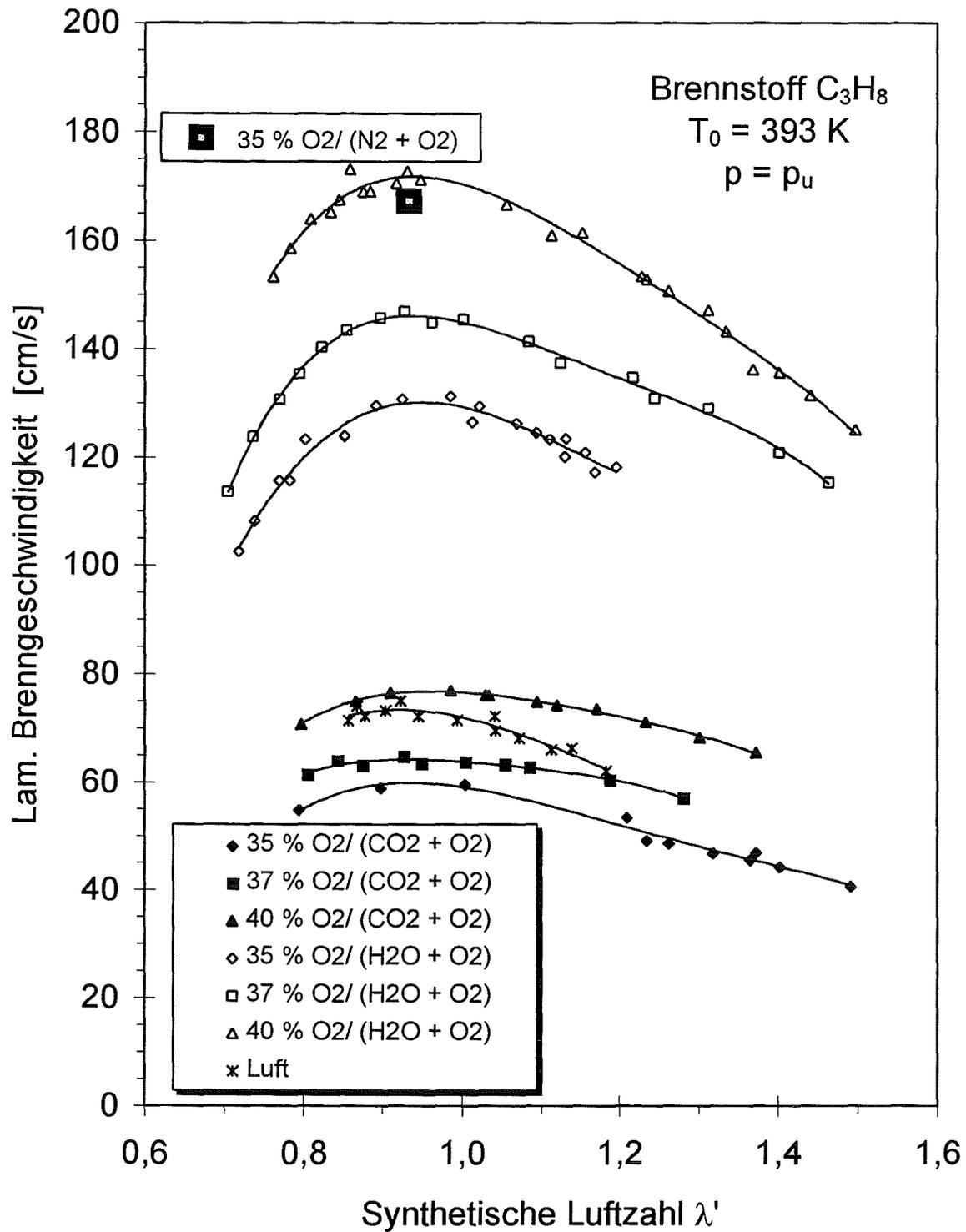


Abbildung. 3.5: Laminare Brenngeschwindigkeiten von C_3H_8 - CO_2 - O_2 -, C_3H_8 - H_2O - O_2 - und C_3H_8 -Luft-Gemischen über der Synthetischen Luftzahl

Nach der thermischen Theorie von *Mallad* und *Le Chatelier* (in *Kuo* (1986)) gilt für die laminare Brenngeschwindigkeit S_L :

$$S_L = \sqrt{\frac{a}{\tau_{\text{chem}}} \cdot \frac{T_{\text{ad}} - T_i}{T_i - T_0}} \quad (3.6)$$

Hier steht T_{ad} für die adiabate Flammentemperatur, T_i für die Zündtemperatur, T_0 für die Frischgastemperatur und τ_{chem} für die chemisch-kinetische Reaktionszeit der Gesamtreaktion.

Unter der Annahme, daß die Zugabe eines Diluenten zu einem $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$ -Gemisch keinen Einfluß auf die chemische Reaktion bei der Verbrennung hat, wird die laminare Brenngeschwindigkeit nach Gleichung (3.6) nur durch die physikalischen Effekte Flammenkühlung und Temperaturleitung beeinflusst.

Werden die laminaren Brenngeschwindigkeiten verschiedener C_3H_8 -Diluent- O_2 -Gemische mit dem Term $\sqrt{a_0/a}$ korrigiert (siehe Kapitel 2.3.1.1 *Koroll und Mulpuru* (1986)), wobei a_0 die Temperaturleitzahl des $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$ -Gemisches im Frischgaszustand und a die Temperaturleitzahl des C_3H_8 -Diluent- O_2 -Gemisches ebenfalls im Frischgaszustand ist, so ergeben sich die in Abbildung 3.6 dargestellten Verläufe der korrigierten laminaren Brenngeschwindigkeit über dem Diluentmolenbruch in der Synthetischen Luft. Eine auf diese Weise korrigierte laminare Brenngeschwindigkeit ist unabhängig von der Temperaturleitzahl des Gemisches. Es ergibt sich genau dann ein linearer Zusammenhang zwischen der korrigierten laminaren Brenngeschwindigkeit und dem Diluentmolenbruch in der Synthetischen Luft, wenn der Diluent die laminare Brenngeschwindigkeit nur über die Temperaturleitzahl und die molare Wärmekapazität der Mischung beeinflusst.

Die stöchiometrische laminare Brenngeschwindigkeit von $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$ bei $T_0 = 298 \text{ K}$ in Abbildung 3.6 wird von *Zabetakis* (1965) übernommen. Der entsprechende Wert bei $T_0 = 393 \text{ K}$ in Abbildung 3.6 wird mit der von *Lindow* (1966) hergeleiteten Beziehung für die Temperaturabhängigkeit laminarer Brenngeschwindigkeiten von Kohlenwasserstoff-Luft-Flammen abgeschätzt, da keine anderen Daten zur Verfügung stehen. Der maximale Molenbruch von N_2 , für welchen noch eine fortschreitende Reaktion von $\text{C}_3\text{H}_8\text{-N}_2\text{-O}_2$ -Flammen bei $T_0 = 298 \text{ K}$ beobachtet werden kann, wird von *Coward und Jones* (1952) übernommen. Entsprechende Maximalwerte für die Komponente CO_2 bei $T_0 = 298 \text{ K}$ und bei $T_0 = 393 \text{ K}$ und für die Komponente H_2O bei $T_0 = 393 \text{ K}$ sind in *Minkwitz* (1997) zu finden.

Eine Auftragung der korrigierten laminaren Brenngeschwindigkeiten über dem Diluentmolenbruch ergibt für N_2 einen quasi linearen Zusammenhang (Abbildung 3.6).

Für den Diluenten CO_2 ergibt sich hingegen bei einer solchen Auftragung ein nichtlinearer Zusammenhang. Die korrigierten laminaren Brenngeschwindigkeiten von $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -Gemischen liegen etwas niedriger als aufgrund des Einflusses der Temperaturleitzahl und der Wärmekapazität von CO_2 zu erwarten wäre. Dies deutet darauf hin, daß CO_2 , das als Produkt der Kohlenwasserstoffverbrennung am Reaktionsmechanismus beteiligt ist, die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion durch seine Wirkung als Stoß- oder Reaktionspartner verzögert.

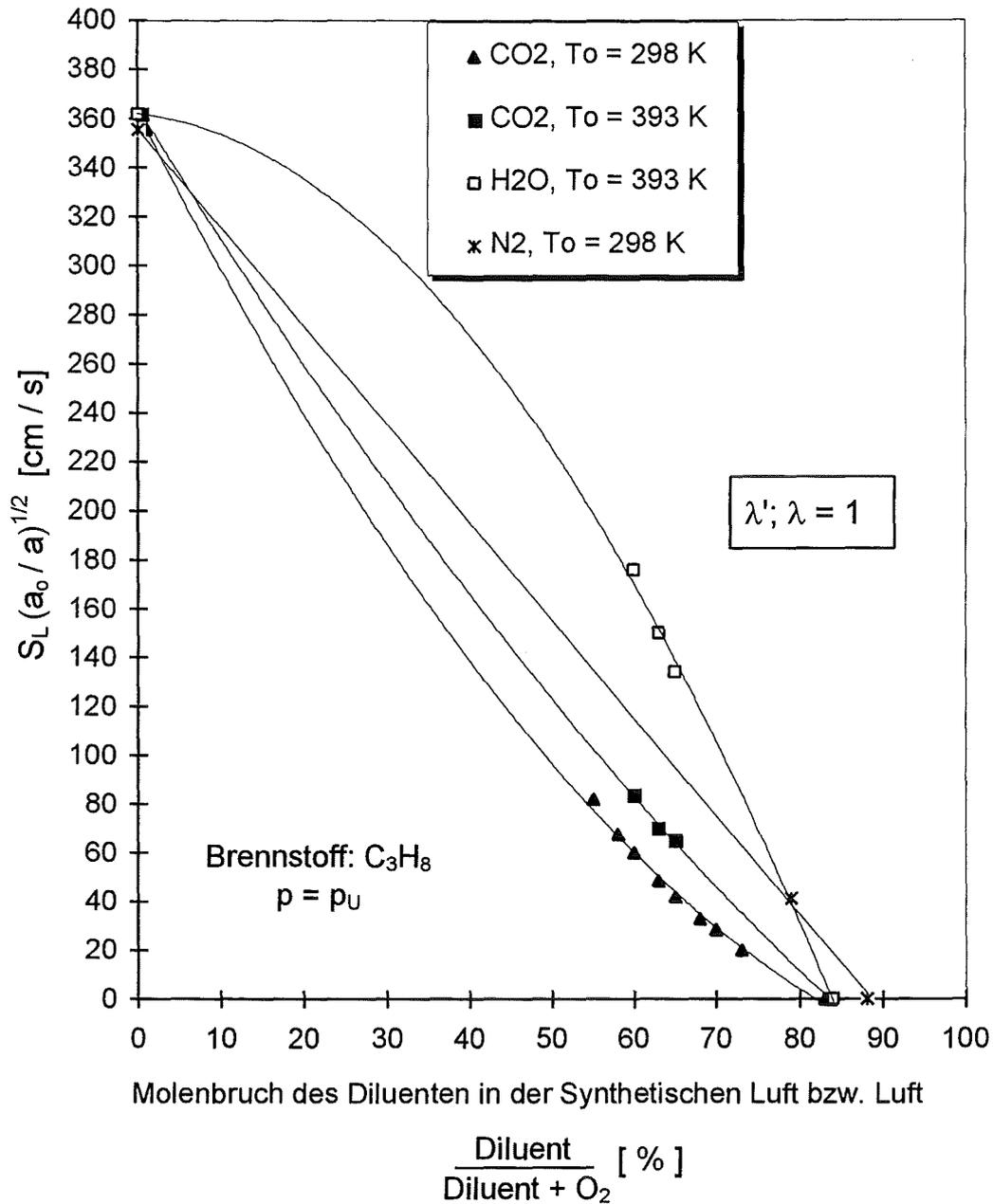


Abbildung 3.6: Korrigierte laminare Brenngeschwindigkeiten stöchiometrischer C₃H₈-O₂-Gemische, verdünnt mit N₂, CO₂ und H₂O

Zudem zeigt Abbildung 3.6 deutlich erhöhte Werte der korrigierten laminaren Brenngeschwindigkeiten von C₃H₈-H₂O-O₂-Gemischen. Der Diluent H₂O bewirkt eine Beschleunigung des Fortschrittsmechanismus der Flamme durch die Teilnahme an der chemischen Reaktion der C₃H₈-Verbrennung.

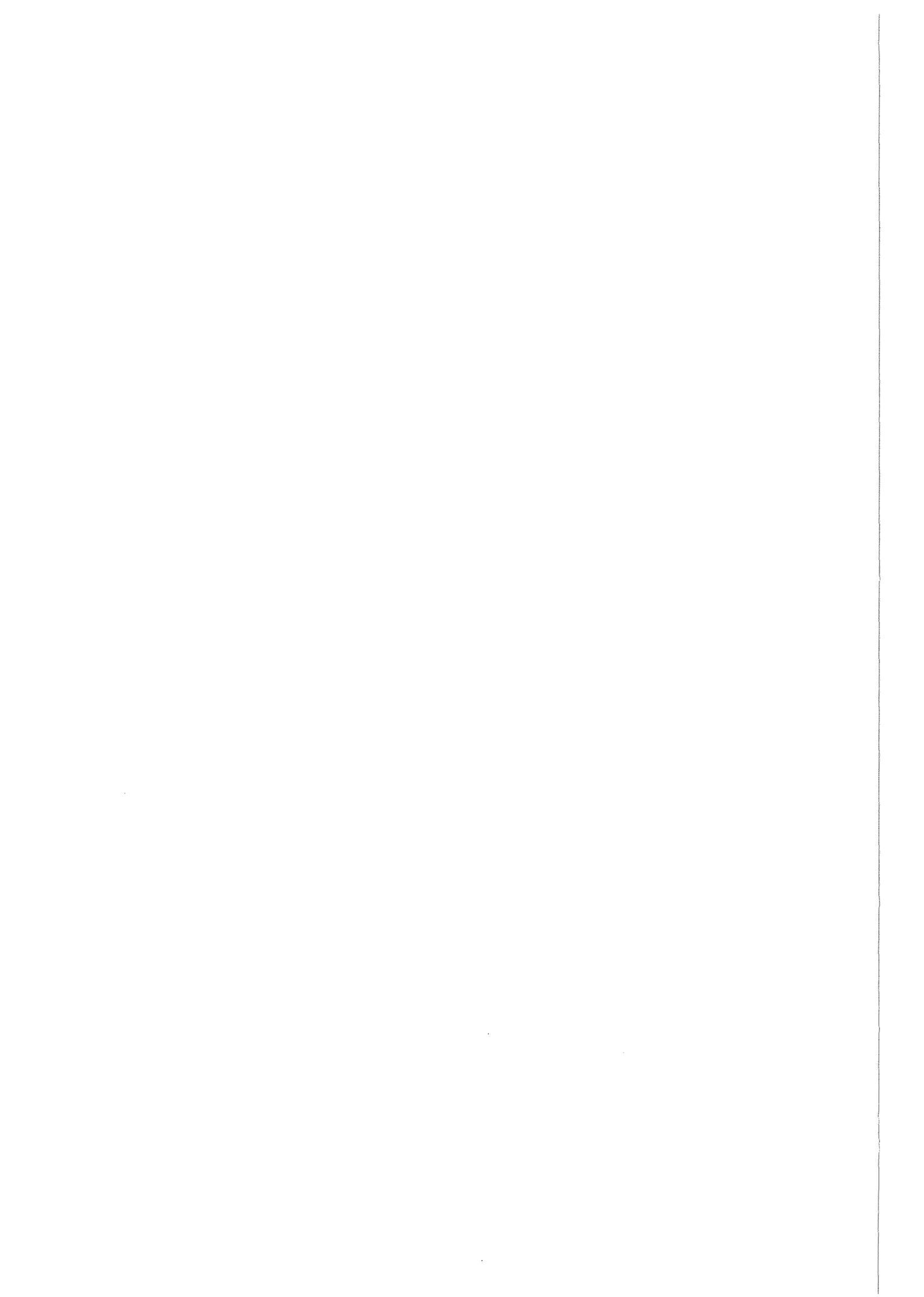
Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß die Darstellung der laminaren Brenngeschwindigkeit nach der thermischen Theorie von *Mallad* und *Le Chatelier* (Gleichung (3.6)) stark vereinfacht ist und u.a. der Einfluß der Diluenten auf die Diffusion unberücksichtigt bleibt.

Es sei hier außerdem angemerkt, daß die laminaren Brenngeschwindigkeiten von $C_3H_8-N_2-O_2$ -Gemischen mit 35 Mol-% O_2 in einer Synthetischen Luft aus N_2 und O_2 höher liegen als die entsprechender $C_3H_8-H_2O-O_2$ - und $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Gemische gleicher Stöchiometrie. Die maximale laminare Brenngeschwindigkeit über der Synthetischen Luftzahl von $C_3H_8-N_2-O_2$ -Gemischen liegt bei 169 cm/s (*Dugger und Graab (1953)*) im Vergleich zu 132 cm/s für Gemische mit H_2O und 59 cm/s für Gemische mit CO_2 (siehe Abbildung 3.5), jeweils bei einer Sauerstoffanreicherung von 35 Mol-%.

Werden die Meßwerte der maximalen laminaren Brenngeschwindigkeiten der $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen mit 35 Mol-% Sauerstoffanreicherung bei verschiedenen Ausgangstemperaturen T_0 in einem Diagramm aufgetragen, so ergibt sich nicht die von Kohlenwasserstoff-Luft-Flammen bekannte T_0^2 -Abhängigkeit (*Lindow (1966)*). Eine T_0^2 -Abhängigkeit gilt nur für Verbrennung in Luft, da Wärmekapazität und Molenbruch der Diluenten ausschlaggebend sind. Die laminaren Brenngeschwindigkeiten der Gemische mit 65 Mol-% CO_2 steigen langsamer mit der Ausgangstemperatur an als es dem T_0^2 -Gesetz entspricht, die Geschwindigkeiten von Gemischen mit 65 Mol-% H_2O etwas schneller. Die sich ergebenden Gesetze sind im Anhang A.2 aufgeführt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die laminaren Brenngeschwindigkeiten der Gemische mit H_2O deutlich höher als die der Gemische mit CO_2 bei gleichen Mischungsverhältnissen in der Synthetischen Luft und gleicher Stöchiometrie liegen. Während die $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen schneller sind als aufgrund von physikalischen Betrachtungen zu erwarten ist, ergeben sich für die $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen aus den Experimenten Geschwindigkeiten, die unterhalb der Erwartungen liegen.

Die Meßergebnisse führen insgesamt zu der Annahme, daß die chemische Reaktion von C_3H_8 durch den Diluenten H_2O beschleunigt wird, und dies besonders in stöchiometrischen Gemischen. CO_2 hingegen hemmt die chemische Reaktion. In mageren Gemischen fallen die laminaren Brenngeschwindigkeiten von $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen im Vergleich zu denen der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen schneller ab, der beschleunigende Einfluß von H_2O auf die Gesamtreaktion wirkt sich hier nicht so stark aus.



4 Experimentelle Untersuchungen in der Reaktionszone laminarer Flachflammen

Bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen der Hochtemperaturverbrennung ist es sinnvoll, zunächst Flammenstrukturen, d.h. Molenbruch- und Temperaturprofile der laminaren Flammenfronten der interessierenden Gemische, experimentell zu erfassen. Als Versuchsanlage wird hier ein Flachflammen-Brenner mit perforierter Matrix eingesetzt. Sämtliche Zustandsgrößen, wie Temperatur, Geschwindigkeit, Dichte, Druck, und Gemischzusammensetzung, sind lediglich eine Funktion der axialen Ortskoordinate. Da sich die Dicken laminarer Reaktionszonen von atmosphärischen Kohlenwasserstoffflammen im Bereich von einigen Zehntel Millimetern bewegen, werden die Untersuchungen im Unterdruck ausgeführt, um die Reaktionszonen aufzuweiten und damit bessere örtliche Auflösung zu erzielen. Die Absenkung des Brennkammerdruckes bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß sich Verschiebungen im Reaktionsmechanismus ergeben (siehe Kapitel 2.2), die bei der Übertragung der im Unterdruck gewonnenen Erkenntnisse auf Umgebungsbedingungen nicht außer Acht gelassen werden dürfen.

Die Stabilisierung der zu untersuchenden Flammen erfolgt durch Wärmeabfuhr an den Brenner. Dabei stabilisieren sich Flammen, die langsamer angeströmt werden, als es ihrer adiabaten laminaren Brenngeschwindigkeit entspricht, durch den sogenannten Brennerstabilisierungsmechanismus in einem definierten Abstand von der Matrix wie folgt: Je schneller eine Flamme brennt, desto dichter sitzt sie auf der Brennermatrix auf und um so mehr Wärme gibt sie an die Matrix ab. Dadurch sinkt wiederum die laminare Brenngeschwindigkeit und die Flamme entfernt sich vom Brenner.

Bei vergleichenden Betrachtungen verschiedener brennerstabilisierter Flammen muß berücksichtigt werden, daß sich u.a. aufgrund der unterschiedlich hohen Wärmeabfuhr an den Brenner bei verschiedenen Frischgasgemischen verschiedene Energiebilanzen ergeben. Die Einstellung von Flammen mit gleichem Verhältnis von abgeführter zu zugeführter Enthalpie ist aus diesem Grund sehr aufwendig, deshalb wird in dieser Arbeit davon abgesehen. Die Einstellung der Versuchsparameter erfolgt so, daß sich die Flammen möglichst nahe der Abhebegrenze stabilisieren, d.h. den adiabaten Flammen möglichst nahe kommen.

Es werden axiale Temperatur- und Molenbruchprofile über Flachflammen von C₃H₈-Luft-Mischungen (21 Mol-% O₂ in der Luft) und C₃H₈-Synthetische Luft-Mischungen mit 35 Mol-% und 40 Mol-% O₂ in der Synthetischen Luft aufgenommen.

Meßreihen mit gleicher Zusammensetzung der Synthetischen Luft bei unterschiedlichen Synthetischen Luftzahlen $\lambda' = 0,85$; $\lambda' = 1,0$ und $\lambda' = 1,2$ geben Auskunft über den Einfluß der Diluenten H₂O und CO₂ auf den Verbrennungsvorgang in Abhängigkeit von der Stöchiometrie.

Es werden zunächst Meßreihen mit Frischgastemperaturen am Brenneraustritt von T₀ = 298 K durchgeführt. Dies ist für den Diluent H₂O nicht möglich, deshalb sind zusätzliche Messungen bei T₀ = 393 K erforderlich.

Sämtliche Messungen erfolgen bei einem konstantem Normvolumenstrom von 229 l_N/h (Normbedingungen: T_N = 273 K, p_N = 1 bar). Der Brennkammerdruck beträgt stets 0,03 bar. Damit ergibt sich am Brenneraustritt eine Frischgasgeschwindigkeit von 46 cm/s bzw. 61,5 cm/s bei T₀ = 298 K bzw. T₀ = 393 K. Einen Überblick über das Meßprogramm gibt Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Meßprogramm der Molenbruch- und Temperaturprofilmessungen

T ₀	Komponenten	λ (λ')	$\frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{Diluent}}$
298 K	C ₃ H ₈ -Luft	1,0	21 Mol-%
298 K	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,85	35 Mol-%
298 K	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	1,0	35 Mol-%
298 K	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	1,2	35 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -Luft	0,85	21 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -Luft	1,0	21 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -Luft	1,2	21 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,85	35 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	1,0	35 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	1,2	35 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,85	35 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	1,0	35 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	1,2	35 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	1,0	40 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	1,0	40 Mol-%
393 K	C ₃ H ₈ -H ₂ O-CO ₂ -O ₂	1,0	35 Mol-%

4.1 Meßmethoden

Die Temperaturprofile der Flammen werden einerseits mit blanken, andererseits mit quarzglasummantelten Pt-Pt/Rh-10%-Thermoelementen aufgenommen. Die Vorgehensweise zur Ermittlung der Flammentemperaturen aus den beiden aufgenommenen Thermoelementtemperaturen am Meßort ist in Abschnitt 4.1.1 dargestellt.

Die Aufnahme der Molenbruchprofile erfolgt über Probennahme mit einer Mikroquarzglassonde und anschließender quantitativer massenspektrometrischer Analyse. Das verwendete Verfahren zur quantitativen Auswertung von Kohlenwasserstoff-Gasgemischen wird in Kapitel 4.1.2 beschrieben.

4.1.1 Die Ermittlung der Gastemperatur aus der Temperatur des Thermoelementes

Die Energiebilanz für ein blankes Thermoelement kann in einer partikelfreien Flamme in guter Näherung wie folgt formuliert werden:

$$\alpha_{\text{konv, Th}} (T_{\text{G}} - T_{\text{Th}}) - \sigma \varepsilon_{\text{Th}} (T_{\text{Th}}^4 - T_{\text{W}}^4) + \dot{q}_{\text{kat}} = 0 \quad (4.1)$$

α_{konv} bedeutet hierin die konvektive Wärmeübergangszahl von der Gasphase an die Oberfläche des Thermoelementes, T_{G} die interessierende Gastemperatur am Meßort, T_{Th} die Thermoelementtemperatur, ε_{Th} die Emissivität des Thermoelementes, T_{W} die Wandtemperatur der Brennkammer und \dot{q}_{kat} die Wärmefreisetzung an der Thermoelementoberfläche durch katalytische Effekte.

In Gleichung (4.1) werden die Wärmeleitung entlang der Thermodrähte und der Strahlungsaustausch mit dem Gaskörper nicht mit in Betracht gezogen. Die Wärmeleitung entlang der Thermodrähte kann vernachlässigbar klein gehalten werden, indem das Thermoelement so gestaltet wird, daß die Thermoschenkel etwa 20 mm entlang einer Isothermen der Flamme verlaufen (*Kremer und Rußmann (1970)*). Der Strahlungsaustausch der Gaskomponenten mit dem Thermoelement und den Wänden ist aufgrund der geringen Schichtdicke des Gaskörpers in der Vorheizzone und der Reaktionszone ebenfalls von untergeordneter Bedeutung ($\varepsilon_{\text{g}} \approx 0$).

In Gemischen, die sich nicht im chemischen Gleichgewicht befinden, kann das Platin des Pt-Pt/Rh-10%-Thermoelementes als Katalysator wirksam werden. Insbesondere an Orten mit einer hohen Konzentration freier Radikale, wie dies in der Reaktionszone von Flammen der Fall ist, ist die katalytische Aktivität von Platin sehr hoch. Es finden exotherme Radikalenrekombinationsreaktionen an der Thermoelementoberfläche statt.

Zudem ist die Chemisorption von Sauerstoffatomen an Platin sehr ausgeprägt (*Laidler* (1965)). In der Vorwärmzone und in der Reaktionszone finden exotherme Oxidationsreaktionen mit adsorbierten Sauerstoffatomen statt.

Da die quantitative Bestimmung des Terms \dot{q}_{kat} sehr schwierig ist, wird in der Literatur vielfach vorgeschlagen, die katalytische Aktivität der Thermoelemente durch Aufdampfen oder Aufspütern verschiedener Substanzen herabzusetzen, wenn Flammentemperaturen in Reaktions- und Vorheizzone zu bestimmen sind. Es werden Überzüge aus $\text{BeO-Y}_2\text{O}_3$ (*Kent* (1970)), aus Al_2O_3 (*Kremer und Rußmann* (1970)), aus Quarz (*Kaskan* (1957)) und aus Keramikmischungen mit bis zu 8 verschiedenen Komponenten (*Fristrom und Westenberg* (1965)) vorgeschlagen. Aufgesputterte oder aufgedampfte Überzüge sind jedoch aufgrund ihrer geringen Schichtdicke sehr empfindlich und weisen Haltbarkeiten von nur wenigen Stunden auf. *Bonne, Grewer und Wagner* (1960) empfehlen deshalb die Thermodrähte in Quarzglas kapillarröhrchen einzuziehen.

In dieser Arbeit werden quarzglasummantelte Thermoelemente zur Bestimmung der Temperaturprofile über die Reaktionszone eingesetzt. Die Bilanz um ein ummanteltes Thermoelement lautet:

$$\alpha_{\text{konv,Q}} (T_{\text{G}} - T_{\text{Th+Q}}) = \alpha_{\text{rad,Th+Q}} (T_{\text{Th+Q}} - T_{\text{W}}), \quad (4.2)$$

mit:
$$\alpha_{\text{rad,Th+Q}} = C_{\text{Th+Q,W}} \left(\frac{T_{\text{Th+Q}}^4 - T_{\text{W}}^4}{T_{\text{Th+Q}} - T_{\text{W}}} \right), \quad C_{\text{Th+Q,W}} = f(\varepsilon_{\text{Th}}, \varepsilon_{\text{Q}}, \sigma)$$

Hierin bezeichnet $\alpha_{\text{konv,Q}}$ die konvektive Wärmeübergangszahl von der Gasphase an die Quarzkapillare, $\alpha_{\text{rad,Th+Q}}$ die Strahlungswärmeübergangszahl von Element und Quarzkapillare an die kalten Brennkammerwände und $T_{\text{Th+Q}}$ die Thermoelementtemperatur, die mit einem quarzummantelten Thermoelement gemessen wird. $C_{\text{Th+Q,W}}$ ist der kombinierte Strahlungskoeffizient des quarzglasummantelten Elements und der Brennkammerwände.

Um die Temperatur des Gases am Meßort aus der Temperatur des ummantelten Thermoelementes bestimmen zu können, ist es notwendig, Gleichung (4.2) zu lösen, d.h. $\alpha_{\text{konv,Q}}$ und $\alpha_{\text{rad,Th+Q}}$ zu bestimmen. Die Ermittlung von $\alpha_{\text{rad,Th+Q}}$ ist aufgrund der unbekanntem Emissivität von ummantelten Elementen mit Schwierigkeiten verbunden. *Bonne, Grewer und Wagner* (1960) schlagen eine Methode vor, diese Schwierigkeit zu umgehen (siehe Anhang B.2.1). Jedoch ist die von den Autoren dargestellte Vorgehensweise aufwendig und führt zu fehlerbehafteten Temperaturen.

Zur Bestimmung der Strahlungswärmeübergangszahlen $\alpha_{\text{rad,Th+Q}}$ werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst Messungen mit einem blanken Thermoelement in den Abgaszonen sämtlicher Flammen im Bereich von 25 - 70 mm stromab der Leuchtzone durchgeführt. Es wird dabei angenommen, daß an den Meßorten chemisches Gleich-

gewicht erreicht ist und damit katalytische Effekte vernachlässigbar sind. Die Bilanz um ein blankes Thermoelement in der Abgaszone lautet dann:

$$\alpha_{\text{konv, Th}} (T_{\text{G}} - T_{\text{Th}}) = \varepsilon_{\text{Th}} \sigma (T_{\text{Th}}^4 - T_{\text{W}}^4) . \quad (4.3)$$

Die Emissivität ε_{Th} von blanken Pt-Pt/Rh-Thermoelementen wird der Emissivität von Platin gleichgesetzt und Tabellenwerken entnommen, $\alpha_{\text{konv, Th}}$ kann aus Wärmeübertragungsrechnungen bestimmt werden (siehe Anhang B.2.2) .

Mit der Bilanz (4.3) werden aus den Temperaturen des blanken Thermoelements die Gastemperaturen in der Abgaszone berechnet. Durch Einsetzen der Gastemperatur in Gleichung (4.2) ergibt sich $\alpha_{\text{rad, Th+Q}}$ als Funktion der Gastemperatur und des Gasgemisches. $\alpha_{\text{konv, Q}}$ wird zur Lösung von Gleichung (4.2) aus Wärmeübertragungsrechnungen bestimmt (Anhang B.2.2). Die mathematischen Formulierungen der Zusammenhänge zwischen $\alpha_{\text{rad, Th+Q}}$ und der Gastemperatur sind für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen im Anhang B.2.3 aufgeführt. Sie werden nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates bestimmt.

Mit den gefundenen Ausdrücken $\alpha_{\text{rad, Th+Q}}(T_{\text{G}})$ lassen sich aus den Thermoelementtemperaturen, die mit dem ummantelten Element aufgenommenen werden, die Gastemperaturen nach Gleichung (4.2) in den Reaktions- und Vorheizzonen der Flammen bestimmen.

4.1.2 Quantitative Analyse mit dem Quadrupol-Massenspektrometer

Um eine massenspektrometrische Analyse durchführen zu können, muß die Probe zunächst einer im Hochvakuum befindlichen Ionenquelle zugeführt werden.

In der Ionenquelle werden die neutralen Moleküle durch Elektronenstoß teilweise ionisiert. Die hierzu notwendigen Elektronen werden aus einem beheizten Filament emittiert und auf 70 eV beschleunigt.

Im Quadrupol-Massenfilter werden die entstandenen Ionen in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld mit einer überlagerten Gleichspannung nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt.

Die getrennten Ionen passieren den Massenfilter und gelangen in den Detektor, wo sie auf einen Kollektor treffen und ihre Ladung abgeben. Der daraus resultierende elektrische Strom wird mit einem Strom-Spannungswandler in ein dem Ionenstrom proportionales Signal umgewandelt.

Es entsteht ein Massenspektrum aus einfach oder mehrfach geladenen Element- oder Molekülionen und den jeweiligen Isotopenpeaks. Durch den Beschuß mit Elektronen

können durch Fragmentierung der Molekülonen zusätzlich Ionenbruchstücke vorhanden sein.

Unter der Annahme der Additivität der Ionenströme verschiedener Molekül- und Fragmentationenströme bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis (MZL) können die Molenbrüche der einzelnen Komponenten aus dem Massenspektrum einer Probe ermittelt werden. Es gilt für den Gesamtionenstrom I_j beim Masse-zu-Ladungsverhältnis j :

$$I_j = \sum_{i=1}^S e_{i,j} \cdot x_i \quad \text{mit} \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^S n_i}$$

$e_{i,j}$ bezeichnet die Empfindlichkeit (Peakhöhe) der Komponente i bei dem Masse-zu-Ladungsverhältnis j , und x_i sind die interessierenden Molenbrüche der Komponenten i in der analysierten Probe. Der Molenbruch x_i bezeichnet den Anteil der Stoffmenge n_i an der Gesamtstoffmenge n . Zur quantitativen Analyse von S Komponenten ist die Formulierung von mindestens $m = S$ Gleichungen bei m Masse-zu-Ladungsverhältnissen notwendig. Es entsteht ein lineares Gleichungssystem der folgenden Form:

$$\begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1S} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{2S} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e_{m1} & e_{m2} & \dots & e_{mS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_m \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Die Kenntnis der Empfindlichkeitsmatrix, d.h. die Kenntnis sämtlicher Empfindlichkeiten der beteiligten Komponenten S bei mindestens $m = S$ Masse-zu-Ladungsverhältnissen, ist dabei Voraussetzung für die Lösung des Systems. Zur Bestimmung der Empfindlichkeiten sind Eichmessungen notwendig.

4.2 Versuchsaufbau

Die Anordnung zur Gasversorgung und -dosierung bleibt beim Unterdruckprüfstand gegenüber dem Versuchsstand, an welchem die laminaren Brenngeschwindigkeiten ermittelt werden, unverändert (siehe Kapitel 3.3.1). Die Gase CO_2 , O_2 und C_3H_8 durchströmen die Schwebekörperdurchflußmesser bei 298 K und 1300 mbar und werden im Unterdruck in einem T-Stück gemischt, bevor sie dem Brenner zugeführt werden. Für die Messungen mit H_2O wird der O_2 -Volumenstrom bei nahe atmosphärischen Bedingungen mit H_2O beladen (siehe Kapitel 3.3.2).

Das Abgas wird von einer zweistufigen Drehschiebervakuumpumpe (Alcatel Typ 2063) ([2] in Abbildung 4.2) kontinuierlich abgesaugt, so daß sich ein konstanter Absolutdruck von 0,03 bar in der Brennkammer einstellt. Der Brennkammerdruck wird mit einem Meßumformer (Fisher-Rosemount, Serie 1151 AP4) ([PI 1] in Abbildung

4.2) erfaßt. Die Druckeinstellung erfolgt über ein Dosierventil in der Absaugleitung ([3] in Abbildung 4.2), d.h. über die Einstellung einer definierten Leckrate.

4.2.1 Aufbau des Matrixbrenners und der Unterdruckbrennkammer

Die Konstruktion von Brenner und Brennkammer wird weitestgehend von *Weyrauch* (1986) übernommen (siehe Abbildung 4.1).

Als Brennerplatte (1) wird eine aus Messing gefertigte Lochplatte mit einem Durchmesser von 800 mm und einer Dicke von 5 mm eingesetzt. Die insgesamt etwa 800 Bohrungen von 1 mm Durchmesser sind in einem Abstand von 2,5 mm angeordnet.

Die Frischgasströmung tritt durch den Frischgaseinlaß (6) in den beheizbaren Brenner ein und wird durch ein Sieb und eine Glaskugelschüttung (3), bzw. bei den Versuchen mit H₂O durch eine Sintermetallplatte, gleichmäßig, bevor sie durch die Brennermatrix ausströmt.

Die Flamme wird über Funkenentladung zwischen zwei Elektroden gezündet. Die hierfür notwendige Spannung liefert ein Zündtransformator mit 2 x 5 kV, 23 mA (May & Christ, Typ 2A 23 100 E).

Die Stabilisierung der Flammen erfolgt durch Wärmeabfuhr an den Brenner (siehe S. 37). Um den von der Flamme abgegebenen Enthalpiestrom abführen zu können, befindet sich zwischen Brennersitz (2) und Brennerplatte ein Kühlwasserkanal in Form eines Ringspaltes.

Der Brenner kann mit einer Drehspindel (8) vertikal in der Brennkammer relativ zu einer feststehenden Sonde bewegt werden. Zur genauen Bestimmung der Brennerhöhe ist zusätzlich zu einer vertikalen Meßskala (9) eine Rundskala mit 0,025-Millimeter-Teilung angebracht. Die Durchführung des Brennerschafts (4) durch den Brennkammerboden (10) ist mit einem O-Ring gedichtet.

Die Brennkammer hat einen Innendurchmesser von 260 mm und eine Höhe von 230 mm. Sie ist mit einem Sichtflansch versehen, der eine mit einem O-Ring gedichtete Tempax-Glasscheibe (Ø 145 mm, d = 6 mm) hält, sowie mit drei Flanschen (15) mit O-Ring gedichteten Quarzglascheiben (Ø 45, d = 5 mm) zur Ermöglichung von optischen Messungen. An zwei weiteren Flanschen werden die Zündelektroden eingebracht und der Druckaufnehmer angebracht.

Der Brennkammerdeckel ist wassergekühlt (12). Er enthält eine zentrische und eine exzentrische Sondendurchführung.

Das Abgas wird über einen Ringkanal (11) abgesaugt, welcher auf der Innenseite mit gleichförmig über den Umfang verteilten Bohrungen (Ø 5 mm) versehen ist.

Zur Messung von axialen Molenbruch- und Temperaturprofilen kann eine Probenentnahmesonde (13) oder eine Thermoelementsonde im Zentrum des Brennkammerdeckels durchgeföhrt werden. Zusätzlich ist zur Bestimmung von radialen Temperaturprofilen das Einbringen einer exzentrischen Thermoelementsonde durch den Brennkammerdeckel (14) möglich.

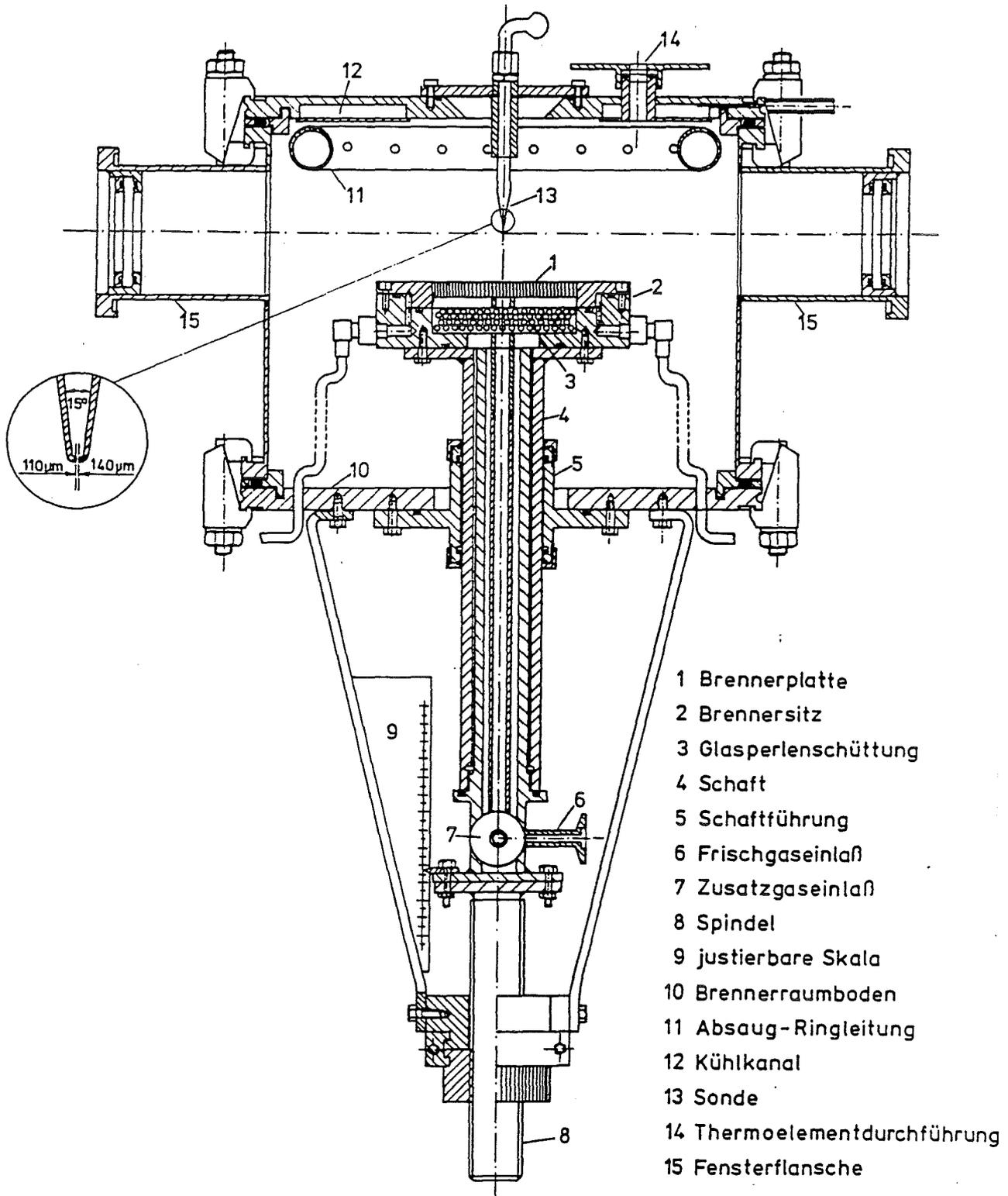


Abbildung 4.1: Brenner und Brennkammer

4.2.2 Aufbau der Thermoelementsonde

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Thermodrähte haben einen Drahtdurchmesser von 100 μm . Sie werden mit Hilfe eines Laserstrahls stumpfgeschweißt, so daß der Durchmesser der Thermoperle maximal 120 μm beträgt.

Das Thermopaar der zentrischen quarzglasummantelten Thermoelementsonde wird zunächst in ein Quarzkapillarröhrchen ($d_a = 0,3 \text{ mm}$) eingezogen. In einer Flamme wird das Thermoelement in Dreiecksform gebracht, so daß die Thermodrähte von der Perle aus jeweils 10 mm parallel zur Brennermatrix verlaufen. Beide Drähte werden dann in ein Keramikröhrchen eingeschoben, welches auf der kalten Seite mit einem Edelstahlröhrchen mit Epoxidharzkleber eingeklebt wird. Das Edelstahlröhrchen wird mit einer Verschraubung in dem Thermoelementhalter fixiert und mit einem O-Ring gedichtet. In Anhang B.1 ist die ummantelte Thermoelementsonde schematisch dargestellt.

Mit einem weiteren Thermopaar wird eine zweite Sonde hergestellt, in welcher die blanken Thermodrähte auf die gleiche Weise angeordnet und fixiert sind wie bei der Sonde mit dem quarzglasummantelten Element.

4.2.3 Versuchsaufbau zur Probennahme und MS-Analyse

Eine Vielzahl von Autoren, die Erfahrung mit der Probennahme in Laborflammen gesammelt haben, kommen zu dem Ergebnis, daß Quarzglasmikrosonden zur Aufnahme von Molenbruchprofilen stabiler Spezies die am besten geeigneten Instrumente sind (*Homann, Wagner, Biordi, Lazzara, Papp, Smith, Fristrom in Weyrauch (1986)*). Eine Quarzglasmikrosonde stört aufgrund ihrer geringen Abmessungen die Flamme weit weniger als eine Molekularstrahlsonde.

Der Nachteil der kleinen Abmessungen einer Mikrosonde sind die stärkeren katalytischen Effekte der Sondenwände. Dieser Nachteil kann jedoch als gering angesehen werden, wenn von der Analyse instabiler Spezies abgesehen wird. Auf eine Verwendung wassergekühlter Sonden wird bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen verzichtet, da sie zum einen das Strömungsprofil der Flamme durch ihre vergleichsweise großen Abmessungen stärker stören, zum anderen eine stärkere Absenkung der Flammentemperaturen bewirken. Das Kühlen beim Absaugen mit Strömungsgeschwindigkeit reicht zudem nicht aus, um schnelle Reaktionen zu quenchen (*Fristrom und Westenberg (1965)*).

Durch den kleinen Eintrittsquerschnitt und damit hohen Druckverlust der Mikrosonden sowie der Düsenkontur der Mikrosondenspitze ("small sonic orifice") wird ein "Einfrieren" der Probe und damit das Quenchen der Reaktionen bewirkt (*Fristrom und Westenberg (1965)*). Das Verhältnis vom Brennkammerdruck zum Druck nach der Sondenöffnung beträgt in den Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ca.

30. Dies ist nach *Fristrom* und *Westenberg* (1965) ausreichend, um repräsentative Proben zu erhalten.

Die Spitze der Quarzglasmikrosonde wird nach dem Verfahren von *Fristrom* und *Westenberg* (1965) aus einem Quarzglasrohr ($6 \times 1\text{mm}$) ausgezogen. Sie hat einen Durchmesser von ca. $150 \mu\text{m}$ und eine Spitze mit einem Winkel von ca. 15° .

Der Versuchsaufbau zur Probennahme an verschiedenen Orten der Unterdruckflammen mit anschließender massenspektrometrischer Analyse ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

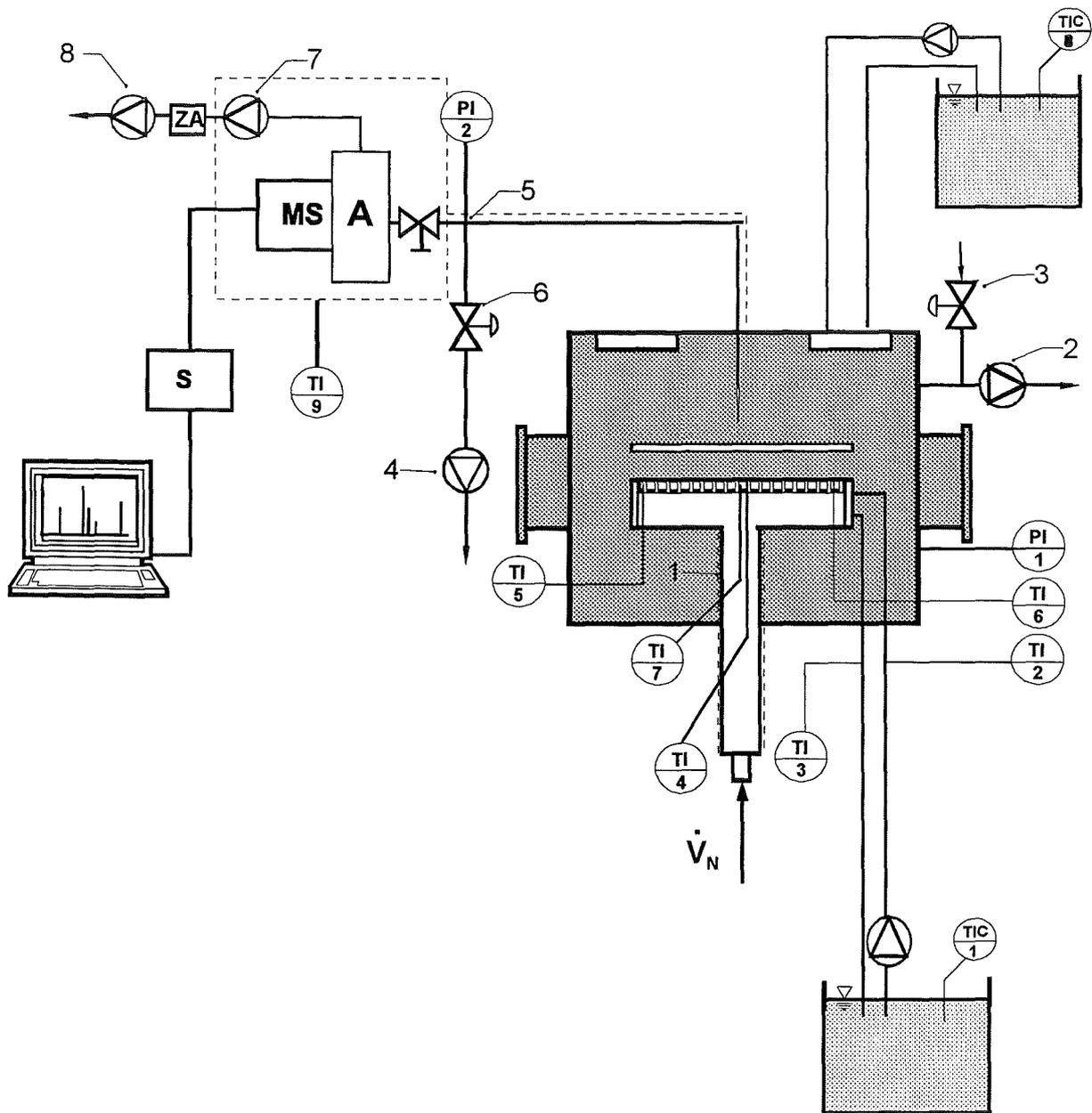


Abbildung 4.2: Schema des Versuchsaufbaus zur Erfassung von Molenbruch- und Temperaturprofilen an laminaren flachen Unterdruckflammen

Das abgesaugte Gas wird von einem Quadrupol-Massenspektrometer (Dataquad DXM 100, Spektramass) [MS] mit einer Wolfram-Kathode als Ionenquelle und einem Faraday-Auffänger als Detektor analysiert.

Mit einer mit Fomblin-Öl geschmierten Drehschiebervakuumpumpe (Trivac D16BCS, PFPE, Leybold) [4] wird das Gas zunächst als viskose Strömung durch die Sonde über eine beheizte Leitung in ein ebenfalls beheiztes Zwischenvakuum (T-Stück [5]) gesaugt. Der Druck im Zwischenvakuum wird durch Regelung der Pumpenleistung [6] auf 1 mbar konstant gehalten. Die Strömung vom Zwischenvakuum zur Pumpe ist ebenfalls viskos, so daß keine Entmischung eintritt. Das Analysengas wird als molekulare Strömung über eine Blende aus dem Zwischenvakuum in die Analysenkammer [A] geleitet und entspannt.

Die Analysenkammer ist an eine Turbomolekularpumpe (TPU 200, Arthur Pfeiffer, Balzers Gruppe) [7] und eine zweistufige Drehschieberpumpe als Vorpumpe (DU C012A, Arthur Pfeiffer, Balzers Gruppe) [8] angeschlossen. Die Analysenkammer, die Turbomolekularpumpe sowie die verbindenden Elemente werden permanent bei 150°C ausgeheizt. Der Rezipient kann im ausgeheizten Zustand bis auf einen Enddruck von $3 \cdot 10^{-8}$ mbar evakuiert werden. Im Meßbetrieb stellt sich in der Analysenkammer ein Druck von $1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar ein. Da das Gas in Form einer Molekularströmung in die Hochvakuumkammer ein- und austritt, werden Massendiskriminierungseffekte als vernachlässigbar angesehen.

Zwischen Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe befindet sich eine Zeolith-Absorptionsfalle [ZA] zur Reduktion zurückdiffundierender Vorpumpenöle.

Die Spannungsversorgung des Analysators erfolgt über das Steuergerät DATAQUAD (Spektramass, Alcatel) [S]. Die Daten werden mit einem am Steuergerät angeschlossenen Rechner aufgenommen und gespeichert.

4.3 Durchführung der Profilmessungen

Bei allen Profilmessungen wird die Temperatur des Frischgases in der Matrix auf $T_0 = 298$ K bzw. $T_0 = 393$ K konstant gehalten. Die Gastemperatur in den Bohrungen der Matrix wird an drei Stellen über den Radius mit Hilfe von Ni-Cr/Ni-Mantelthermoelementen erfaßt ([TI 4], [TI 5], [TI 6]). Die Bestimmung der Matrixtemperatur erfolgt über ein Ni-Cr/Ni-Mantelthermoelement in einem zentralen Sackloch auf der Frischgasseite der Matrix [TI 7] (Abbildung 4.2). Ni-Cr/Ni-Mantelthermoelemente im Kühlkanalein- und austritt des Brennersitzes nehmen die Kühlwassertemperaturen auf ([TI 2] und [TI 3]). Der Kühlwasserstrom wird konstant gehalten.

Der Brenner wird während sämtlicher Profilmessungen stets von unten nach oben auf die feststehende Sonde zu bewegt. So können axiale Profile in der Richtung senkrecht zur Flammenfront aufgenommen werden. Der Brenner wird im Abgasbereich in Fünf-

bis Zehn-Millimeter-Schritten und im Bereich des Temperaturmaximums, der Reaktionszone und der Vorheizzone in maximal Ein-Millimeter-Schritten bewegt. Dem Nullpunkt $z = 0$ mm wird der Wert der Meßskala zugeordnet, für den die Thermoelement- bzw. Quarzglasmikrosonde mit der Brennerplatte Kontakt bekommt. Mit Hilfe einer starken Lichtquelle und einem Teleobjektiv wird dieser Wert optisch ermittelt.

4.3.1 Durchführung der Temperaturmessungen

Die Messungen der Temperaturprofile sämtlicher in Tabelle 4.1 aufgeführter Flammen werden nacheinander mit blanken und quarzglasummantelten Thermoelementen durchgeführt.

Die Thermospannungen, die zwischen der Meßstelle in der Flamme und der Vergleichsstelle bei Raumtemperatur entstehen, werden von einem Schreiber (Yokogawa, HR 2300) aufgenommen. Die gemessenen Thermospannungen werden entsprechend der Temperaturdifferenz zwischen Raumtemperatur und 273 K von einem schreiberinternen Thermistor korrigiert.

4.3.2 Durchführung der Molenbruchmessungen

Bei den Analysen werden die in Tabelle 4.2 dargestellten Betriebsbedingungen gewählt.

An jedem Meßtag wird zunächst das Restgasspektrum bei geschlossenem Einlaßventil der Analysenkammer aufgenommen. Anschließend werden die Eichmessungen (siehe Anhang C.1) und Molenbruchprofilmessungen in den Flammen durchgeführt.

Tabelle 4.2: Betriebsbedingungen bei den massenspektrometrischen Messungen

Druck hinter der Mikrosonde	1 mbar
Druck in der Ionenquelle	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Elektronenenergie	70 eV (fest)
Masse-zu-Ladungs-Bereich	1- 50 amu/C
Precision	20 Scans/Masse
Verstärkung	$10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}$

Jede Messung besteht grundsätzlich aus der Aufnahme von mindestens drei Massenspektren über dem Masse-zu-Ladungs-Bereich von 1 amu/C bis 50 amu/C über die Dekaden 10^{-7} , 10^{-8} und 10^{-9} .

Zur Auswertung wird zunächst der mittlere Ionenstrom des interessierenden Masse-zu-Ladungsverhältnisses aus den drei aufgenommenen Massenspektren ermittelt. Sowohl bei den Eichmessungen als auch bei den Messungen in der Flamme dann wird das Restgasspektrum subtrahiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Ionenströme bei MZL 2, 12, 15, 18, 25, 28, 29, 32 und 44 quantitativ ausgewertet. Mit einem Gleichungslöser für LGS (LAPACK (1993)) wird das Gleichungssystem (4.4) für jeden Meßpunkt gelöst und somit die Molenbrüche der Komponenten CO_2 , H_2O , CO , H_2 , O_2 , C_3H_8 , CH_4 , C_2H_2 und N_2 quantitativ bestimmt. Die erhaltenen Werte werden anschließend so korrigiert, daß die Summe aller Molenbrüche 100 % ergibt.

4.4 Fehlerbetrachtung

Die Schwankungsbreite des Brennkammerdruckes beträgt maximal $\pm 0,1$ mbar. Die Druckmeßdose weist eine Genauigkeit größer $\pm 0,1$ mbar auf. Insgesamt ergeben sich damit absolute Druckunsicherheiten von $\pm 0,2$ mbar bei einem Gesamtdruck von 30 mbar.

Die Brennerhöhe kann auf $\pm 0,02$ mm genau eingestellt werden. Die Nullpunkterfassung ist ebenfalls mit einer Genauigkeit von 0,02 mm möglich, so daß sich ein maximaler Gesamtfehler von 0,04 mm in der Brennerhöhe ergeben kann.

4.4.1 Fehler der Temperaturmessungen

Als Vergleichsstelle des Pt-Pt/Rh-Thermoelementes dient der Thermistor des verwendeten Schreibers (Yokogawa, HR 2300) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3$ K. Die Thermoelementspannungen haben nach Herstellerangaben (Heraeus) maximale Spannungsabweichungen von 0,002 mV. Bei Thermospannungen zwischen 1 und 16 mV liegt dieser Fehler bei maximal 0,2 %. Die Schwankungen der Thermoelementtemperatur des quarzglasummantelten Thermoelementes am Meßort betragen weniger als $\pm 0,5$ K, im Bereich steiler Gradienten maximal ± 2 K. Die Einstellung des Meßortes kann auf 0,02 mm genau erfolgen. Die Bestimmung des Nullpunktes ist mit Fehlern von ca. $\pm 0,05$ mm behaftet. Es ergeben sich im Bereich steiler Temperaturgradienten (120 K/mm) insgesamt maximal mögliche Abweichungen der Thermoelementtemperatur von ± 10 K. Dies entspricht einem Fehler von etwa 1 %.

Zudem ist die Berechnung der Gastemperatur aus der Temperatur des quarzglasummantelten Thermoelements nach der in Kapitel (4.1.1) beschriebenen Methode fehlerbehaftet. Der Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung vom quarzglasummantelten Thermoelement an die umgebenden Brennkammerwände wird unter der Annahme bestimmt, daß die Temperatur des blanken Elementes in der Abgaszone nicht durch Wärmefreisetzungen beeinflusst wird, die von der katalytischen Aktivität des Platins herrühren.

Die Emissivität des blanken Pt-Pt/Rh-Thermoelements, die zur Bestimmung der Beziehung zwischen $\alpha_{\text{rad,Th+Q}}$ und der Gastemperatur benötigt wird, stammt aus Tabellenwerken und weist einen maximalen Fehler von 30 % auf. Es ergeben sich damit relative Fehler der Gastemperaturen von etwa 3 %.

Die Beziehungen zwischen dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{\text{rad,Th+Q}}$ und der Gastemperatur werden aus linearen Regressionsanalysen erhalten. Die Korrelationsfaktoren liegen stets über 0,98.

Beim Lösen der Energiebilanzen (4.2) und (4.3) treten dadurch Fehler auf, daß die konvektiven Wärmeübergangszahlen $\alpha_{\text{konv,Q}}$ und $\alpha_{\text{konv,Th}}$ nicht exakt bestimmt werden. Die molekularen Stoffgrößen λ , ν und ρ der Mischungen und damit auch die Kennzahl Re werden nur näherungsweise berechnet (siehe Anhang B.2.2). Die Beziehung zur Ermittlung der Nu-Zahl wird aus der Literatur übernommen und führt ebenfalls zu Abweichungen (siehe Anhang B.2.2).

Insgesamt liegen die maximalen relativen Fehler der Gastemperaturen bei etwa 5 %.

4.4.2 Fehler bei der Bestimmung der Molenbrüche

Bei der Bestimmung der Molenbrüche gehen die Fehler der massenspektrometrischen Analyse, die Fehler bei der Bestimmung der Empfindlichkeitsmatrix aus den Eichmessungen, die Fehler durch Ionenströme nicht ausgewerteter Komponenten, die Fehler bei der Einstellung der Versuchsparameter sowie die Fehler durch die Wechselwirkungen der Sonde mit der Flamme und der entnommenen Probe ein.

Die massenspektrometrische Analyse ist durch die Schwankungen von Geräteparametern statistischen Fehlern unterworfen. Die Standardabweichungen der Ionenströme an einem Meßort betragen maximal 0,2 %.

Die Fehler bei der Bestimmung der Empfindlichkeitsmatrix aus den Eichmessungen entstehen durch die Annahme einer über den Meßbereich konstanten Empfindlichkeit einer Komponente gegenüber der Meßanordnung. Insbesondere bei den Komponenten CO_2 , H_2O und O_2 ist die Abweichung durch den nichtlinearen Zusammenhang von Molenbruch und Ionenstrom merklich. Diese sind in erster Linie durch die größeren

Molenbruchbereiche, in denen diese Komponenten in den Flammen auftreten, begründet.

Der Einfluß von fehlerhaften Empfindlichkeiten wirkt sich sehr unterschiedlich auf die mit ihnen bestimmten Molenbrüche aus. Um einen Eindruck von den Größenordnungen zu vermitteln, sind im Anhang C.2 Molenbrüche gegenübergestellt, die aus der Berechnung mit verschiedenen Empfindlichkeitsmatrizen erhalten werden.

Da nicht alle Produkte und Zwischenprodukte ausgewertet werden, die bei den untersuchten Flammen entstehen, wirken sich Ionenstromanteile auf ausgewertete MZL, die von nicht ausgewerteten Komponenten herrühren, fehlerhaft aus. So erscheint C_2H_4 mit einem geringen Bruchstückfaktor auf MZL 25 und wirkt sich fehlerhaft auf die Bestimmung von C_2H_2 aus. Da die nicht ausgewerteten Komponenten jedoch nur kleine Molenbrüche aufweisen oder auf den ausgewerteten MZL nur kleine Bruchstückfaktoren haben, werden somit nur geringe Fehler verursacht.

Eine Ausnahme stellt lediglich CO dar. CO wird über die Masse 28 oder die Masse 12, wenn N_2 vorhanden ist, ausgewertet. Kohlenwasserstoffe und CO_2 erscheinen jedoch auch auf MZL 28 und 12 und beeinträchtigen die Genauigkeit bei der Bestimmung von CO. Jedoch ergeben sich bei der Berechnung der Molenbrüche im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur in vernachlässigbarem Umfang negative Werte. Nicht negative Molenbrüche sind zumindest ein notwendiges Kriterium für eine gute Empfindlichkeitsmatrix.

Die Genauigkeit der Meßwerte wird durch die Fehler bei der Einstellung der Versuchsparameter wie Brennkammerdruck, Frischgasvolumenstrom und Frischgastemperatur beeinträchtigt. Die relativen Abweichungen der Molenbrüche, die aus verschiedenen Messungen an einem Meßort erhalten werden, liegen im Mittel bei +/- 1,5 % vom Mittelwert. Bei sehr kleinen Meßwerten (Ionenströme der Komponenten C_2H_2 und CH_4) sind Abweichungen bis zu +/- 10 % vom Mittelwert möglich.

Bei der Bestimmung von Gaszusammensetzungen in Flammen durch Probennahme tritt das Problem auf, daß die Zusammensetzung des Gases am Meßort der ungestörten Flamme nicht mit dem analysierten Probengas übereinstimmt. Die Ursachen hierfür sind aerodynamische und thermische Einflüsse der Sonde auf die Flamme sowie Quencheffekte und katalytische Effekte auf die entnommene Probe.

Die nicht isokinetische Gasabsaugung einerseits und die Stauströmung vor der Sonde andererseits bewirken eine Störung des Strömungsprofils der Flamme. Diese beiden Effekte wirken gegenläufig und haben nach *Fristrom* und *Westenberg* (1965) bei dünnen Sondenspitzen die Tendenz sich aufzuheben, so daß keine sichtbare Störung der Flamme durch die Sonde erkennbar ist, wie auch die Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, bestätigen können. Nach einem Modell von *Rosen* (in *Fristrom* und *Westenberg* (1965)) für scheibenförmige Senken ergeben sich bei Sonden mit einem Öffnungsradius von 75 μm fünfprozentige Störungen bis zu einem Abstand von 0,4 mm stromauf der Entnahmestelle. Die Wirkung des Probenkörpers als Staukörper bleibt hierbei unberücksichtigt. Der Einfluß der Sonde als Senke auf die Gradienten der Molenbrüche ist von *Westenberg*, *Raezer* und *Fristrom* (1957) experi-

mentell und theoretisch untersucht worden. Die Autoren finden, daß die tatsächliche Gaszusammensetzung und nicht der totale Fluß infolge von Diffusion und Konvektion entlang steiler Gradienten gemessen wird.

Die Wirkung der Sonde als Wärmesenke ist nach *Fristrom* und *Westenberg* (1965) bei Quarzglasmikrosonden gering, da die Sonde nicht gekühlt wird, die Emissivität von Quarzglas klein ist und die Abmessungen der Sonde gering ausfallen. Die Abkühlung der Gasprobe beträgt vor dem Eintritt in die Sonde bei Gastemperaturen von 2000 K ca. 50 K, wie die Autoren in Experimenten ermitteln.

Katalytische Effekte der Sondenwände auf die Probe sind bei der Verwendung von Quarzglassonden gering, wenn von der Bestimmung instabiler Spezies abgesehen wird. Jedoch sind Konvertierungsreaktionen von CO zu CO₂ in der Sonde möglich, wie *Schoenung* und *Hanson* sowie *Kramlich* und *Malte* (in *Weyrauch* (1986)) trotz Druckabfall über der Sonde und sich daraus ergebender Kühlung der Probe und Quenchen der Reaktionen beobachten.

An Meßorten, an denen nur geringe Gradienten der Molenbrüche auftreten, kann durch einen Vergleich der Elementverhältnisse C/O, H/O, C/H (und N/O) mit den Elementverhältnissen im aufgegebenen Frischgasgemisch die Erhaltung der Elemente überprüft werden. Dieser Vergleich gibt einen Eindruck von der Qualität der Messung insgesamt. In den untersuchten Flammen sind die Abweichungen der Elementverhältnisse am Meßort $z = 75$ mm von den Elementverhältnissen im Frischgas kleiner als 15 %. Im Anhang C.3 ist ein detaillierter Vergleich aufgeführt.

Die Abweichungen der gemessenen Elementverhältnisse H/O und C/H der C₃H₈-CO₂-O₂-Flammen von den Elementverhältnissen im Frischgas kommen vor allem dadurch zustande, daß im Massenspektrometer, der Vorkammer und der Probenentnahmeleitung Wasser auskondensiert und zu einem späteren Zeitpunkt unkontrolliert wieder verdampft, so daß stets eine zu große Menge H₂O gemessen wird. Die Abweichungen der gemessenen Elementverhältnisse C/O und C/H der C₃H₈-H₂O-O₂-Flammen von den Elementverhältnissen der Frischgasgemische entstehen durch den hohen CO₂-Anteil im O₂, der bei sämtlichen Versuchsreihen verwendet wird, obwohl O₂ der Reinheit 5.0 eingesetzt wird. Bei kleinen CO₂-Molenbrüchen, wie sie in den H₂O-O₂-Flammen vorliegen, wird die relative Abweichung der aus diesem Grund gemessenen zu hohen CO₂-Molenbrüchen höher.

4.5 Meßergebnisse

Die erste Reaktionszone einer Kohlenwasserstoffflamme fällt näherungsweise mit der visuell erfaßbaren Leuchtzone zusammen. Die Position der Leuchtzone relativ zur Brennermatrix gibt somit einen ersten Eindruck von der Lage der ersten Reaktionszone. Ihre Dicke gibt Auskunft über die Geschwindigkeit der Flamme und verhält sich antiproportional zur Brenngeschwindigkeit des Gemisches. Farbe und Intensität der Leuchtzone einer Flamme geben Hinweise auf Art und Konzentration der Spezies, die in der Flamme auftreten.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst einige visuelle Beobachtungen der Unterdruckflammen dargestellt. In den darauffolgenden Abschnitten erfolgt die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Temperatur- und Molenbruchprofilmessungen.

4.5.1 Visuelle Beobachtungen

Die Leuchtzonen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen sitzen vergleichsweise dicht auf der Brennermatrix auf und beginnen in einem Abstand von $z \approx 7$ mm von der Brennermatrix ($T_0 = 393$ K), während sämtliche C_3H_8 -Luft-Flammen nahe der Abhebegrenze liegen. Die Leuchtzonen der C_3H_8 -Luft-Flammen beginnen in einer Distanz von etwa $z \approx 8,7$ mm von der Brennermatrix ($T_0 = 393$ K). Auch die $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen liegen bei dem hier gewählten Frischgasvolumenstrom nahe der Abhebegrenze, d.h. die Frischgasgeschwindigkeit am Brenneraustritt erreicht ähnliche Werte wie die adiabaten laminaren Brenngeschwindigkeiten der gewählten Gemische. Die $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen stabilisieren sich so, daß die Leuchtzonen bei $z \approx 8$ mm beginnen ($T_0 = 393$ K).

Die Dicke der Leuchtzone beträgt bei den $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen ca. 2 mm, bei den $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen sowie den C_3H_8 -Luft-Flammen ca. 3 mm, d.h. die visuellen Beobachtungen der Unterdruckflammen bestätigen die Ergebnisse der laminaren Brenngeschwindigkeitsmessungen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen brennen am schnellsten.

Die Leuchtzonen der fetten Luftflammen sind bei den im Rahmen dieser Untersuchungen eingestellten Versuchsparametern im äußeren Bereich leicht nach oben gebogen, während die $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und die $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen flache Leuchtzonen aufweisen.

Wie bereits erwähnt geben die Farbe und die Intensität der Leuchtzone einer Flamme Hinweise auf Art und Konzentration vorhandener Spezies. Eine direkte Korrelation

von Konzentration und Emission einer Spezies ist jedoch schwierig, da die Lichtintensität nicht nur von der Konzentration und der Temperatur, sondern auch vom Anregungszustand bestimmt wird (*Fristrom und Westenberg (1965)*). Kohlenwasserstoffflammen, die bei atmosphärischem Druck oder im Unterdruck brennen, zeigen Banden von C_2 -, CH -, OH - und HCO -Radikalen, wobei OH - und CH -Radikale blau-violettes Licht emittieren, während C_2 -Radikale im Bereich der Farbe Grün strahlen.

Die Leuchtzone der fetten C_3H_8 -Luft-Flammen zeigt eine grüne Färbung, während die C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flammen eine weißlich-blaue und die C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen eine blau-violette Färbung zeigen. Die Leuchtzone der fetten C_3H_8 -Luft-Flamme teilt sich in zwei Bereiche. Der Bereich stromaufwärts leuchtet intensiv grün, stromabwärts schließt sich eine Zone an, in welcher weißlich-grünes Licht emittiert wird. Bei mageren Frischgasmischungen zeigt die Leuchtzone der C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flamme eine stärkere Emission im Bereich der Farbe Violett als die Leuchtzonen der C_3H_8 -Luft- und der C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flammen.

Die integrale Emissionsintensität der Leuchtzonen nimmt bei sämtlichen hier untersuchten Flammen mit steigendem Brennstoffgehalt der Frischgasmischung zu, d.h. die Dichte der strahlenden Moleküle nimmt zu.

4.5.2 Temperaturprofile

In Abbildung 4.3 sind die Temperaturprofile für den Diluenten CO_2 bei einer Frischgastemperatur von 393 K, einem Brennkammerdruck von 0,03 bar und einem Frischgasvolumenstrom von 229 l_N/h über der Brennerhöhe dargestellt. Die Synthetische Luftzahl beträgt 0,85, 1,0 bzw. 1,2, der O_2 -Molenbruch im CO_2 - O_2 -Gemisch 35 % bzw. 40 %. Abbildung 4.4 zeigt entsprechende Temperaturkurven für den Diluenten H_2O über der Brennerhöhe. In Abbildung 4.5 sind die Temperaturprofile der C_3H_8 -Luft-Flamme ebenfalls für eine Frischgastemperatur von 393 K bei gleichem Brennkammerdruck und gleichem Frischgasvolumenstrom aufgetragen.

Die Meßpunkte auf der Ordinate ($z = 0$ mm) entsprechen den jeweiligen Frischgastemperaturen, die in der zentralen Bohrung der Brennermatrix mit einem Ni-Cr/Ni-Thermoelement bestimmt werden.

Im Anhang B.3 sind die Meßwerte sämtlicher Thermoelementmessungen und die der daraus berechneten Gastemperaturen tabellarisch dargestellt. Aus den Tabellen geht deutlich der Unterschied der Temperaturen der ummantelten und blanken Thermoelemente hervor, der aufgrund des schlechten Wärmeübergangs in laminaren Strömungen im Unterdruck bis zu 600 K und mehr betragen kann.

Die Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5 zeigen für Flammen typische Temperaturprofile senkrecht zur Flammenfront. Die Temperaturen aller untersuchten Flammen steigen

mit zunehmendem Abstand von der Brennermatrix zunächst weniger steil, dann im Bereich der Reaktionszone sehr steil an, bis sie ein Maximum durchlaufen.

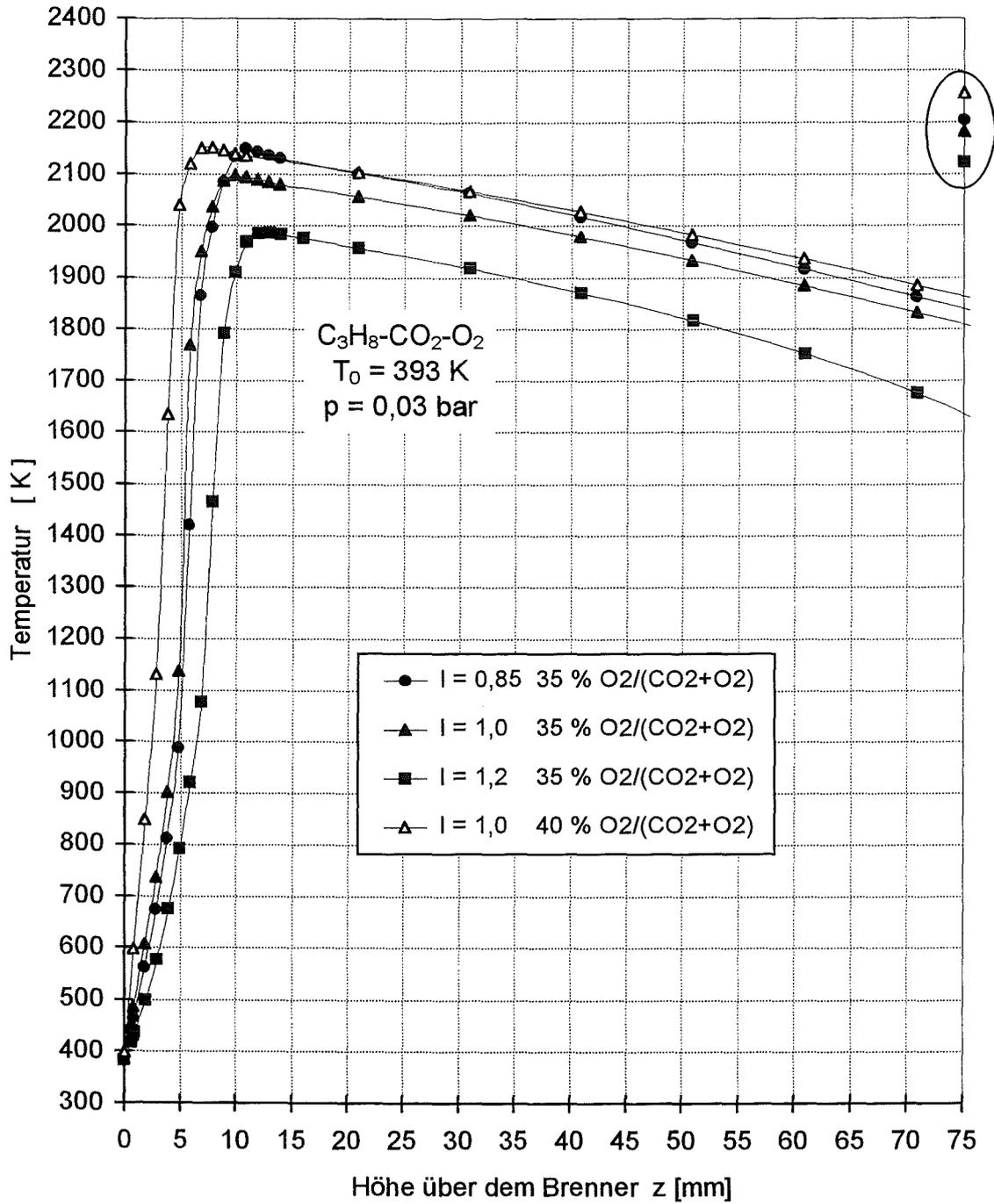


Abbildung 4.3: Temperaturprofile der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen in Abhängigkeit von der Luftzahl l

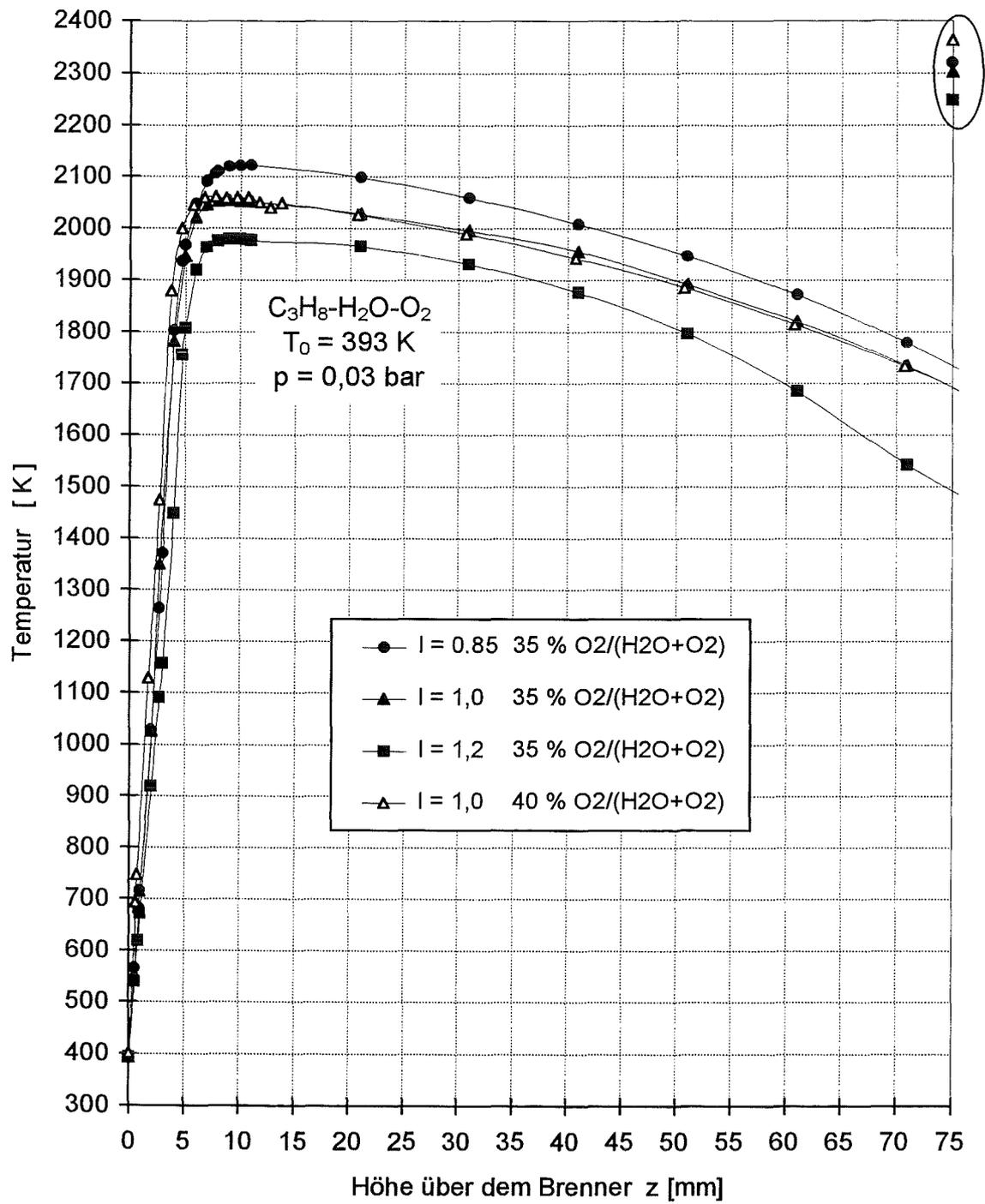


Abbildung 4.4: Temperaturprofile der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen in Abhängigkeit von der Luftzahl l

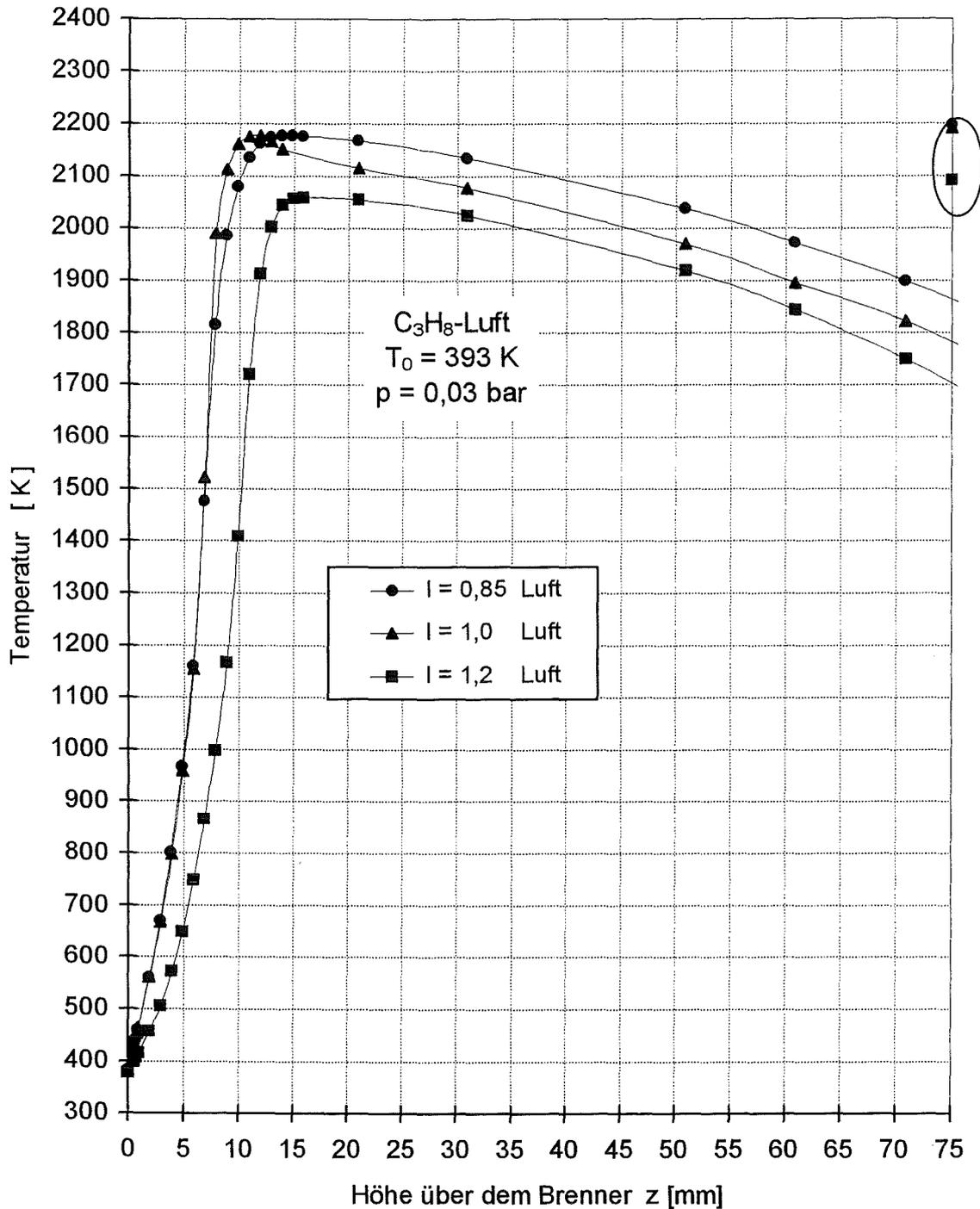


Abbildung 4.5: Temperaturprofile der C_3H_8 -Luft-Flammen in Abhängigkeit von der Luftzahl l

Nach Erreichen des Maximalwertes fallen die Temperaturen aufgrund von Wärmeverlusten, die durch die Strahlungsaktivität der Komponenten CO_2 und H_2O im infraroten Wellenlängenbereich und die Wärmeableitung an die kalten Brennkammerwände bedingt sind, wieder ab. Die Abnahme der Temperatur über der Ortskoordinate z ist umso höher, je höher die Molenbrüche der strahlungsaktiven Komponenten CO_2 und

H₂O sind und je höher die Wärmeleitfähigkeit der Gasmischung ist. Dies bedeutet, daß die C₃H₈-H₂O-O₂- und die C₃H₈-CO₂-O₂-Flammen höhere Wärmeverluste erleiden als die C₃H₈-Luft-Flammen. Jedoch bewirkt die geringere molare Wärmekapazität von N₂ im Vergleich zu der von CO₂ und H₂O, daß die Temperatur mit zunehmendem Brennerabstand in der Abgaszone bei gleichem Wärmeverlust stärker abfällt.

Die Temperaturprofile der untersuchten Flammen bestätigen den Zusammenhang, der sich aus den visuell beobachteten Positionen der Leuchtzonen ergibt. Die C₃H₈-H₂O-O₂-Flammen sitzen am dichtesten auf der Brennermatrix auf, gefolgt von den C₃H₈-CO₂-O₂-Flammen und schließlich den C₃H₈-Luft-Flammen.

Die fetten Flammen sind sowohl bei der Verbrennung im CO₂-O₂- als auch im H₂O-O₂-Gemisch und in Luft am heißesten. Die stöchiometrischen Flammen sind etwas kälter. Die Flammentemperaturen der mageren Flammen sind im Vergleich zu den stöchiometrischen Flammen nochmals um 100 K und 70 K in CO₂-O₂- bzw. H₂O-O₂-Gemischen reduziert.

Die Maximaltemperaturen der brennerstabilisierten Flammen werden mit den adiabaten Flammentemperaturen verglichen, die aus Berechnungen mit dem Software-Paket CHEMKIN (Kee et al. (1989)) für den in den Experimenten herrschenden Druck und die Ausgangstemperatur resultieren.

Es zeigt sich, daß die stöchiometrischen C₃H₈-H₂O-O₂- und C₃H₈-CO₂-O₂-Flammen stärker gekühlt werden als die fetten Flammen ($\lambda = 0,85$). Da die stöchiometrischen Flammen die jeweils schnelleren sind (siehe zur Abschätzung Abbildung 3.5), muß die laminare Brenngeschwindigkeit bei den stöchiometrischen Flammen stärker reduziert werden, um ein Gleichgewicht zwischen Anström- und Brenngeschwindigkeit zu erreichen. D.h. die maximale Temperatur der stöchiometrischen Flammen muß sich im Vergleich zur adiabaten Flammentemperatur stärker reduzieren als die maximale Temperatur der fetten (siehe Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Adiabate Flammentemperaturen von C₃H₈-Flammen bei $p = 0,03$ bar und $T_0 = 393$ K in Luft bzw. in Synthetischer Luft mit 35 Mol-% O₂ und maximale Temperaturen aus den Experimenten, $\Delta T = T_{ad} - T_{max}$

Gemisch	Luftzahl λ'	T_{ad} [K]	T_{max} [K]	ΔT [K]
Luft	0,85	2198	2177	21
Luft	1,0	2191	2177	14
Luft	1,2	2091	2059	32
CO ₂ -O ₂	0,85	2204	2143	61
CO ₂ -O ₂	1,0	2182	2097	85
CO ₂ -O ₂	1,2	2123	1985	138
H ₂ O-O ₂	0,85	2320	2121	199
H ₂ O-O ₂	1,0	2302	2053	249
H ₂ O-O ₂	1,2	2247	1978	269

Die stärkere Temperaturabsenkung der stöchiometrischen Flamme erfolgt durch eine Stabilisierung dieser Flamme in einer geringeren Höhe über dem Brenner und einer daraus resultierenden höheren Wärmeabgabe durch Wärmeleitung (siehe *Fourier*'sches Gesetz der Wärmeleitung S. 77). Die Leuchtzone liegt bei stöchiometrischen Flammen in einer geringeren Distanz zum Brenner als bei fetten. Dies bestätigt die Ergebnisse der Temperaturprofile. Bei den C_3H_8 -Luft-Flammen (Abbildung 4.5) ergeben sich für die stöchiometrische und die fette Flamme etwa die gleichen maximalen Flammentemperaturen von 2177 K, da die laminaren Brenngeschwindigkeiten dieser beiden Gemische in etwa gleich hoch sind. Die adiabaten Flammentemperaturen liegen bei 2191 K für die stöchiometrische und bei 2198 K für die fette Verbrennung. Es wird damit deutlich, daß die C_3H_8 -Luft-Flammen im Vergleich zu den C_3H_8 - CO_2 - O_2 - und den C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen am wenigsten gekühlt werden.

Die mageren Flammen stabilisieren sich im Vergleich zu den stöchiometrischen und den fetten Flammen in geringerer Distanz zur Brennermatrix, die Leuchtzonen der mageren Flammen sitzen etwas dichter auf dem Brenner auf. Die Ursache hierfür liegt in der geringen laminaren Brenngeschwindigkeit von mageren Flammen. Bei mageren Flammen muß eine vergleichsweise hohe Temperaturabsenkung erfolgen, um die zur Stabilisierung erforderliche Absenkung der Brenngeschwindigkeit zu erreichen. Die Notwendigkeit der vergleichsweise hohen Temperaturabsenkung ist die Folge der exponentiellen Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit von der Flammentemperatur. Die Stabilisierung einer langsameren Flamme erfordert eine im Vergleich höhere Absenkung der Temperatur, um die laminare Brenngeschwindigkeit auf die Anströmgeschwindigkeit des Frischgases zu reduzieren, als die Stabilisierung einer schnelleren, beispielsweise stöchiometrischen Flamme (siehe Tabelle 4.3).

Das Temperaturmaximum in den mageren Flammen wird in einer größeren Distanz zur Brennermatrix erreicht als in den fetten und stöchiometrischen Flammen, da durch die erforderliche hohe Wärmeabgabe dieser Flammen an die Brennermatrix der Temperaturanstieg verzögert wird.

Tabelle 4.4: Adiabate Flammentemperaturen von C_3H_8 -Flammen bei $p = 0,03$ bar und $T_0 = 393$ K mit 35 Mol-% und 40 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft und maximale Temperaturen in den Experimenten, $\Delta T = T_{ad} - T_{max}$

Gemisch	O_2	Luftzahl λ'	T_{ad}	T_{max}	ΔT
	$O_2 + \text{Diluent}$ [Mol-%]				
CO_2 - O_2	35	1,0	2182	2097	85
CO_2 - O_2	40	1,0	2256	2150	106
H_2O - O_2	35	1,0	2302	2053	249
H_2O - O_2	40	1,0	2363	2060	303

Wird der O_2 -Molenbruch in den stöchiometrischen $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen von 35 % auf 40 % erhöht, so steigt die adiabate Flammentemperatur. Jedoch rücken die Flammen entsprechend der höheren laminaren Brenngeschwindigkeit näher an den Brenner heran und werden stärker gekühlt. Insbesondere die Flammentemperaturen der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen steigen durch diese gegenläufigen Effekte nur geringfügig (siehe Tabelle 4.4).

Zusammenfassend kann für die Temperaturmessungen in den Unterdruckflammen festgehalten werden, daß die brennerstabilisierten C_3H_8 -Luft-Flammen am wenigsten gekühlt werden. Die Abweichung der experimentell ermittelten maximalen Temperaturen von den berechneten adiabaten Flammentemperaturen (Software-Paket CHEMKIN, Kee et al. (1989)) fällt für sie am geringsten aus. Die vergleichsweise schnellen $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen erfahren die stärkste Temperaturabsenkung dadurch, daß sie sich in der geringsten Distanz zur Brennermatrix stabilisieren und damit entsprechend viel Wärme an die Matrix abgeleitet wird.

Während die Temperaturdifferenz zur adiabaten Flammentemperatur der fetten Flammen ($\lambda = 0,85$) grundsätzlich vergleichsweise gering ausfällt, so steigt diese für stöchiometrische Flammen und schließlich für magere Flammen an, entsprechend stabilisieren sich fette Flammen in einer größeren Distanz zum Brenner als stöchiometrische. Magere Flammen sitzen am dichtesten auf der Matrix auf.

4.5.3 Molenbruchprofile

Zunächst wird jeweils von einer stöchiometrischen C_3H_8 -Luft-Flamme, einer $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme und einer $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme ein Überblick über die Verteilung der ausgewerteten Spezies in der Flammenfront gegeben. Es werden die Molenbrüche (zur Definition siehe Kapitel 4.1.2) der Komponenten CO_2 , H_2O , CO , H_2 , O_2 , C_3H_8 , CH_4 , C_2H_2 und N_2 über der Brennerhöhe dargestellt.

Um Informationen über die Reaktionskinetik der Kohlenwasserstoffverbrennung aus den experimentell ermittelten Molenbruchprofilen zu erhalten, ist es sinnvoll, die Profile der Zwischenprodukte C_2H_2 , CO und H_2 der verschiedenen Flammen direkt zu vergleichen. Da der Molenbruch des Brennstoffs im Frischgas in den verschiedenen Flammen unterschiedlich hoch ist, werden die Molenbrüche der ausgewerteten Spezies mit dem jeweiligen Molenbruch des Brennstoffs im Frischgas normiert ($X_{C_3H_8, FG}$).

Durch den komplexen Stabilisierungsmechanismus brennerstabilisierter Flammen sind Rückschlüsse vom Zeitpunkt bzw. dem Brennerabstand z , zu dem ein Zwischenprodukt maximal wird, auf Bildungs- und Abbaugeschwindigkeiten der Zwischenprodukte schwierig. Jedoch ist ein Vergleich des maximalen Molenbruchs der Zwischenprodukte in verschiedenen Flammen sinnvoll.

4.5.3.1 C₃H₈-Luft-Flammen

Der Verlauf der Molenbrüche der ausgewerteten Komponenten über der Brennerhöhe ist bei den untersuchten C₃H₈-Luft-Flammen mit den Luftzahlen 1,2, 1,0 und 0,85 grundsätzlich ähnlich. In Abbildung 4.6 sind die Molenbrüche x_i der Komponenten i einer stöchiometrischen C₃H₈-Luft-Flamme über der Brennerhöhe aufgetragen. Der Brennkammerdruck beträgt 0,03 bar, der Frischgasvolumenstrom 229 l_N/h (Normbedingung: $T_N = 273$ K, $p_N = 1$ bar), die Temperatur des Frischgases am Brenneraustritt 393 K. Die Meßdaten sämtlicher im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten C₃H₈-Luft-Flammen sind den Tabellen im Anhang C.4 zu entnehmen.

Die Edukte diffundieren vom Brenner weg. Dies führt zu Abweichungen der Molenbrüche von O₂, C₃H₈ und N₂ von den Molenbrüchen des aufgegebenen Frischgasgemisches am Brenneraustritt. Bedingt durch die Diffusion der Produkte zum Brenner hin verschwinden die Komponenten H₂O, H₂, CO₂ und CO am Brenneraustritt nicht. Die Molenbrüche der Zwischenprodukte C₂H₂ und CH₄ diffundieren in beide Richtungen. In Abbildung 4.6 liegt die Vorheizzone in dem Bereich von 0 bis etwa 5 mm über der Brennermatrix. In der Vorheizzone tritt noch keine Reaktion auf. Diffusionsvorgänge und die einsetzende pyrolytische Zersetzung des Brennstoffs C₃H₈ in der Vorheizzone der Flamme sind Ursachen für die Abnahme des Molenbruchs von N₂ ausgehend vom Brenneraustritt (siehe Abbildung 4.6).

Die Gesamtzahl der Mole steigt mit zunehmender Distanz vom Brenner und wird im Bereich der ersten Reaktionszone maximal. Hier durchläuft der Molenbruch von N₂ sein Minimum. In der ersten Reaktionszone von Kohlenwasserstoffflammen werden die Kohlenwasserstoffmoleküle erstmalig von Radikalen attackiert. Diese Zone ist sehr dünn und liegt in dem Bereich, in dem die Zwischenprodukte C₂H₂ und CH₄ ihren Maximalwert erreichen. Die Radikalendichte ist hier am höchsten.

O₂ ist am Ende der ersten Reaktionszone noch nicht vollständig verbraucht, da die Oxidation von CO noch nicht abgeschlossen ist. In der zweiten Reaktionszone wird CO oxidiert und Radikale rekombinieren, das Wassergasgleichgewicht ist noch nicht erreicht. Die Oxidation von CO ist ein sehr langsamer Prozeß. Aus diesem Grund ist die zweite Reaktionszone vergleichsweise dick.

Die Molenbrüche der Produkte H₂O und CO₂ nehmen kontinuierlich über die Flammenfront zu und streben ihren Gleichgewichtswerten entsprechend der vorherrschenden Temperatur und dem vorhandenen Brennkammerdruck entgegen. CO₂ steigt dabei im Vergleich zu H₂O langsamer an.

Der N₂-Molenbruch im Abgas liegt entsprechend der Stoffmengenvergrößerung bei der Verbrennung von C₃H₈ über dem des Frischgases.

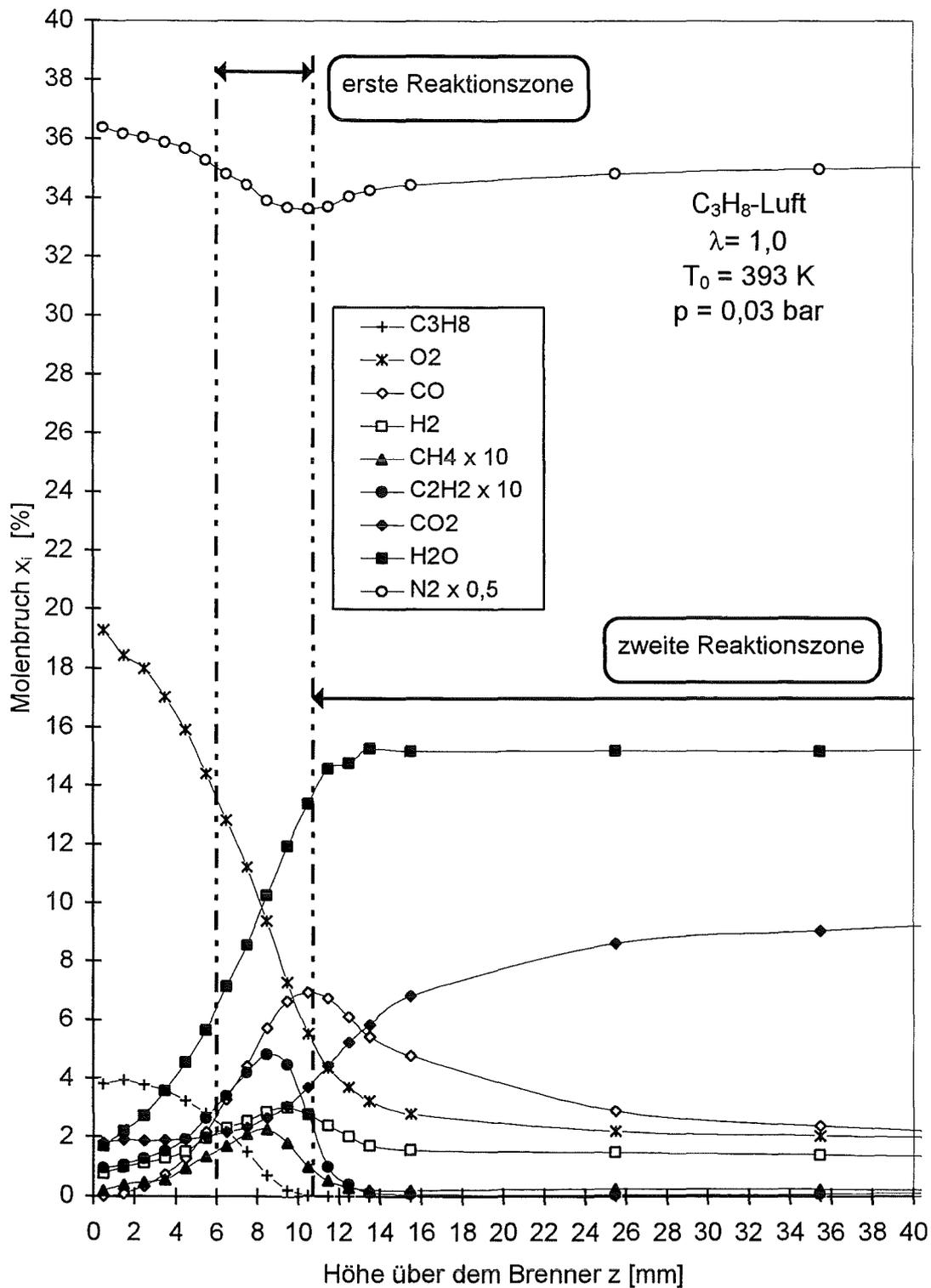
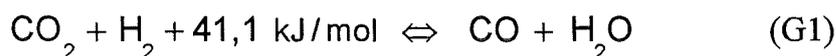


Abbildung 4.6: Molenbrüche der stöchiometrischen $\text{C}_3\text{H}_8\text{-Luft-Flamme}$

Ein Vergleich der gemessenen Molenbrüche der Komponenten CO , CO_2 , H_2 und H_2O , O_2 und N_2 in einer Höhe von 75 mm mit den Molenbrüchen im chemischen Gleichgewicht bei der experimentell ermittelten Temperatur an diesem Ort zeigt, daß der Meßwert von CO_2 etwa 1,2 Mol-%, der von H_2O etwa 0,7 Mol-% und der von N_2 etwa 2 Mol-% zu tief liegt. Der experimentelle Wert von CO liegt 1,4 Mol-% zu hoch, der

von O₂ 1,5 Mol-% und der von H₂ 0,8 Mol-% zu hoch (siehe Anhang C.5). Die Gleichgewichtszusammensetzungen werden mit Hilfe des Programms MATHEMATICA numerisch berechnet.

Die Diskrepanz zwischen den Meßwerten und den berechneten Gleichgewichtswerten zeigt, daß der chemische Gleichgewichtszustand auch am Ende der Brennkammer, 75 mm über der Brennermatrix, noch nicht erreicht ist. Dies ist vor allem durch den geringen Druck in der Brennkammer bedingt ($p = 0,03$ bar). In der Unterdruckatmosphäre dehnt sich die Reaktionszone der Flammen gegenüber der atmosphärischer Flammen etwa um den Faktor 33. Dies bedeutet, daß der Meßort $z = 75$ mm, der sich etwa 66 mm stromab der ersten Reaktionszone in der C₃H₈-Luft-Flamme aus Abbildung 4.6 befindet, einem Abstand von 2 mm von der ersten Reaktionszone in einer atmosphärischen Flamme entspricht. Bei Atmosphärendruck und einer Abgasgeschwindigkeit von ca. 4 m/s entspricht ein Weg von 2 mm näherungsweise einer Reaktionszeit von 0,5 ms. Typische Zeiten, die benötigt werden, damit sich das Wassergasgleichgewicht einstellt, betragen bei 1570 K etwa 10 ms. Das Abgas befindet sich im Wassergasgleichgewicht, wenn für die vorherrschende Temperatur die Molenbrüche von CO₂, H₂, CO und H₂O entsprechend der folgenden Reaktionen den Gleichgewichtswerten entsprechen:



Bei höheren Temperaturen sind die Zeiten, nach denen sich Wassergasgleichgewicht einstellt, geringer als 10 ms, jedoch sind 0,5 ms hierfür auf keinen Fall ausreichend.

4.5.3.2 C₃H₈-CO₂-O₂-Flammen

Der Verlauf der Molenbrüche der ausgewerteten Komponenten über der Brennerhöhe ist bei den untersuchten Synthetischen Luftzahlen 1,2, 1,0 und 0,85 sowie den unterschiedlichen CO₂/O₂-Verhältnissen in der Synthetischen Luft ähnlich. In Abbildung 4.7 sind die Molenbrüche x_i der Komponenten i einer stöchiometrischen C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme über der Brennerhöhe z aufgetragen. Das Verhältnis von CO₂/O₂ beträgt 65/35, der Brennkammerdruck 0,03 bar, der Frischgasvolumenstrom 229 l_N/h und die Frischgastemperatur 393 K. Die Meßdaten sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit untersuchten C₃H₈-CO₂-O₂-Flammen sind in Tabellen im Anhang C.4 aufgeführt.

Ein Vergleich der Molenbruchprofile der stöchiometrischen C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme (Abbildung 4.7) mit denen der stöchiometrischen C₃H₈-Luft-Flamme (Abbildung 4.6) zeigt, daß die C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme dichter auf der Brennermatrix aufsitzt.

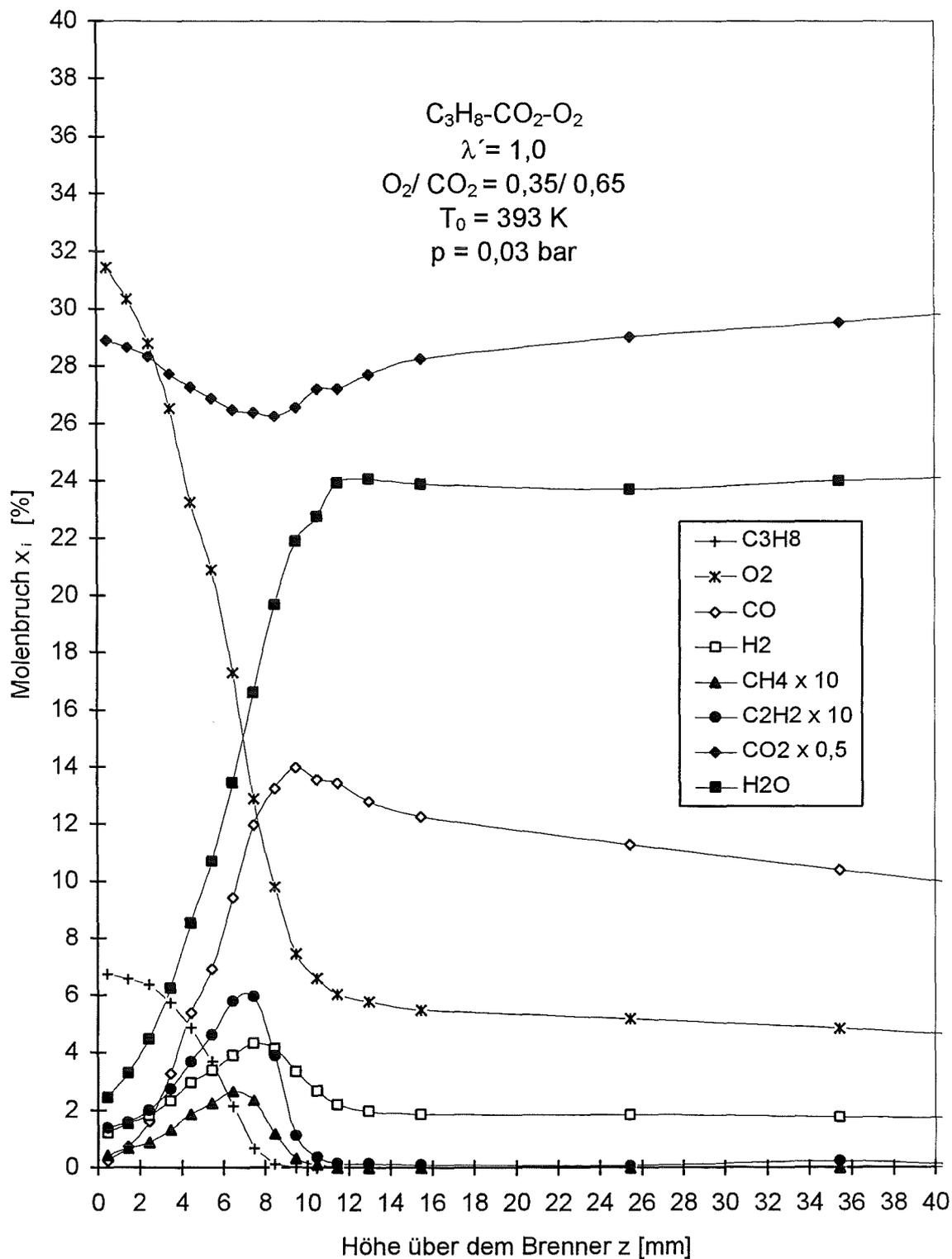


Abbildung 4.7: Molenbrüche der stöchiometrischen $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

Eine Gegenüberstellung der gemessenen Molenbrüche von CO_2 , H_2O , CO , H_2 und O_2 der stöchiometrischen $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme bei $z = 75\text{ mm}$ mit der Gleichgewichtszusammensetzung bei der experimentell ermittelten Temperatur an diesem Ort (Abbil-

dung 4.3) zeigt, daß sich auch in der stöchiometrischen $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme das Wassergasgleichgewicht (G1) am Ende der Brennkammer noch nicht eingestellt hat (siehe Vergleichsdaten im Anhang C.5).

In den stöchiometrischen, fetten und mageren $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft sind die Bildungsraten von CO bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas, der maximale bezogene CO-Molenbruch und die angestrebten bezogenen Abgaswerte von CO deutlich höher als in den $C_3H_8-H_2O-O_2$ - und in den C_3H_8 -Luft-Flammen (siehe Abbildung 4.8 a, b, c).

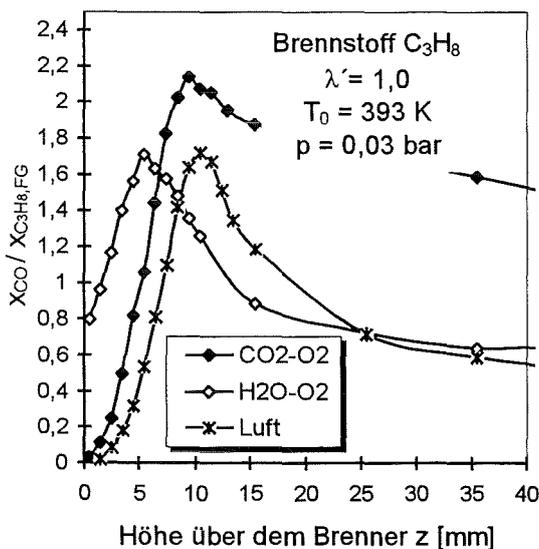


Abbildung 4.8 a: CO-Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in stöchiometrischen Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

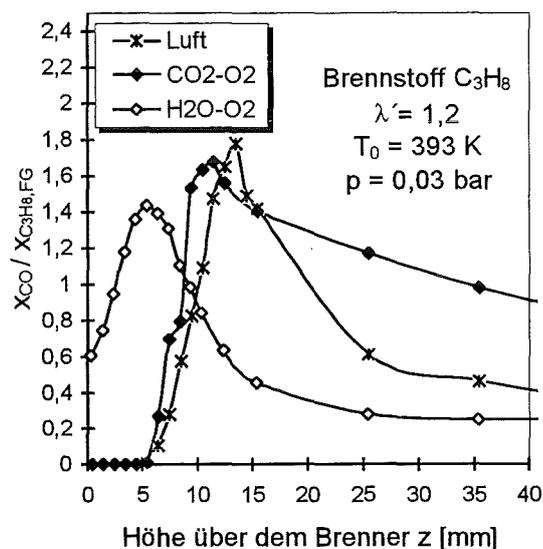


Abbildung 4.8 b: CO-Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in mageren Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

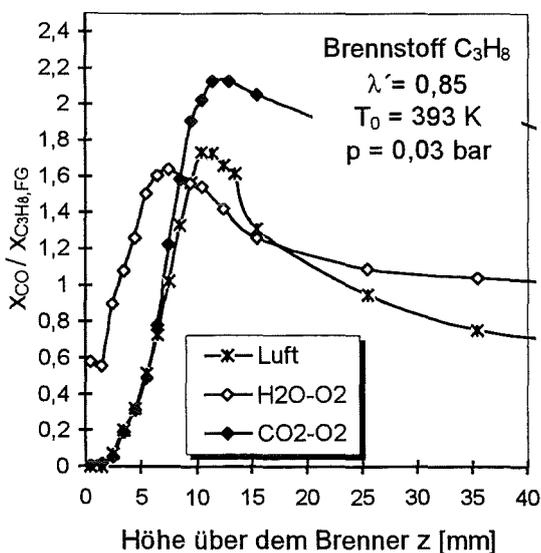


Abbildung 4.8 c: CO-Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in fetten Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

Die Ursache für die erhöhte Bildung von CO in C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flammen ist darin zu suchen, daß CO nicht nur als Produkt der Brennstoffoxidation entsteht, sondern zusätzlich durch Dissoziationsreaktionen von CO_2 , welches in diesen Flammen in großen Mengen vorhanden ist. Die Dissoziation von CO_2 ist auch die Ursache für die hohen CO-Werte in der Abgaszone der C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flammen, da bei den vorherrschenden Temperaturen (siehe Abbildung 4.3) im angestrebten chemischen Gleichgewichtszustand der Anteil der dissoziierten CO_2 -Moleküle hoch ist. Dissoziationsreaktionen von Flammen nehmen zudem mit sinkendem Druck zu, d.h. bei Unterdruckflammen ist die Dissoziation stärker ausgeprägt als bei atmosphärischen Flammen.

Die bezogenen maximalen CO-Molenbrüche liegen aufgrund des geringeren CO_2 -Molenbruchs bei stöchiometrischer Verbrennung und einem O_2 -Molenbruch von 40 % in der Synthetischen Luft tiefer als bei einem O_2 -Molenbruch von 35 % (siehe Abbildung 4.9).

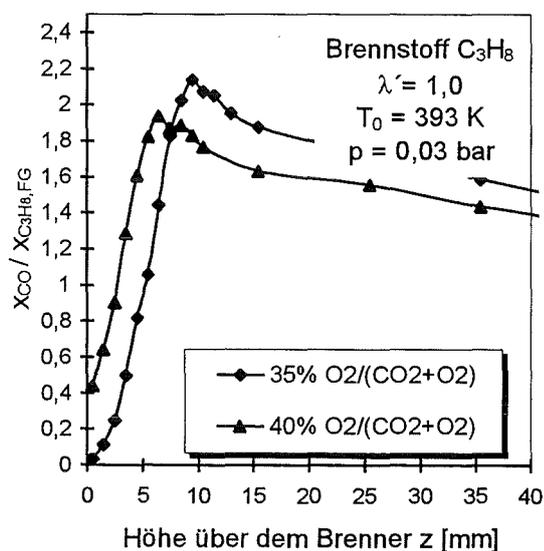


Abbildung 4.9: CO-Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in stöchiometrischen Flammen mit Synthetischer Luft mit 35 Mol-% und 40 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

Die bezogenen Spitzenmolenbrüche des im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgewerteten stabilen Zwischenprodukts C_2H_2 liegen sowohl in der mageren als auch in der stöchiometrischen und in der fetten C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flamme unter den bezogenen Werten in den C_3H_8 -Luft-Flammen (siehe Abbildung 4.10 a, b, c).

Die Spezies C_2H_2 wird in der Verbrennungstechnik als Rußvorläufer bezeichnet. *Harris* und *Weiner* zeigen (in *Glassman* (1987)), daß der größte Teil des entstandenen Rußes in Kohlenwasserstoffflammen auf ein Anwachsen von Polyaromaten durch Anlagerung von C_2H_2 -Molekülen zurückzuführen ist.

Die hier dargestellten C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flammen neigen, wie die Abbildungen 4.10 a, b, c zeigen, demnach in geringerem Maße zur Rußbildung als die C_3H_8 -Luft-Flammen. Die experimentellen Befunde von *Herbst* (1965) bestätigen diesen Sachverhalt.

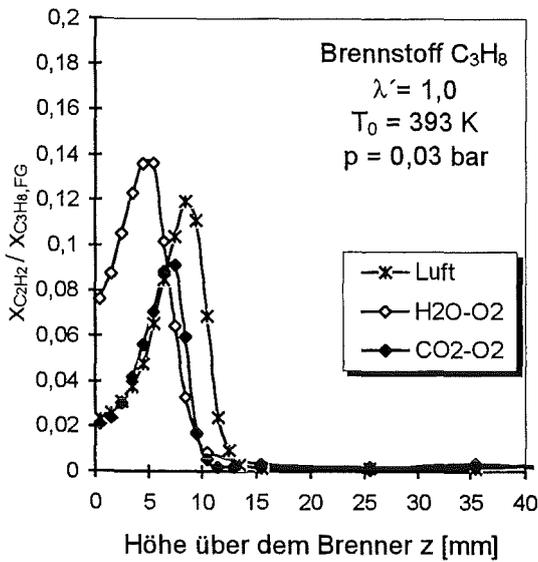


Abbildung 4.10 a: C_2H_2 -Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in stöchiometrischen Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

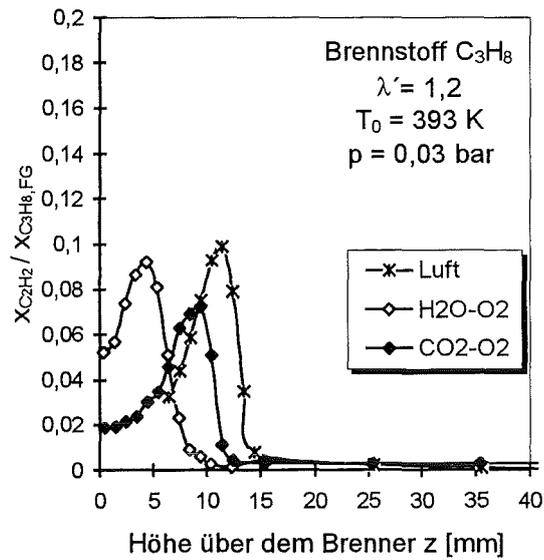


Abbildung 4.10 b: C_2H_2 -Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in mageren Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

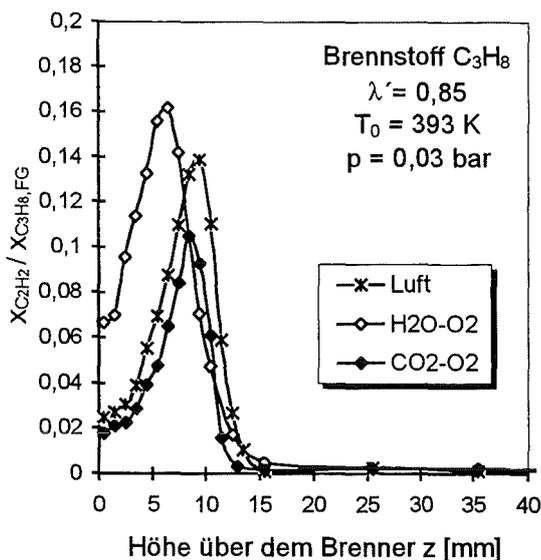


Abbildung 4.10 c: C_2H_2 -Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in fetten C_3H_8 -CO₂-O₂-, C_3H_8 -H₂O-O₂- und C_3H_8 -Luft-Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

Ein Vergleich der C_2H_2 -Molenbrüche in einer mageren ($\lambda = 1,2$), einer stöchiometrischen ($\lambda = 1,0$) und einer fetten C_3H_8 -CO₂-O₂-Flamme ($\lambda = 0,85$) (Abbildung 4.10a, b, c) zeigt, daß der C_2H_2 -Spitzenmolenbruch mit abnehmender Synthetischer Luftzahl zu-

nimmt. Diese Zunahme ist auf die Verschiebungen der Reaktionspfade im Kohlenwasserstoffoxidationsmechanismus zurückzuführen. Mit zunehmendem Brennstoffgehalt wird die Rekombination von CH_3 -Radikalen wahrscheinlicher, und der C_2 -Reaktionspfad wird gegenüber dem C_1 -Reaktionspfad verstärkt (siehe Abbildung 2.1).

Wird der bezogene C_2H_2 -Molenbruch der C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flamme mit 35 Mol-% O_2 und mit 40 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft über der Brennerhöhe aufgetragen (Abbildung 4.11), so reduziert sich der maximale C_2H_2 -Molenbruch durch die Erhöhung des O_2 -Molenbruchs kaum.

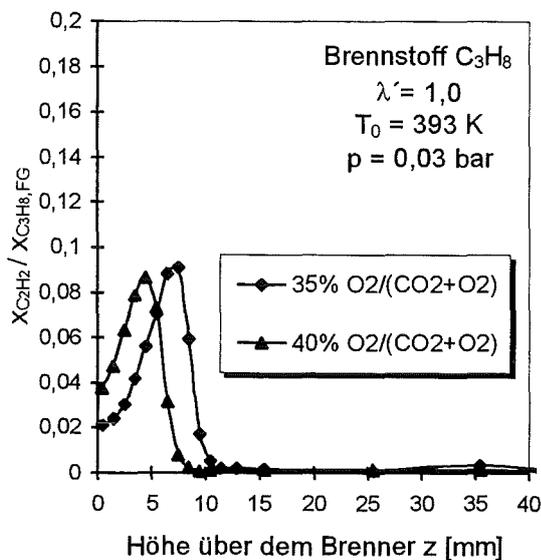


Abbildung 4.11: C_2H_2 -Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in stöchiometrischen Flammen mit Synthetischer Luft mit 35 Mol-% und 40 Mol-% O_2 im O_2 - CO_2 -Gemisch

4.5.3.3 C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen

Auch die Profile der ausgewerteten Komponenten der untersuchten C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen bei Synthetischen Luftzahlen von 0,85, 1,0 und 1,2 und einem O_2 -Molenbruch von 35 % und 40 % in der Synthetischen Luft sind grundsätzlich ähnlich.

In Abbildung 4.12 sind die Molenbrüche x_i der Komponenten i der stöchiometrischen C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flamme über der Brennerhöhe aufgetragen. Das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ beträgt 65/35, der Brennkammerdruck 0,03 mbar, der Frischgasvolumenstrom 229 $\text{l}_\text{N}/\text{h}$ und die Frischgastemperatur 393 K. Die Meßdaten sämtlicher im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen sind in Anhang C.4 tabellarisch aufgeführt.

An den Profilen der stöchiometrischen C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flamme (Abbildung 4.12) ist deutlich zu erkennen, daß die Flamme dichter auf der Matrix aufsitzt als die stöchio-

metrische $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme (Abbildung 4.7) und die stöchiometrische C_3H_8 -Luft-Flamme (Abbildung 4.6).

Der Molenbruch von H_2O durchläuft im Gegensatz zum Molenbruch von CO_2 in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme und im Gegensatz zum Molenbruch von N_2 in der C_3H_8 -Luft-Flamme kein Minimum, da das Produkt H_2O in Kohlenwasserstoffflammen im Vergleich zum Produkt CO_2 schon nach sehr kurzer Reaktionszeit gebildet wird. Die H_2O -Bildung überlagert den Effekt der Abnahme des Molenbruchs von H_2O , welcher aus der Zunahme der Gesamtstoffmenge bei der C_3H_8 -Verbrennung resultiert.

Ein Vergleich der gemessenen Molenbrüche von CO_2 , H_2O , CO , H_2 und O_2 in der stöchiometrischen $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme bei $z = 75$ mm mit der Gleichgewichtszusammensetzung bei der experimentell ermittelten Temperatur an diesem Ort (Abbildung 4.4) zeigt, daß auch in der stöchiometrischen $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme am Ende der Brennkammer kein chemisches Gleichgewicht erreicht wird (siehe Vergleichsdaten im Anhang C.5).

Die berechneten CO-Gleichgewichtswerte liegen in den $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen in einer Höhe von 75 mm über der Brennermatrix tiefer als in den $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen und den C_3H_8 -Luft-Flammen. Das Wassergasgleichgewicht (G1) verschiebt sich durch die in diesen Flammen vorliegenden hohen H_2O -Molenbrüche und durch die tieferen Temperaturen in diesen Flammen nach dem Prinzip von *Le Chatelier* (siehe Abbildung 4.3, 4.4 und 4.5) hin zu den Komponenten CO_2 und H_2 .

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Molenbrüche zeigen jedoch, daß die angestrebten Endwerte der bezogenen CO-Molenbrüche in sämtlichen $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen im Rahmen der Meßgenauigkeit trotz tieferer Temperaturen (siehe Abbildung 4.4 und 4.5) in etwa gleich hoch liegen wie in den C_3H_8 -Luft-Flammen (siehe Abbildung 4.8 a, b, c). Dies bedeutet, daß die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Meßergebnisse keinen Hinweis auf eine beschleunigte CO-Oxidation in $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen im Vergleich zu C_3H_8 -Luft-Flammen geben, obwohl *Friedmann* und *Cyphers* (1965) (siehe Kapitel 2.3.1.2) in ihren Experimenten eine leichte Beschleunigung finden.

Die bezogenen CO-Spitzenmolenbrüche liegen in der stöchiometrischen und der fetten $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme ähnlich hoch wie in den C_3H_8 -Luft-Flammen, lediglich bei magerer Verbrennung ist eine Absenkung des CO-Spitzenwertes zu erkennen.

Die Bildungsrate der bezogenen H_2 -Molenbrüche ist bei $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen erhöht, wie aus dem stärkeren Anstieg des H_2 -Molenbruchs mit zunehmender Brennerhöhe im Vergleich zu den $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und den C_3H_8 -Luft-Flammen zu erkennen ist (siehe Abbildung 4.13 a, b, c).

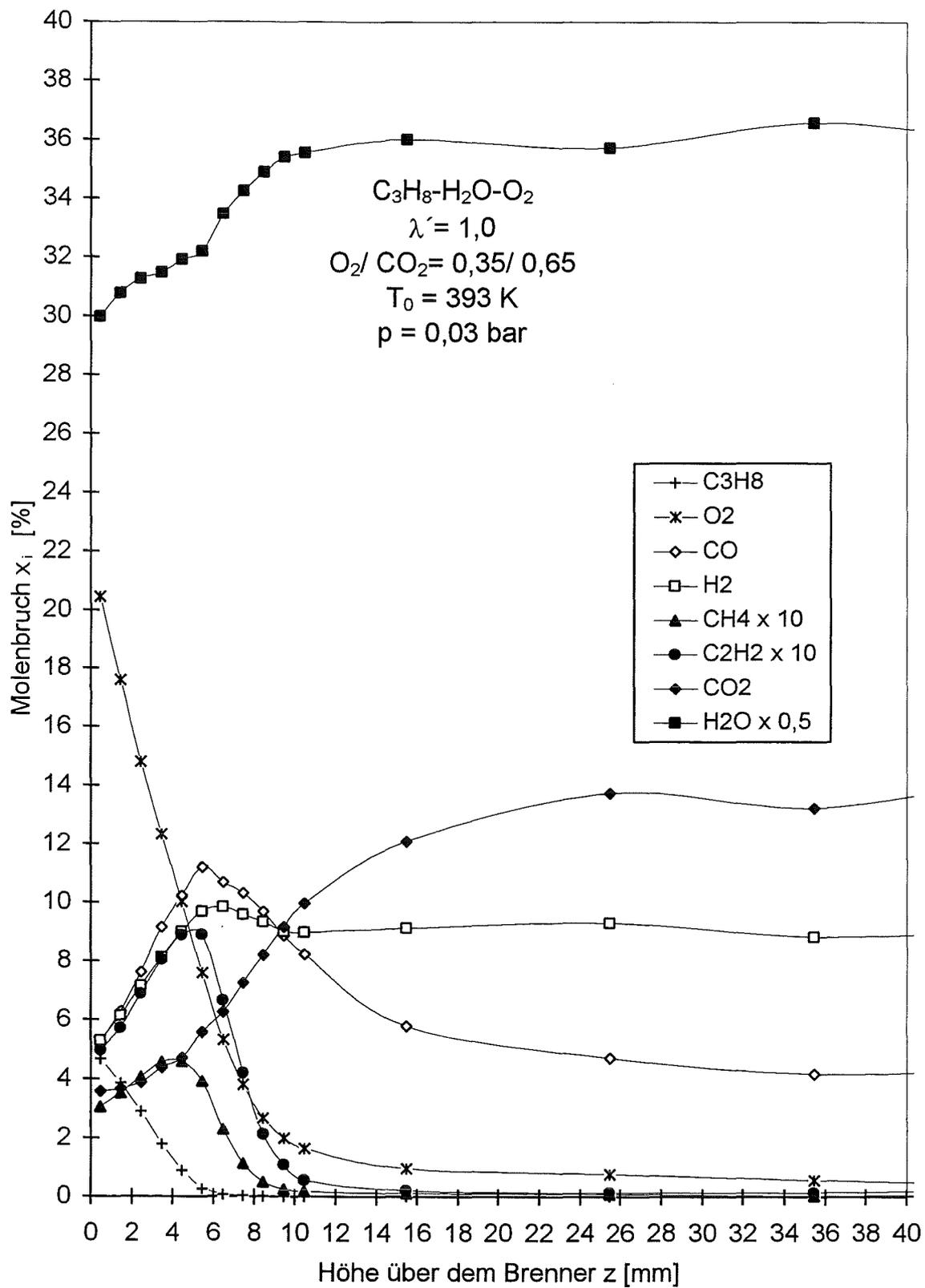


Abbildung 4.12: Molenbrüche der stöchiometrischen $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme

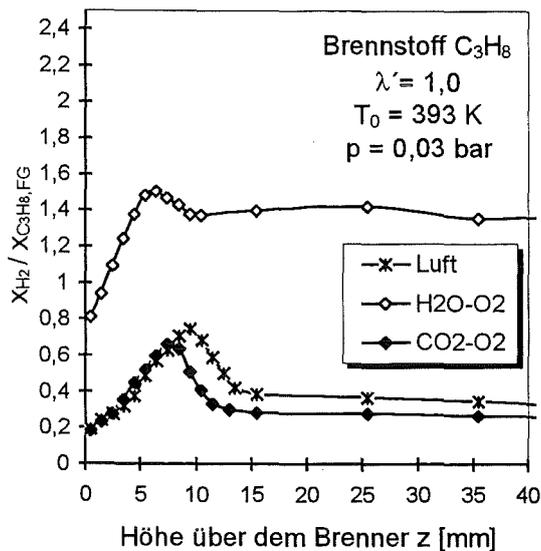


Abbildung 4.13 a: H_2 -Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in stöchiometrischen Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

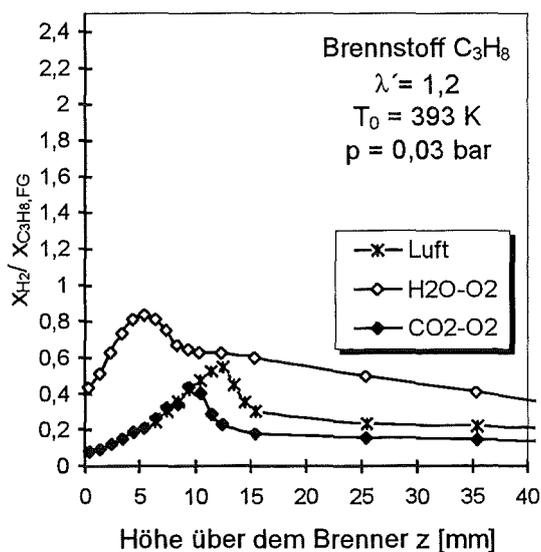


Abbildung 4.13 b: H_2 -Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in mageren Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

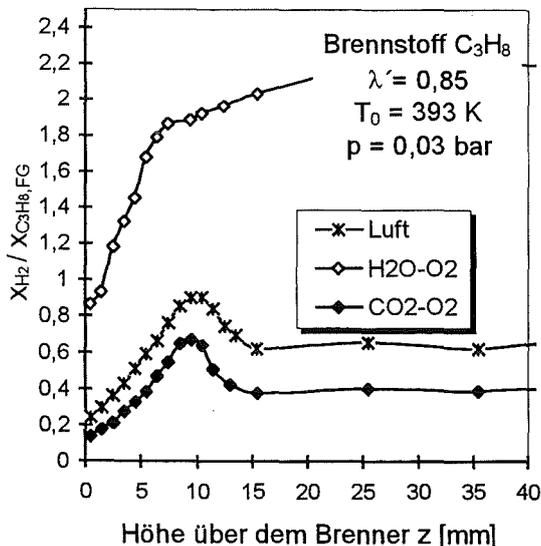


Abbildung 4.13 c: H_2 -Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in fetten Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

Die erhöhte H_2 -Bildungsrate in $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen ist bedingt durch die Überlagerung der H_2 -Bildung aus der Kohlenwasserstoffoxidation und der mit steigender Temperatur zunehmenden H_2O -Dissoziation. Die bezogenen Spitzenmolenbrüche und die angestrebten Endwerte von H_2 liegen in $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen um das zwei- bis fünf-fache gegenüber den Molenbrüchen in C_3H_8 -Luft- und $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen höher. Ursache hierfür ist die Dissoziation des in großen Mengen vorhandenen H_2O . Der maximale H_2 -Molenbruch wird in der stöchiometrischen und in der mageren C_3H_8 -

H₂O-O₂-Flamme relativ zum Ort des maximalen C₂H₂-Molenbruchs später durchlaufen, d.h. die Oxidation von H₂ wird durch den hohen H₂O-Gehalt verzögert. In der fetten C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme durchläuft der H₂-Molenbruch kein Maximum mehr, sondern nimmt kontinuierlich zu, da H₂ in fetten Flammen aufgrund der unvollständigen Verbrennung Verbrennungsprodukt ist.

Ein Vergleich der bezogenen H₂-Molenbrüche in stöchiometrischen C₃H₈-H₂O-O₂-Flammen bei 35 Mol-% und 40 Mol-% O₂ zeigt, daß entsprechend dem abnehmenden H₂O-Molenbruch die H₂-Bildungsrate, der maximale und der am Ende der Brennkammer erreichte H₂-Molenbruch deutlich abnehmen (Abbildung 4.14).

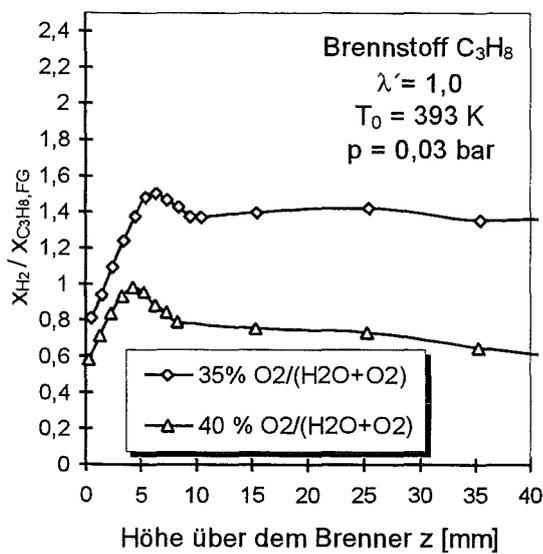


Abbildung 4.14: H₂-Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in stöchiometrischen Flammen mit Synthetischer Luft mit 35 Mol-% und 40 Mol-% O₂ in der Synthetischen Luft

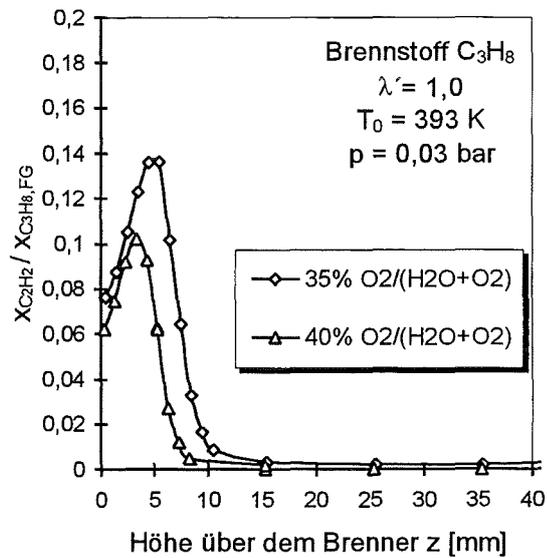


Abbildung 4.15: C₂H₂-Molenbrüche bezogen auf den Brennstoffgehalt im Frischgas in stöchiometrischen Flammen mit Synthetischer Luft mit 35 Mol-% und 40 Mol-% O₂ in der Synthetischen Luft

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten C₃H₈-H₂O-O₂-Flammen weisen einen höheren C₂H₂-Peak auf als die C₃H₈-Luft- und die C₃H₈-CO₂-O₂-Flammen (Abbildung 4.10 a, b, c). Wie bereits in Kapitel 4.5.3.2 erwähnt, begünstigt ein hoher C₂H₂-Spitzenmolenbruch die Rußbildung. Jedoch ist der Molenbruch von C₂H₂ nur ein Parameter, der die Rußbildung beeinflusst. Die vorherrschenden Temperaturen, der Molenbruch von O₂ sowie der Molenbruch von aktiven Spezies, wie der von OH-Radikalen, sind weitere entscheidende Faktoren.

Abbildung 4.15 zeigt, daß mit abnehmendem H₂O-Molenbruch und mit zunehmendem Molenbruch von O₂ in der Synthetischen Luft der bezogene maximale Molenbruch an

C_2H_2 deutlich sinkt. Bei den $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen ist eine solche Abnahme nicht zu verzeichnen.

Für die Messungen der Gaszusammensetzungen in den Reaktionszonen von $C_3H_8-CO_2-O_2$ -, $C_3H_8-H_2O-O_2$ - und C_3H_8 -Luft-Flammen können zusammenfassend folgende Punkte festgehalten werden.

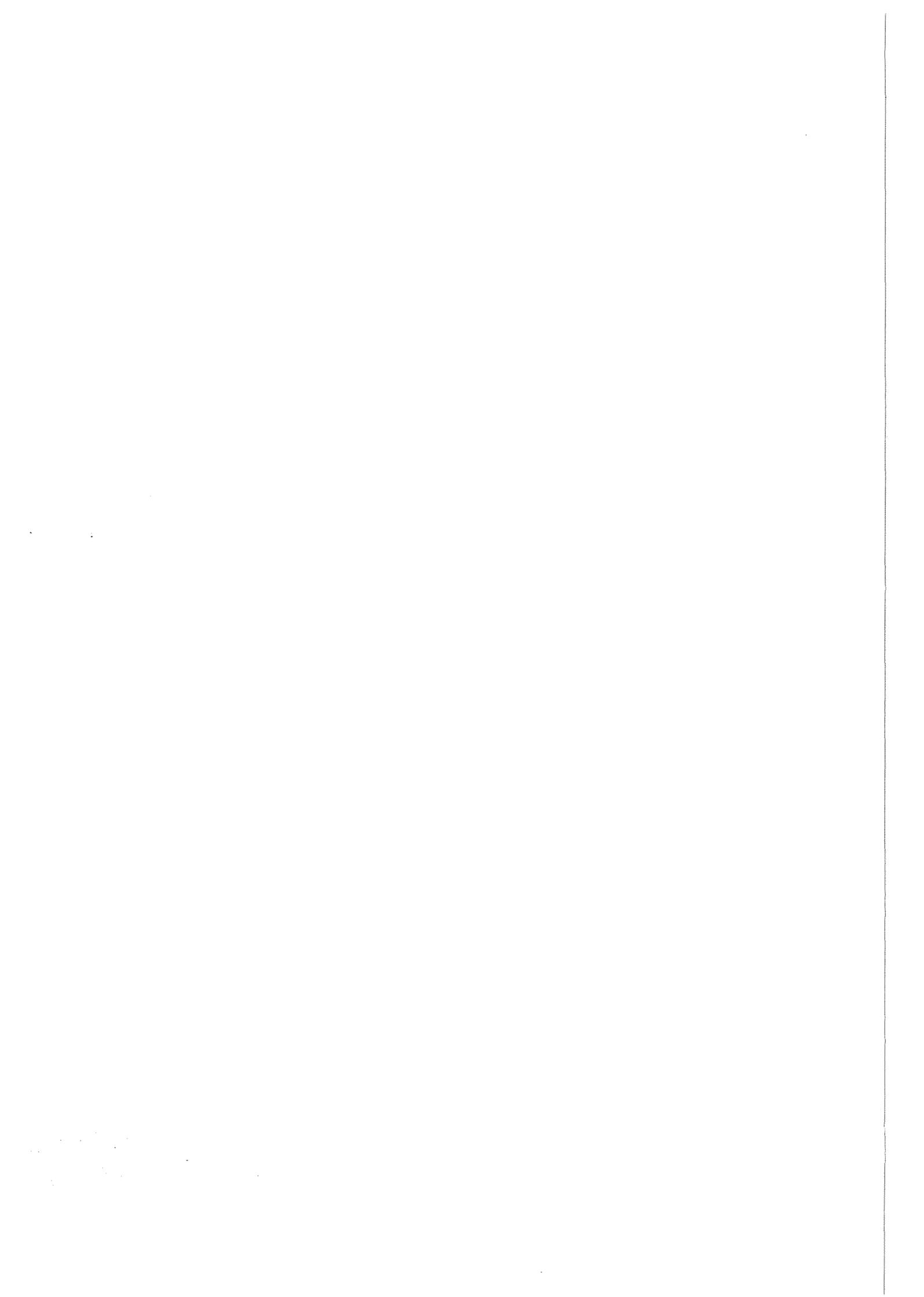
Die $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen weisen erhöhte maximale CO-Molenbrüche in der Reaktionszone auf. Die CO-Abgaswerte liegen am Ende der Brennkammer ebenfalls höher als in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten C_3H_8 -Luft- und $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen.

In den $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen werden im Vergleich zu den $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und C_3H_8 -Luft-Flammen erhöhte maximale Molenbrüche der Komponente H_2 in der Reaktionszone und der Abgaszone aufgenommen.

Entgegen den Erwartungen können die experimentellen Befunde der vorliegenden Arbeit nicht bestätigen, daß eine Zugabe von H_2O eine Beschleunigung der Oxidation von CO bewirkt, da die bezogenen CO-Molenbrüche im Abgas der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen ähnliche Werte wie in den C_3H_8 -Luft-Flammen aufweisen, obwohl die Temperaturen der Flammen mit H_2O im Frischgasgemisch tiefer liegen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte fette $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme ($\lambda' = 0,85$) zeigt einen kleineren bezogenen C_2H_2 -Spitzenwert in der Reaktionszone als die C_3H_8 -Luft-Flamme bei gleicher Stöchiometrie. Die $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme zeigt einen höheren bezogenen C_2H_2 -Spitzenwert. Da in Kohlenwasserstoffflammen erwiesen ist, daß C_2H_2 als Ausgangsspezies am Wachstum von Rußpartikeln maßgeblich beteiligt ist, fällt die Rußbildungsneigung der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme demzufolge geringer aus als die der C_3H_8 -Luft-Flamme, die der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme hingegen höher.

In der Literatur dargestellte Prozesse mit Rauchgasrückführung zeigen jedoch oftmals Emissionen von CO und H_2 , die mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Meßergebnissen qualitativ nicht übereinstimmen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß vornehmlich der Einfluß der Rückführung auf die Rauchgasemissionen von NO, CO und die von Restkohlenwasserstoffen im konkreten technischen Anwendungssystem von Interesse ist. In technischen Verbrennungsprozessen sind Brennstoff und Sauerstoff meist nicht voll vorgemischt, es liegt oftmals turbulente Strömung vor und die Prozeßführungen sind teilweise instationär. So sind die von *Ueberschär* (1983) aufgenommenen geringeren CO-Emissionen von direkteinspritzenden Diesel-Motoren mit heißer Rauchgasrückführung z.B. auf den besseren Ausbrand zurückzuführen, der dadurch erzielt wird, daß u.a. die im Rauchgas enthaltenen Schadstoffe nochmals dem Verbrennungsprozeß zugeführt werden. Der Effekt des besseren Ausbrandes ist bei instationären Prozessen wie der motorischen Verbrennung so dominant, daß die reaktionskinetischen Einflüsse von CO_2 und H_2O auf die Verbrennung nicht ins Gewicht fallen.



5 Berechnung der Zustandsgrößen in ebenen, stationären Flammen

Um eine stationär brennende Flamme vollständig zu beschreiben, ist es notwendig, die Temperatur, die Gemischzusammensetzung, die Dichte und die Geschwindigkeit der Strömung an jedem Ort zu bestimmen.

Zur Simulation eines Verbrennungsprozesses müssen deshalb die Erhaltungsgleichungen der Enthalpie, der allgemeinen Kontinuität und die Erhaltung der Masse jeder Spezies gelöst werden. In der Massenbilanz einer Spezies ist der chemische Produktionsterm enthalten, der aus den kinetischen Daten sämtlicher Reaktionen, in denen diese Spezies verbraucht oder gebildet wird, resultiert. Es entsteht ein Satz von Differentialgleichungen, der alle wesentlichen in den Verbrennungsvorgang integrierten Teilprozesse beinhaltet (*Fristrom und Westenberg (1965), Warnatz und Maas (1993)*).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das von *Warnatz (1989)* entwickelte Programm-Paket MIXFLA verwendet. Mit diesem Programm-Paket werden Molenbruch- und Temperaturprofile von stationären laminaren eindimensionalen Vormischflammen berechnet. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen, der kinetischen Daten, der thermodynamischen Daten und der Stoffdaten erfolgt die Lösung der instationären Erhaltungsgleichungen. Die instationären Gleichungen konvergieren durch wiederholte Iteration gegen den stationären Zustand, indem die Konzentrationen sämtlicher Spezies i und das Temperaturprofil nur noch Funktion des Ortes z sind

Der Reaktionsmechanismus und die kinetischen Daten zur Beschreibung der Verbrennung von C_3H_8 werden von *Klaus (1997)* übernommen und sind dem Anhang D zu entnehmen.

5.1 Erhaltungsgleichungen

Bei der Herleitung der Erhaltungsgleichungen für eindimensionale laminare Flammen werden in dem Programm MIXFLA folgende Vereinfachungen und Annahmen getroffen (*Warnatz und Maas (1993)*):

- Es gilt das ideale Gasgesetz

- Das System ist kontinuierlich, d.h. die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist klein gegenüber der Flammendicke
- Es herrscht konstanter Druck, d.h. Viskositätseffekte können vernachlässigt werden
- Die kinetische Energie der Gasmoleküle ist vernachlässigbar
- Der Einfluß der Wärmestrahlung soll nicht betrachtet werden
- Es herrscht lokales thermisches Gleichgewicht
- Die Flamme brennt stationär

Die Erhaltungsgleichung der Gesamtmasse (allgemeine Kontinuität) lautet mit der Dichte ρ , der Geschwindigkeit u , der Zeit t und der Ortskoordinate z für eindimensionale Strömungen:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial z} = 0 \quad (5.1)$$

Die Erhaltungsgleichungen der Spezies i ergeben sich zu

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho w_i u_i)}{\partial z} = M_i r_i \quad (5.2)$$

mit der Molmasse M_i , der Reaktionsgeschwindigkeit r_i und dem Massenanteil w_i der Spezies i . u_i steht für die Massengeschwindigkeit der Spezies i , t steht für die Zeit. Es gilt folgender Zusammenhang zwischen dem Massenanteil w_i der Spezies i und dem Molenbruch x_i , \bar{M} steht für die mittlere Molmasse des Gemisches:

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\bar{M}} \quad .$$

Mit dem Stoffdiffusionsfluß j_i und der Zerlegung der Massengeschwindigkeit in die Schwerpunktgeschwindigkeit u und die Geschwindigkeit U_i der Spezies i relativ zum Schwerpunkt des Gemisches infolge von Stoffdiffusion

$$j_i = \rho w_i U_i \quad , \quad (5.3) \quad u_i = u + U_i \quad , \quad (5.4)$$

sowie unter Berücksichtigung der allgemeinen Kontinuität folgt aus (5.2):

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho \cdot u \frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{\partial j_i}{\partial z} = M_i r_i \quad . \quad (5.5)$$

Für die Enthalpie h des Gemisches ergibt sich mit (5.3) und (5.1) bei konstantem Druck folgende Erhaltungsgleichung:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (j_q) - \left(\rho u c_p + \sum_i j_i c_{p,i} \right) \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_i h_i M_i r_i \quad . \quad (5.6)$$

Hierin steht c_p für die Wärmekapazität des Gemisches, T für die Temperatur, j_q für den Wärmefluß und h_i für die massenbezogene spezifische Enthalpie der Komponente i .

5.2 Transportprozesse

Für den Transport von Wärme durch Wärmeleitung gilt im stationären Zustand das erste empirische Gesetz von *Fourier* mit der Wärmeleitfähigkeit λ in W/mK und dem Wärmefluß j_q in W/m².

$$j_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.7)$$

Wärmeflüsse durch den *Dufour*-Effekt, d.h. Wärmetransport aufgrund von Konzentrationsgradienten, können in Verbrennungsprozessen vernachlässigt werden (*Warnatz und Maas* (1993)).

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Mischung erfolgt durch Kombination der linearen Mischungsregel mit der reziproken Mischungsregel:

$$\lambda = 0,5 \left[x_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{x_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad (5.8)$$

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Mischung mit dem einfachen Ansatz (5.8) führt nach *Mathur* (1967) zu geringen Abweichungen von den tatsächlichen Werten.

Stofftransport erfolgt durch Konzentrationsgradienten (Stoffdiffusion), durch Temperaturgradienten (Thermodiffusion, *Soret*-Effekt) und durch Druckgradienten (Druckdiffusion). Druckdiffusionsvorgänge sind nach *Warnatz und Maas* (1993) bei Verbrennungsvorgängen meist vernachlässigbar und werden im Programm MIXFLA nicht berücksichtigt. Thermodiffusionsvorgänge müssen nur für kleine Moleküle (wie z.B. H₂) in Betracht gezogen werden. Für stationäre Strömungen gilt in einem Streckensegment dz :

$$j_i = -D_{i,M} \rho \frac{\partial w_i}{\partial z} - \frac{D_{i,T}}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.9)$$

Hierin steht $D_{i,M}$ für den Stoffdiffusionskoeffizienten der Spezies i in einer Multikomponenten-Mischung und $D_{T,i}$ für den Thermodiffusionskoeffizienten der Spezies i .

Die Berechnung der Stoffdiffusionskoeffizienten der Komponenten i in einer Mischung aus S Spezies erfolgt nach einem von *Stefan* (1874) hergeleiteten vereinfachten empirischen Ansatz aus den binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,k}$:

$$D_{i,M} = \frac{1 - w_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{i,k}}} \quad (5.10)$$

5.3 Die Formulierung der chemischen Produktionsterme

Die chemischen Produktionsterme r_i treten sowohl in den Spezieserhaltungsgleichungen sämtlicher in der Flamme auftretender Spezies i (Gleichung (5.5)) als auch in der Erhaltung der Enthalpie (Gleichung ((5.6)) auf. Die Produktionsterme stellen eine Koppelung zwischen den Transportgleichungen und den chemischen Reaktionen her.

Der Produktionsterm der Spezies i ist gleich der Änderung der Konzentration c_i mit der Reaktionszeit t . Unter der Konzentration c_i einer Spezies i wird die auf das Volumen V bezogene Stoffmenge n_i verstanden. Es gilt:

$$r_i = \left[\frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{chem}} \quad \text{mit} \quad c_i = \frac{n_i}{V}. \quad (5.11)$$

Die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen c_i in einem System aus r Elementarreaktionen können wie folgt dargestellt werden:

$$\left[\frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{chem}} = \sum_{r=1}^R \left[k_r \cdot (v_{ri}^{(p)} - v_{ri}^{(a)}) \cdot \prod_{i=1}^S c_i^{v_{ri}^{(a)}} \right], \quad i=1, \dots, S, \quad r=1, \dots, R. \quad (5.12)$$

$v_{ri}^{(p)}$ bzw. $v_{ri}^{(a)}$ bezeichnen die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte bzw. der Ausgangsstoffe in der Elementarreaktion r , c_i die Konzentrationen der Spezies i , k_r steht für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen r . Die Darstellung der Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskoeffizienten erfolgt mit der *Arrhenius-Beziehung* (Gleichung (2.2)).

Die Verbrennung von Propan kann nach *Klaus* (1997) durch einen Reaktionsmechanismus mit 538 Elementarreaktionen beschrieben werden (siehe Anhang D). An diesem Mechanismus sind 50 Spezies beteiligt.

5.4 Randbedingungen

Das Simulationsprogramm MIXFLA (*Warnatz* (1989)) bietet einerseits die Möglichkeit die Struktur von laminaren, flachen, frei brennenden, adiabaten Flammen zu berechnen, andererseits laminare, flache, brennerstabilisierte (nicht adiabate) Flammen zu simulieren.

Für eine Flamme, die auf einem gekühlten Brenner stabilisiert ist, wird im stationären Zustand die folgende Randbedingung auf der kalten Seite angenommen:

$$T_c = T_u .$$

c steht für „cold boundary“ und u für „unburnt gas“. T_c ist die Temperatur des Frischgases am Austritt aus der Brennerplatte. Sie resultiert aus der Wärmebilanz um die gekühlte Brennerplatte. *Warnatz* (1977) setzt also einen ideal gekühlten Brenner voraus.

Dient der Brenner nicht nur als Wärmesenke, sondern verhindert er zusätzlich eine Rückdiffusion der Verbrennungsprodukte, so gilt für die Massenbrüche w_i sämtlicher Spezies i , ausgenommen der Massenbrüche von H-Atomen und H_2 , auf der kalten Seite:

$$w_{i,c} = w_{i,u} - \frac{j_{i,c}}{\rho u} .$$

j steht hierin für den Stoffdiffusionsstrom, ρ für die Dichte und u für die Geschwindigkeit. Aufgrund der Rekombination von H-Atomen zu H_2 an der Brennerplatte gilt:

$$w_{\text{H-Atome},c} = w_{\text{H-Atome},u} = 0 .$$

Damit folgt für den Massenbruch von H_2 :

$$w_{H_2,c} = w_{H_2,u} - \frac{j_{H_2,c}}{\rho u} - \frac{j_{\text{H-Atome},c}}{\rho u} .$$

Auf der Abgasseite formuliert *Warnatz* (1978) die Randbedingungen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_h = \text{konst}, \quad \left(\frac{\partial w_i}{\partial z} \right)_h = \text{konst} .$$

Hier steht z für die Ortskoordinate senkrecht zur Flammenfront und h für „hot boundary“.

Die Randbedingungen auf der kalten Seite der Flammenfront lauten für frei brennende Flammen:

$$w_{i,c} = w_{i,u}, \quad T_c = T_u .$$

Auf der heißen Seite der Flammenfront formuliert *Warnatz* (1977) für die frei brennenden Flammen die gleichen Randbedingungen wie für die brennerstabilisierten.

5.5 Ergebnisse der Berechnung brennerstabilisierter $C_3H_8-CO_2-O_2$, $C_3H_8-H_2O-O_2$ - und C_3H_8 -Luft-Flammen

Die experimentell ermittelten Molenbruchprofile sämtlicher brennerstabilisierter Flammen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt werden, kann das von Warnatz (1989) entwickelte Simulationsprogramm MIXFLA nicht befriedigend simulieren. Die Anpassung des Gitternetzes an das gegebene Problem ist unzureichend, da in den hier durchgeführten Experimenten die Flammen in einer vergleichsweise großen Distanz zur Matrix (ca. 10 mm) stabilisiert werden. Das Simulationsprogramm MIXFLA bietet keine Möglichkeiten das Gitternetz in der Vorheizzone zu strecken, um die Anzahl der Gitterpunkte in diesem Bereich zu reduzieren. Da Warnatz die Gesamtzahl der Gitterpunkte auf maximal 41 festlegt, verbleibt zur Diskretisierung der Reaktionszone eine nicht ausreichende Anzahl von Punkten.

Um dennoch das Simulationsprogramm mit experimentellen Daten dieser Arbeit vergleichen zu können, werden frei brennende $C_3H_8-CO_2-O_2$ -, $C_3H_8-H_2O-O_2$ - und C_3H_8 -Luft-Flammen berechnet.

5.6 Ergebnisse der Berechnung frei brennender $C_3H_8-CO_2-O_2$ -, $C_3H_8-H_2O-O_2$ - und C_3H_8 -Luft-Flammen

Werden mit dem Programm MIXFLA (Warnatz (1989)) frei brennende adiabate Flammen berechnet, so wird zusätzlich zum Temperaturprofil und den Molenbruchprofilen die laminare adiabate Brenngeschwindigkeit bestimmt.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Geschwindigkeiten (siehe Kapitel 3) können aufgrund der geringen Wärmeverluste an den Brenner als adiabate laminare Brenngeschwindigkeiten betrachtet und mit den berechneten Werten verglichen werden.

Durch einem Vergleich der gemessenen und berechneten Geschwindigkeiten kann die Simulation der $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Verbrennung verifiziert werden. In Kapitel 5.5.1 werden die Ergebnisse dieses Vergleichs dargestellt.

Die verifizierten Simulationen der Flammen bestätigen gleichzeitig den Reaktionsmechanismus, der bei der Durchführung der Rechnungen verwendet wird, sowie die kinetischen Daten (siehe Anhang D). Reaktionsflußanalysen mit den berechneten Flammenstrukturen ermöglichen dann eine Erforschung charakteristischer Reaktionswege, und Sensitivitätsanalysen zeigen die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme im Vergleich zur C_3H_8 -Luft-Flamme. Die berechneten Profile, insbesondere die der aktiven Spezies $H\bullet$, $OH\bullet$, $\bullet O\bullet$ und $HO_2\bullet$

zeigen schließlich, wie sich die Verschiebungen von Reaktionspfaden im Mechanismus und die Änderung in der Kinetik durch die Wechselwirkung mit den Diluenten H_2O und CO_2 auf die Gemischzusammensetzung in der Flammenfront auswirken.

5.6.1 Vergleich gemessener und berechneter laminarer Brenngeschwindigkeiten -Verifikation der Simulation-

In Tabelle 5.1 sind die gemessenen laminaren Brenngeschwindigkeiten den Geschwindigkeiten gegenübergestellt, die aus der Berechnung laminarer, flacher, frei brennender Flammen mit dem Programm MIXFLA (Warnatz (1989)) resultieren.

Tabelle 5.1: Laminare adiabate Brenngeschwindigkeiten aus Experiment und Simulation bei $T_0 = 393$ K und $p = 1$ bar (mit *: $k(H_2O) = 0,4$)

Gemisch	O_2	Luftzahl λ (λ')	$S_{L, \text{mess}}$ [cm/s]	$S_{L, \text{ber}}$ [cm/s]
	$O_2 + \text{Diluent}$			
$C_3H_8-CO_2-O_2$	35 Mol-%	0,85	57,5	52,63
$C_3H_8-CO_2-O_2$	35 Mol-%	1,0	59	55,24
$C_3H_8-CO_2-O_2$	35 Mol-%	1,2	52	50,85
$C_3H_8-H_2O-O_2$	35 Mol-%	0,85	126	131,5
$C_3H_8-H_2O-O_2$	35 Mol-%	1,0	129	131,90
$C_3H_8-H_2O-O_2^*$	35 Mol-%	1,0	-	131,90
$C_3H_8-H_2O-O_2$	35 Mol-%	1,2	117	112,6
$C_3H_8\text{-Luft}$	21 Mol-%	0,85	72	74,15
$C_3H_8\text{-Luft}$	21 Mol-%	1,0	72	71,52
$C_3H_8\text{-Luft}$	21 Mol-%	1,2	60,5	57,10

Es ergeben sich maximale relative Abweichungen der berechneten laminaren Brenngeschwindigkeiten von den Meßwerten von 8,5 %.

5.6.2 Ergebnisse der Reaktionsflußanalysen

Mit der stationären Lösung des Differentialgleichungssystems (5.5) und (5.6) können die Produktions- und Verbrauchsterme sämtlicher Spezies i an jedem Gitterpunkt der diskretisierten Flammenzone für jede Elementarreaktion r für die gegebenen Randbedingungen berechnet werden.

Die Berechnung dieser Terme gibt einen Einblick in die Reaktionspfade, die innerhalb eines Reaktionsmechanismus charakteristisch für die Gesamtreaktion sind. So gibt der Vergleich von Reaktionsflußanalysen einer C_3H_8 -Luft-Flamme mit einer C_3H_8 - H_2O - O_2 - und einer C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flamme einen Einblick, inwieweit CO_2 und H_2O eine Verschiebung charakteristischer Reaktionspfade bewirken.

Das Programm MIXFLA/ MIXMEC (Warnatz (1989)) ermöglicht die Durchführung von integralen Reaktionsflußanalysen über die gesamte Reaktionszeit (Warnatz und Maas (1993)). Integrale Reaktionsflußanalysen geben Informationen zum relativen Anteil des Verbrauchs und der Bildung einer Spezies i in einer Reaktion r am Gesamtverbrauch der Spezies i , integriert über die gesamte Reaktionszone. Es werden außerdem die absoluten integralen Produktions- und Verbrauchsdaten sämtlicher beteiligter Spezies in allen Reaktionen, integriert über die gesamte Reaktionszeit ausgegeben.

Zusätzlich erfolgt eine lokale Reaktionsflußanalyse für jeden Gitterpunkt. Es werden sämtliche Reaktionen des zu Grunde gelegten Reaktionsmechanismus markiert, in welchen die Reaktionsgeschwindigkeit lokal einen Schwellenwert von 5 % am Verbrauch bzw. der Bildung einer Spezies i überschreitet (Warnatz und Maas (1993)).

Im Rahmen dieser Arbeit werden mit dem Programm MIXMEC Reaktionsflußanalysen der frei brennenden stöchiometrischen Flammen eines C_3H_8 -Luft-Gemisches sowie eines C_3H_8 - CO_2 - O_2 - und eines C_3H_8 - H_2O - O_2 -Gemisches mit jeweils 35 Mol-% O_2 im O_2 -Diluent-Gemisch bei einem Druck von 1 bar und einer Ausgangstemperatur von 393 K durchgeführt.

Die integralen Reaktionsflußanalysen ergeben, daß bei der stöchiometrischen Verbrennung von C_3H_8 mit CO_2 - O_2 - und H_2O - O_2 -Gemischen sowie mit Luft das Verhältnis der Reaktionsraten von Elementarreaktionen des C_2 -Reaktionsweges zu denen des C_1 -Reaktionsweges (siehe Abbildung 2.1) in etwa gleich bleibt. Es finden durch die Verbrennung in Synthetischer Luft keine Verschiebungen zwischen diesen beiden Oxidationspfaden des Kohlenwasserstoffmechanismus statt.

5.6.2.1 Die Reaktionspartner CO_2 und H_2O

Die Reaktionsflußanalysen ermöglichen das Auffinden der Elementarreaktionen, in welchen die Diluenten CO_2 und H_2O als Reaktionspartner teilnehmen, d.h. sie zeigen

die Schnittstellen, an denen der Kohlenwasserstoffreaktionsmechanismus in Wechselwirkung mit den Diluenten tritt.

Die integralen Reaktionsflußanalysen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden, ergeben, daß die Spaltung von H_2O zu 60 % durch Reaktion (R6) und zu 39 % durch Reaktion (R8) erfolgt.



Die Spaltung von H_2O durch Reaktion (R6) erfolgt unter Verbrauch von $H\bullet$ und unter Bildung von H_2 und $OH\bullet$. In Reaktion (R8) werden aus einer aktiven Spezies, dem O-Radikal, zwei OH-Radikale gebildet, also zwei aktive Spezies. Die Zugabe von H_2O zum Frischgasgemisch bewirkt damit insgesamt eine Erhöhung des Molenbruchs von H_2 und insbesondere des Molenbruchs von $OH\bullet$. Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 zeigen die Zusammenhänge. Die Dicke der Reaktionspfeile ist der integralen absoluten Verbrauchsrate der Spezies, die in der dargestellten Reaktion verbraucht wird, proportional.

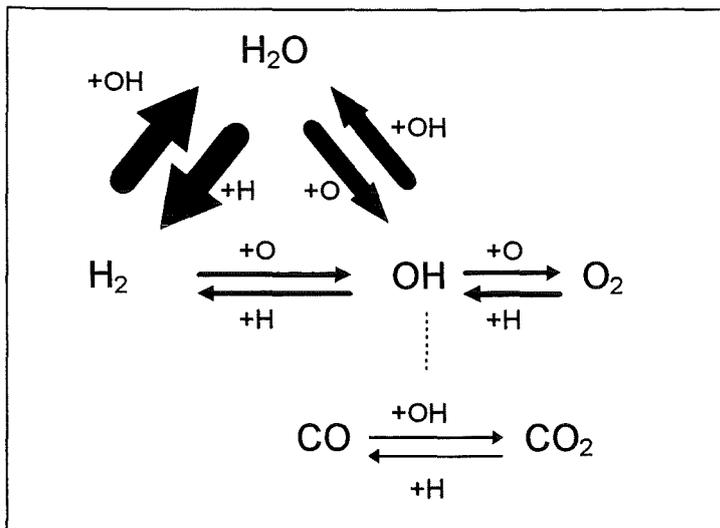


Abbildung 5.1: H_2 -CO-Mechanismus -integrale Reaktionsflußanalyse der stöchiometrischen C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flamme-

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten lokalen Reaktionsflußanalysen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen (R6) und (R8) „früher“ in der Reaktionszone den Schwellenwert von 5 % überschreiten als in der C_3H_8 -Luft- und in der C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flamme. „Früher“ bedeutet, daß das Verhältnis des Ortes z, an dem der Schwellenwert überschritten wird, im Verhältnis zu dem Ort, an dem der Molenbruch von C_2H_2 maximal wird, kleiner ist.

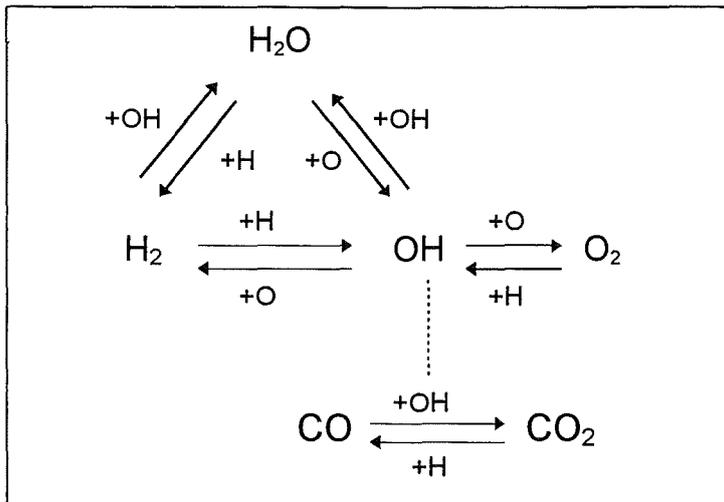


Abbildung 5.2: H₂-CO-Mechanismus -integrale Reaktionsflußanalyse der stöchiometrischen C₃H₈-Luft-Flamme

Die integralen Reaktionsflußanalysen der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme und der C₃H₈-Luft-Flamme zeigen eine erhöhte Bildungsrate von CO₂ in der Flamme mit H₂O im Frischgasgemisch, d.h. eine höhere Oxidationsrate von CO. Die Oxidation von CO erfolgt zu 99 % durch Reaktion (R39). Während in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme ein Wert von 12,3 kmol/m³s in Reaktion (R39) erzielt wird, beträgt die Bildungsrate von CO₂ in der C₃H₈-Luft-Flamme lediglich 3,1 kmol/m³s. Eine erhöhte Oxidationsrate von CO in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme im Vergleich zur C₃H₈-Luft-Flamme wird durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente nicht bestätigt.

Die lokalen Reaktionsflußanalysen zeigen, daß die CO-Oxidation (R39) in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme erst später beginnt als in der C₃H₈-Luft-Flamme. Ursache hierfür sind die Reaktionen (R5) und (R7), da die Geschwindigkeiten, mit denen diese Reaktionen in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme aufgrund der hohen Molenbrüche von H₂ und OH• im Vergleich zu (R39) ablaufen, zunehmen (siehe Gleichung 2.1). Damit treten Reaktion (R5) und (R7) bezüglich des Verbrauchs von OH-Radikalen in Konkurrenz mit Reaktion (R39).

Die integralen Reaktionsflußanalysen der stöchiometrischen C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme, der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme sowie der C₃H₈-Luft-Flamme ergeben, daß CO₂ in allen untersuchten Flammen zu 99 % durch Reaktion (R40)



aufgespalten wird. Durch die Erhöhung des Molenbruchs von CO₂ steigt die Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktion (R40) in der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme im Vergleich zur C₃H₈-Luft-Flamme von 2,3 kmol/m³s auf 10,4 kmol/m³s und führt zu einer verstärkten OH•-Bildung sowie einer Einbindung von H-Radikalen. Die größeren OH•-

Molenbrüche in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme erhöhen den prozentualen Anteil der Reaktionen (R7/R8) und reduzieren den Anteil der Reaktionen (R3/R4) am Gesamtverbrauch von $OH\cdot$ im Vergleich zur C_3H_8 -Luft-Flamme (siehe Abbildung 5.3 und 5.1).

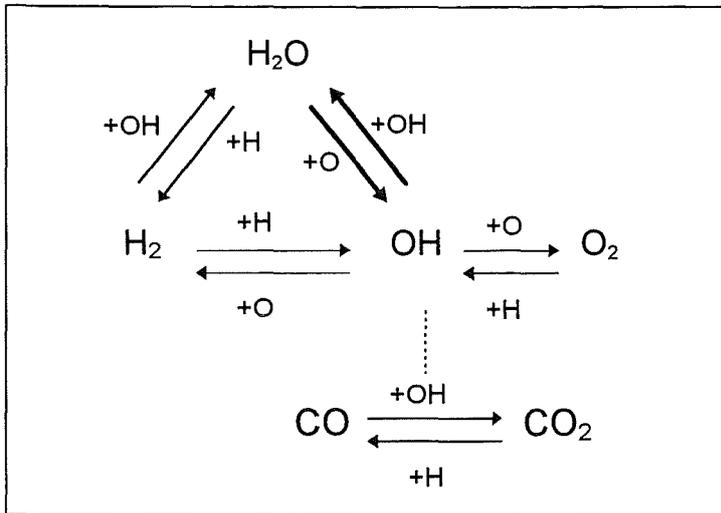


Abbildung 5.3: H_2 -CO-Mechanismus -integrale Reaktionsflußanalyse der stöchiometrischen $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme

In den Abbildungen 5.1 und 5.3 ist anhand der Pfeilstärken deutlich zu erkennen, daß H_2O in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme zu einem weit größeren Teil als Reaktionspartner an den chemischen Reaktionen teilnimmt, d.h. gespalten wird, als CO_2 in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme. Während der Abbau von H_2O in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme durch Reaktion (R6) und (R8) zusammen eine Rate von $245 \text{ kmol/m}^3\text{s}$ erreicht, beträgt die Reaktionsrate von CO_2 in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme lediglich $10,4 \text{ kmol/m}^3\text{s}$. Die große Differenz der Reaktionsraten von H_2O und CO_2 ist bedingt durch die höhere Aktivierungsenergie, die zur Spaltung von CO_2 erforderlich ist ($89,8 \text{ kJ/mol}$ in R40), im Vergleich zu den Aktivierungsenergien, die zur Spaltung von H_2O aufzubringen sind ($76,5 \text{ kJ/mol}$ bzw. $71,1 \text{ kJ/mol}$ in R6 bzw. R8). Zudem liegt die Flammentemperatur der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme aufgrund der geringeren molaren Wärmekapazität von H_2O höher als die der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme.

Die lokalen Reaktionsflußanalysen zeigen, daß die Spaltung von H_2O früher in der Reaktionszone beginnt als die Spaltung von CO_2 . Dies ist ebenfalls auf die verschiedenen hohen Aktivierungsenergien zurückzuführen, die zur Spaltung dieser beiden Diluenten erforderlich ist. Je schneller der Diluent gespalten wird, desto stärker ist der reaktionskinetische Einfluß auf die gesamte Kohlenwasserstoffoxidation.

5.6.2.2 H₂O und CO₂ als Stoßpartner - Der HO₂•-Mechanismus

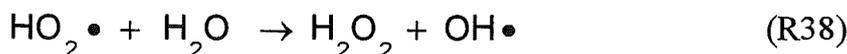
Neben ihrem Einfluß als Reaktionspartner bewirken die Diluenten H₂O und CO₂ durch ihre höhere Stoßeffectivität im Vergleich zu N₂ eine Beschleunigung von Reaktionen, die mit Stoßpartner ablaufen (siehe Kapitel 2.2). Insbesondere ist Reaktion (R15)



von Bedeutung, welche bei tiefen Temperaturen, also zu Reaktionsbeginn in Konkurrenz zu Reaktion (R1) tritt. Bei tiefen Temperaturen verläuft Reaktion (R15) aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie schneller als Reaktion (R1) mit einer hohen Aktivierungsenergie. In der C₃H₈-CO₂-O₂- und in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme erhöht sich durch die hohe Stoßeffectivität von CO₂ (1,5) und H₂O (6,5) im Vergleich zu N₂ (0,4) (siehe Tabelle 2.1) der prozentuale Anteil des O₂-Verbrauchs durch Reaktion (R15) von 1 % in der C₃H₈-Luft-Flamme auf 2 % in der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme sowie 3 % in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme, wie die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen ergeben. Die Bildungsrate von HO₂• steigt entsprechend in den Flammen mit Synthetischer Luft. Auch wenn die Aktivität von HO₂-Radikalen vergleichsweise gering ist, so trägt der HO₂•-Mechanismus nach *Glassman* (1987) zumindest in der H₂-O₂-Flamme aufgrund seiner Exothermie zu einer Beschleunigung von einleitenden endothermen Kettenverzweigungsreaktionen bei.

Eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Berechnung einer stöchiometrischen frei brennenden C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme, bei der die Stoßeffectivität von H₂O auf die Stoßeffectivität von N₂ reduziert wird, ergibt jedoch eine unveränderte laminare Brenngeschwindigkeit von 131,9 cm/s (siehe Tabelle 5.1). Es zeigt sich damit, daß bei der Verbrennung von C₃H₈ die Wirkung von H₂O und CO₂ als Stoßpartner in Reaktion (R15) auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion vernachlässigbar ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen von *Koroll* und *Mulpuru* (1986) in der H₂-H₂O-N₂-O₂-Flamme können damit nicht auf die C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme übertragen werden (siehe Kapitel 2.3.1.1).

Die lokalen Reaktionsflußanalysen zeigen zudem, daß sich die Beschleunigung von Reaktion (R38)



durch die Erhöhung des H₂O-Molenbruchs zwar dergestalt auswirkt, daß in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme diese Reaktion schon etwas früher in der Flammenzone eine Rolle spielt als in der C₃H₈-CO₂-O₂- und in der C₃H₈-Luft-Flamme. Jedoch ergibt die integrale Reaktionsflußanalyse dieser Flamme einen geringeren prozentualen Anteil des Verbrauchs an HO₂• durch Reaktion (R38) als 5 %. Die Vermutung von *Voevodskii* (in *Levy* (1955)), daß die hohen OH•-Molenbrüche in H₂-Flammen mit H₂O-Zusätzen aus Reaktion (R38) rühren kann, damit für Kohlenwasserstoffflammen nicht bestätigt werden (siehe Kapitel 2.3.1.2).

5.6.3 Sensitivitätsanalysen

Sensitivitätsanalysen von komplexen Reaktionsmechanismen sind mathematische Hilfsmittel, die eine Bestimmung derjenigen Elementarreaktionen ermöglichen, welche die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion maßgebend beeinflussen.

Das Differentialgleichungssystem (5.5) und (5.6) kann im stationären Zustand für S beteiligte Spezies in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{d\Phi}{dt} = F(\Phi, k_r) = 0 \quad , \quad (5.13)$$

$$\Phi = (c_{11}, \dots, c_{s1}, T_1, u_1; c_{12}, \dots, c_{s2}, T_2, u_2; \dots; c_{1L}, \dots, c_{sL}, T_L, u_L).$$

Hierin stehen c_{i1} , T_1 und u_1 für die Konzentrationen der Spezies i , die Temperatur und die Geschwindigkeit am Gitterpunkt 1 der in L Gitterpunkte diskretisierten Flammenfront (*Warnatz (1992), Kee et al. (1985)*). Partielle Differentiation des Systems (5.13) nach k_r ergibt die lineare Differentialgleichung (*Warnatz (1992), Kee et al. (1985)*):

$$\frac{\partial F}{\partial \Phi} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial k_r} + \frac{\partial F}{\partial k_r} = 0 \quad . \quad (5.14)$$

Die Matrix $\partial \Phi / \partial k_r$ beinhaltet dabei alle Informationen über die lokale, quantitative Abhängigkeit der Konzentrationen c_{i1} , der Temperaturen T_1 und der Geschwindigkeiten u_1 von den Parametern k_r an den Gitterpunkten 1.

Im stationären Zustand gilt für die gesamte Flammenzone die allgemeine Massenerhaltung $\dot{m} = 0$, d.h. an jedem Gitterpunkt 1 ergibt sich aus der Geschwindigkeit u_1 die laminare Brenngeschwindigkeit S_L . (Die laminare Brenngeschwindigkeit wird auf den Zustand des Frischgases bezogen und ist dem Betrag nach gleich der Anströmgeschwindigkeit (siehe Kapitel 3).)

Unter der Sensitivität oder Empfindlichkeit E der Lösung S_L bezüglich des Parameters k_r der Reaktion r am Gitterpunkt 1 wird die folgende Abhängigkeit verstanden (*Warnatz und Maas (1993)*):

$$E_{S_L, r, 1} = \left(\frac{\partial S_L}{\partial k_r} \right)_1 \quad (5.15)$$

Unter der relativen Sensitivität wird folgender Zusammenhang verstanden:

$$E_{S_L, r}^{rel} = \frac{\partial S_L}{\partial k_r} \cdot \frac{k_r}{S_L} = \frac{\partial \ln S_L}{\partial \ln k_r}$$

Das Programm MIXFLA gibt den integralen Mittelwert der relativen Sensitivitäten über die Reaktionszone $\bar{E}_{S_L, r}^{rel}$ aus.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Sensitivitätsanalysen der laminaren Brenngeschwindigkeiten der frei brennenden stöchiometrischen Flammen eines C_3H_8 -Luft-Gemisches, eines C_3H_8 - CO_2 - O_2 - und eines C_3H_8 - H_2O - O_2 -Gemisches mit jeweils 35 Mol-% O_2 im O_2 -Diluent-Gemisch bei einem Druck von 1 bar und einer Ausgangstemperatur von 393 K bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten sämtlicher Elementarreaktionen ausgeführt. In den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 sind die Informationen gezeigt, die das Programm MIXFLA nach der Durchführung der Sensitivitätsanalysen ausgibt. Aufgeführt werden hier nur diejenigen Elementarreaktionen des Gesamtmechanismus (siehe Anhang D), auf deren Geschwindigkeitskoeffizienten eine merkliche relative Sensitivität analysiert wird. Die relativen Sensitivitäten bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten von nicht aufgeführten Elementarreaktionen sind vernachlässigbar. In den Balkendiagrammen in den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 ist die integrale relative Sensitivität $\bar{E}_{S_i,r}^{rel}$ über der Reaktion r dargestellt. Eine negative relative Sensitivität bezüglich eines Geschwindigkeitskoeffizienten k_r bedeutet, daß die laminare Brenngeschwindigkeit bei einer Erhöhung des Geschwindigkeitskoeffizienten sinkt.

Die relativen Sensitivitäten der laminaren Brenngeschwindigkeit bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten von Elementarreaktionen, an denen Kohlenwasserstoffe beteiligt sind, fallen für die C_3H_8 -Luft-Flamme (siehe Abbildung 5.4) vergleichsweise gering aus. Es ergeben sich sowohl für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit berechnete C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flamme als auch für die C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flamme ähnliche Sensitivitäts-Diagramme wie für die C_3H_8 -Luft-Flamme (siehe Abbildung 5.4, 5.5 und 5.6). Der H_2 - O_2 -Mechanismus, in welchem die Kettenträger $H\bullet$, $OH\bullet$ und $\bullet O$ gebildet werden, und die Oxidation von CO wirken im wesentlichen geschwindigkeitsbestimmend (siehe auch Warnatz (1985)). Insbesondere sind die Geschwindigkeiten der Reaktionen (R1/R2) und (R39/R40) von hoher Bedeutung. Die laminaren Brenngeschwindigkeiten sämtlicher Flammen steigen bei einer Erhöhung des Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktion (R1), da die Anzahl der aktiven Spezies mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit der kettenverzweigenden Reaktion (R1) zunimmt. Eine Erhöhung des Geschwindigkeitskoeffizienten (R39) bewirkt hingegen einerseits eine Freisetzung des Kettenträgers $H\bullet$ sowie andererseits eine schnellere Wärmefreisetzung der stark exothermen Reaktion. Bei der Oxidation von CO zu CO_2 wird ein großer Teil der insgesamt bei der Verbrennung von C_3H_8 entstehenden Reaktionswärme freigesetzt (Glassman (1987)). Reaktion (R39) wirkt insbesondere auch dadurch geschwindigkeitsbestimmend, daß die Oxidation von CO zu 99 % durch Reaktion (R39) erfolgt, d.h. es existieren keine alternativen Reaktionspfade.

Bei der C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flamme nimmt im Vergleich zur C_3H_8 -Luft-Flamme die relative Sensitivität der laminaren Brenngeschwindigkeit für die Reaktion (R5)



und deren Rückreaktion (R6) zu (siehe Abbildung 5.6 und 5.4 im Vergleich). Während die laminare Brenngeschwindigkeit der C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flamme durch eine Erhöhung

Sensitivity Analysis with Respect to Velocity

1:	H	+O2	->	O	+OH	S = 5.31E-01	
2:	O	+OH	->	H	+O2	S = -1.60E-01	
3:	H2	+O	->	H	+OH	S = 6.90E-02	
4:	H	+OH	->	H2	+O	S = -4.61E-02	
5:	H2	+OH	->	H	+H2O	S = 9.07E-02	
6:	H	+H2O	->	H2	+OH	S = -4.86E-02	
7:	OH	+OH	->	O	+H2O	S = -5.39E-02	
8:	O	+H2O	->	OH	+OH	S = 5.75E-02	
13:	H	+OH	+M*	->	H2O	+M*	S = -2.97E-02
15:	H	+O2	+M*	->	HO2	+M*	S = -9.31E-02
17:	H	+HO2	->	OH	+OH	S = 3.12E-02	
19:	H	+HO2	->	H2	+O2	S = -1.59E-02	
21:	H	+HO2	->	O	+H2O	S = 5.60E-03	
25:	OH	+HO2	->	O2	+H2O	S = -2.41E-02	
39:	OH	+CO	->	H	+CO2	S = 3.16E-01	
40:	H	+CO2	->	OH	+CO	S = -1.49E-01	
49:	O2	+CH	->	O	+CHO	S = 9.06E-03	
54:	OH	+3CH2	->	H2O	+CH	S = 8.24E-03	
55:	CHO	+M*	->	H	+CO	M*	S = 6.69E-02
57:	H	+CHO	->	H2	+CO	S = -3.19E-02	
63:	OH	+CHO	->	H2O	+CO	S = -2.29E-02	
65:	O2	+CHO	->	CO	+HO2	S = -5.65E-03	
78:	O2	+3CH2	->	H	+OH	+CO	S = 1.41E-02
80:	O2	+3CH2	->	H2	+CO2	S = -1.78E-02	
87:	H	+CH3	->	H2	+1CH2	S = 9.91E-03	
90:	H	+CH2O	->	H2	+CHO	S = -7.58E-03	
94:	OH	+CH2O	->	H2O	+CHO	S = 7.87E-03	
104:	O	+CH3	->	H	+CH2O	S = 4.35E-02	
106:	H	+CH3	->	CH4		S = -3.47E-02	
110:	O2	+CH3	->	OH	+CH2O	S = 5.72E-03	
111:	CH3	+HO2	->	OH	+CH3O	S = 9.89E-03	
130:	CH2OH	+M*	->	H	+CH2O	+M*	S = 5.45E-03
132:	H	+CH2OH	->	H2	+CH2O	S = -9.15E-03	
161:	OH	+CH3	->	CH3OH		S = -2.63E-02	
195:	O	+C2H2	->	CO	+3CH2	S = 2.17E-02	
197:	O	+C2H2	->	H	+HCCO	S = 1.67E-02	
211:	C2H3		->	H	+C2H2	S = 3.39E-02	
213:	OH	+C2H3	->	H2O	+C2H2	S = -1.47E-02	
215:	H	+C2H3	->	H2	+C2H2	S = -6.42E-03	
223:	O2	+C2H3	->	C2H2	+HO2	S = 1.51E-02	
234:	H	+C2H3	+M*	->	C2H4	+M*	S = -6.39E-03
235:	H	+C2H4	->	H2	+C2H3	S = 9.91E-03	
237:	O	+C2H4	->	H	+CH2CHO	S = -5.35E-03	
241:	OH	+C2H4	->	H2O	+C2H3	S = 1.47E-02	
263:	C2H5		->	H	+C2H4	S = 2.22E-02	
264:	H	+C2H4	->	C2H5		S = -6.90E-03	
265:	H	+C2H5	->	CH3	+CH3	S = -1.61E-02	
295:	O	+C3H4	->	C2H3	+CHO	S = 5.56E-03	
297:	OH	+C3H4	->	CH2O	+C2H3	S = 9.52E-03	
299:	OH	+C3H4	->	C2H4	+CHO	S = 9.07E-03	
302:	H	+C3H4	->	C3H5		S = -1.51E-02	
303:	H	+C3H5	->	H2	+C3H4	S = -6.67E-03	
310:	CH3	+C2H3	->	C3H6		S = -1.51E-02	
311:	H	+C3H6	->	H2	+C3H5	S = -1.65E-02	
319:	OH	+C3H6	->	CH2O	+C2H5	S = 2.35E-02	
321:	OH	+C3H6	->	CH3	+CH3CHO	S = -5.66E-03	
323:	OH	+C3H6	->	H2O	+C3H5	S = -1.15E-02	
342:	C3H8		->	CH3	+C2H5	S = 8.39E-03	
343:	H	+C3H8	->	H2	+N-C3H7	S = -1.30E-02	
345:	H	+C3H8	->	H2	+I-C3H7	S = -1.84E-02	

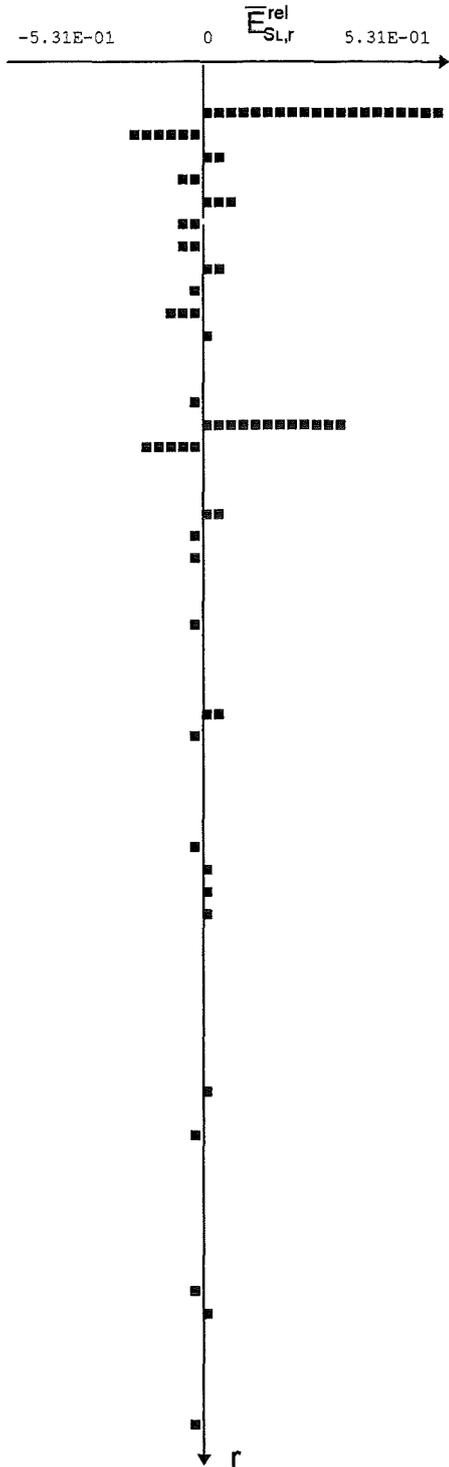


Abbildung 5.4: Relative Sensitivitäten der laminaren Brenngeschwindigkeit der stöchiometrischen C_3H_8 -Luft-Flamme bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der aufgeführten Elementarreaktionen

Sensitivity Analysis with Respect to Velocity

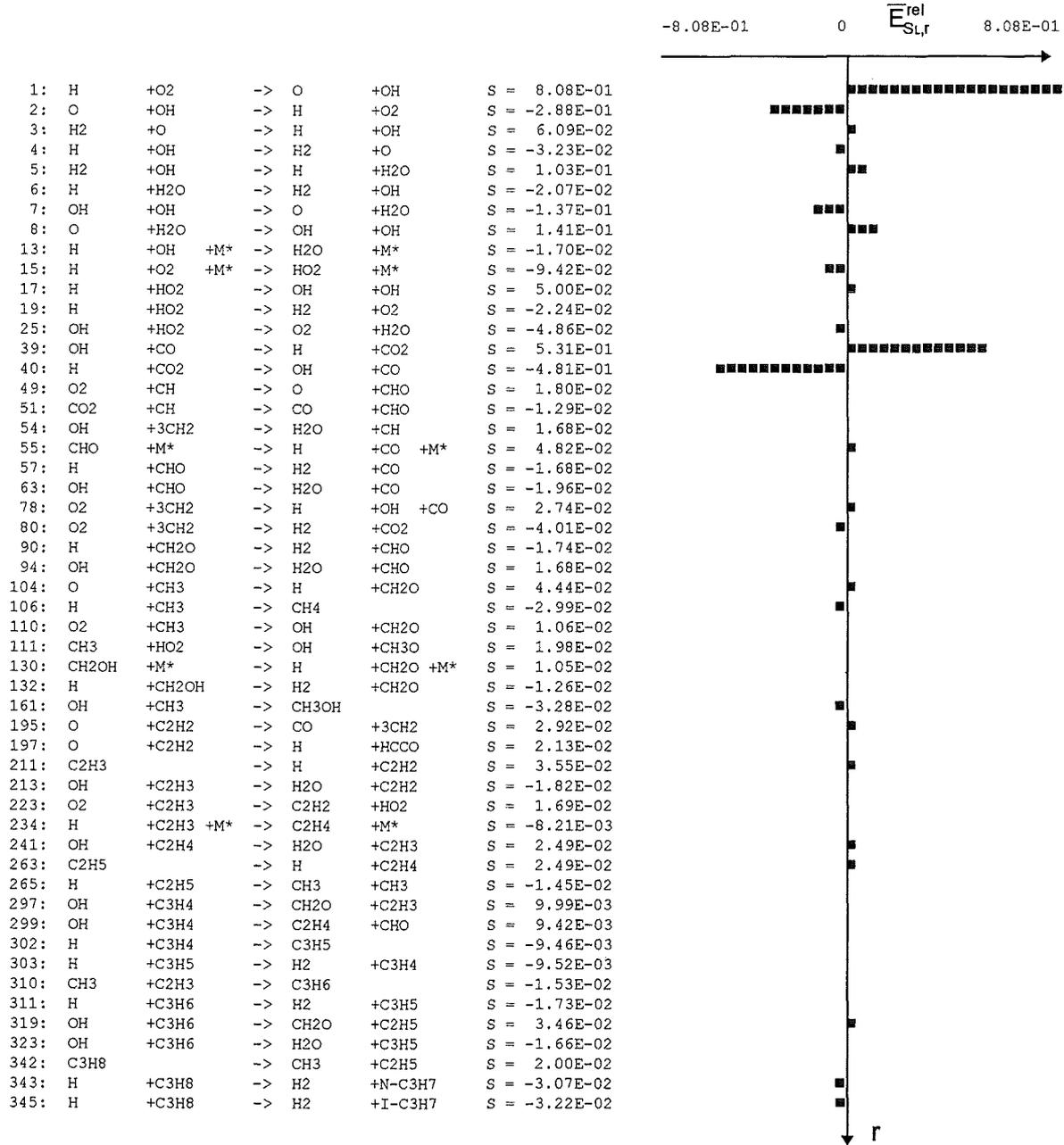


Abbildung 5.5: Relative Sensitivitäten der laminaren Brenngeschwindigkeit der stöchiometrischen C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der aufgeführten Elementarreaktionen

Sensitivity Analysis with Respect to Velocity

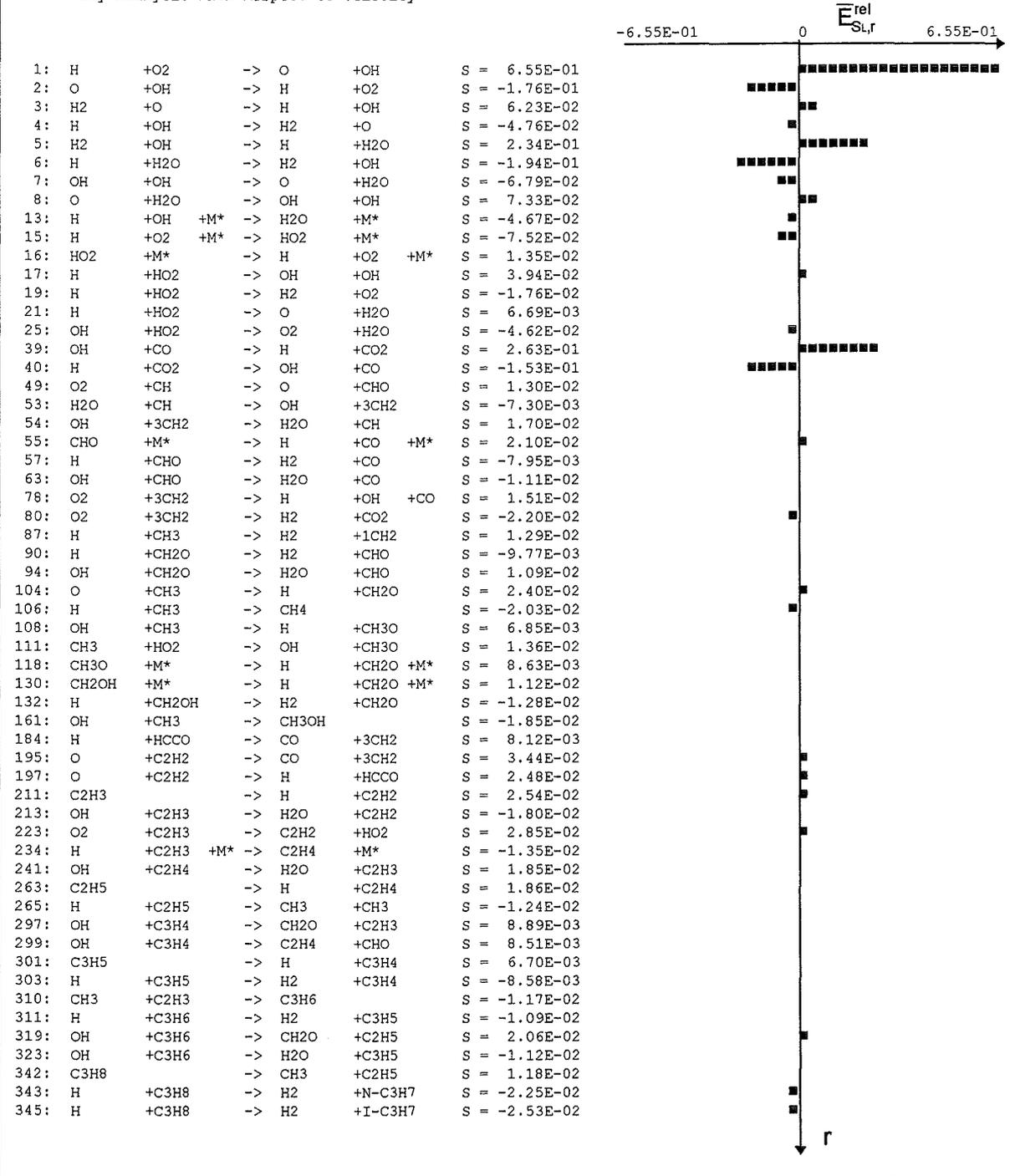


Abbildung 5.6: Relative Sensitivitäten der laminaren Brenngeschwindigkeit der stöchiometrischen C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der aufgeführten Elementarreaktionen

des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion (R6), in welcher $H\cdot$ eingebunden wird, stark reduziert wird, beschleunigt eine Erhöhung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion (R5) aufgrund der Bildung von $H\cdot$ die Verbrennung. Eine Erhöhung des Molenbruchs von H-Radikalen in der Reaktionszone führt zu einer Beschleunigung der kettenverzweigenden Reaktion (R1) und damit zu einer Erhöhung der laminaren Brenngeschwindigkeit.

Die relative Sensitivität der laminaren Brenngeschwindigkeit der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme bezüglich des Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktion (R39) fällt etwas geringer aus als in der C_3H_8 -Luft-Flamme (siehe Abbildung 5.4 und 5.6). Ursache hierfür ist die schnellere CO-Oxidation in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme durch den höheren Molenbruch von OH-Radikalen.

Die $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme zeigt im Vergleich zur C_3H_8 -Luft-Flamme eine größere relative Sensitivität sowohl für Reaktion (R1) und (R2) als auch für Reaktion (R39).

Insbesondere nimmt jedoch der Betrag der relativen Sensitivität der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme für Reaktion (R40) zu. Durch den hohen CO_2 -Molenbruch wirkt sich eine Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktion (R40) in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme stärker auf die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Gleichung 2.1) und damit die laminare Brenngeschwindigkeit aus als in der C_3H_8 -Luft- oder in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme.

5.6.4 Berechnete Profile der Molenbrüche von $H\cdot$, $OH\cdot$, $\cdot O\cdot$ und $HO_2\cdot$

Um zu erfahren, wie sich die Diluenten H_2O und CO_2 auf die Molenbrüche an aktiven Spezies $H\cdot$, $OH\cdot$, $HO_2\cdot$ und $\cdot O\cdot$ an verschiedenen Orten in der stationären Flammenfront auswirken, sind in Abbildung 5.7, 5.8, 5.9 und 5.10 die berechneten Profile der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten frei brennenden stöchiometrischen Flammen über der Brennerhöhe aufgetragen.

Abbildung 5.7 zeigt, daß die Bildung von H-Atomen vor allem zu Beginn der Reaktion in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme schneller zunimmt und daß um 30 % höhere Spitzenmolenbrüche erreicht werden als in der C_3H_8 -Luft-Flamme. Nach der Reaktionszone sinkt der Molenbruch der H-Atome in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme auf ähnliche Werte wie sie in der C_3H_8 -Luft-Flamme zu finden sind, d.h. im Abgas der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme liegt kein erhöhter Molenbruch an H-Radikalen vor. In der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme hingegen werden um 40 % geringere Spitzen- und Endwerte von H-Atomen berechnet als in der C_3H_8 -Luft-Flamme.

Am deutlichsten wird der $OH\cdot$ -Molenbruch beeinflusst. Abbildung 5.8 zeigt, daß sich die Spitzen- und auch die Endwerte dieser Spezies in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme um das 2,5-fache im Vergleich zur C_3H_8 -Luft-Flamme erhöhen, in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme um 33 %.

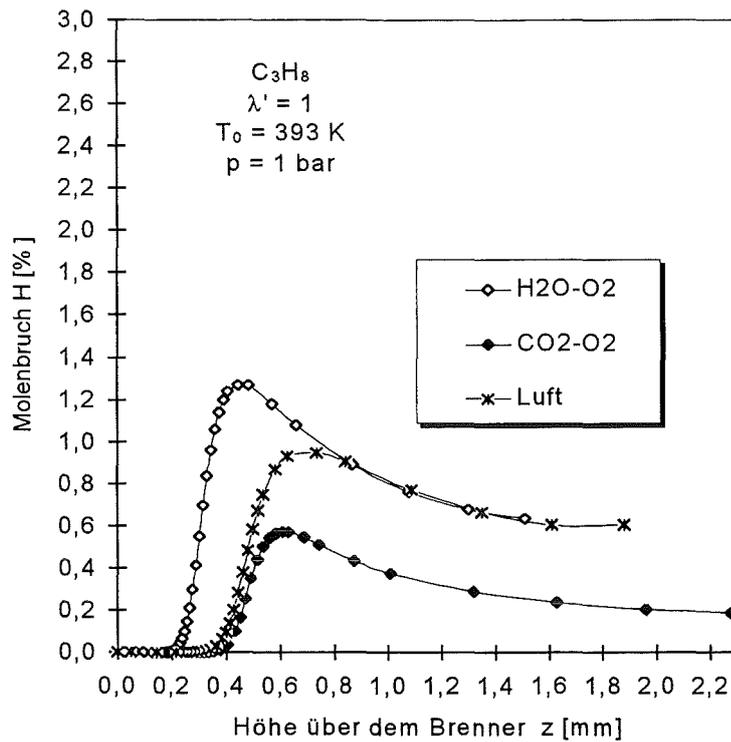


Abbildung 5.7: Berechnete Molenbrüche von H-Atomen in frei brennenden Flammen mit 35 Mol-% O₂ in der Synthetischen Luft

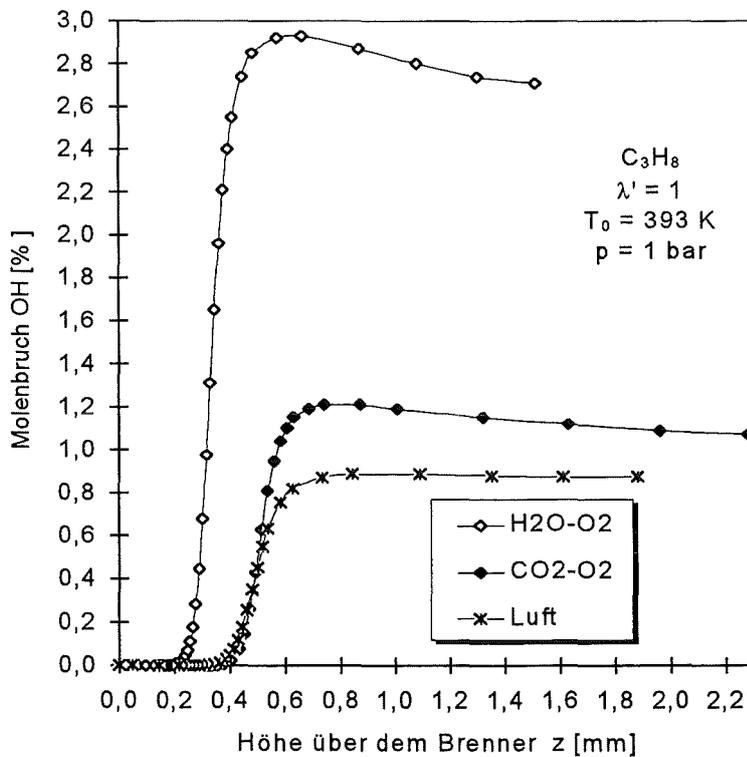


Abbildung 5.8: Berechnete Molenbrüche von OH-Atomen in frei brennenden Flammen mit 35 Mol-% O₂ in der Synthetischen Luft

Weder in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme noch in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme werden signifikant erhöhte Molenbrüche von O-Atomen gefunden (Abbildung 5.9), obwohl der O_2 -Molenbruch in der Synthetischen Luft 35 % gegenüber 21 % in der Luft beträgt.

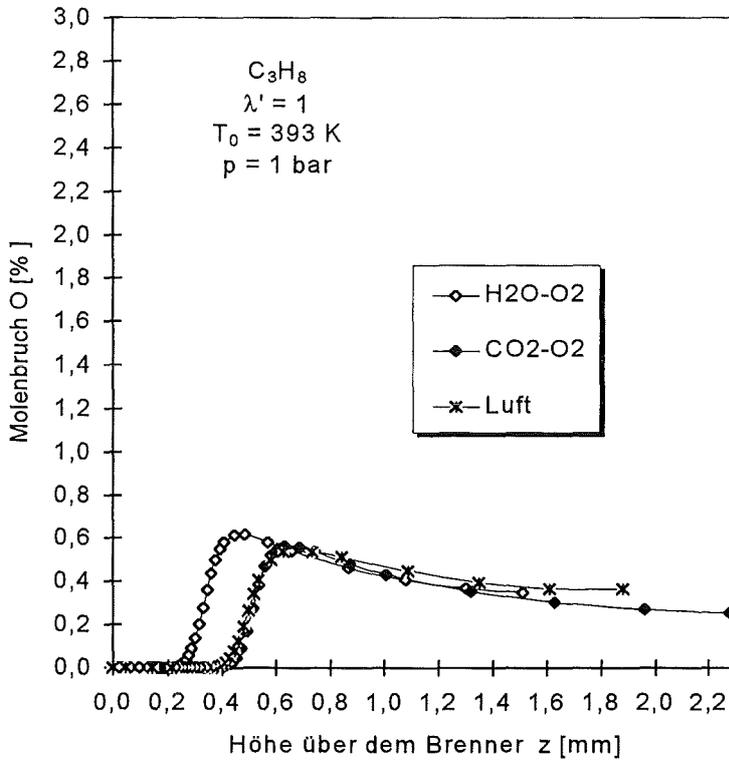
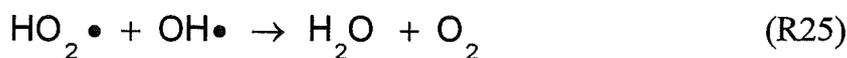
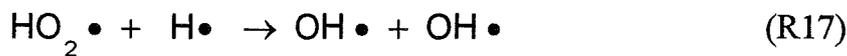


Abbildung 5.9: Berechnete Molenbrüche von O-Atomen in frei brennenden Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

Die Berechnungen der stöchiometrischen Flammen ergeben ferner, daß der maximale Molenbruch von $HO_2\bullet$ in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme am höchsten liegt, gefolgt von dem Molenbruch in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme und in der C_3H_8 -Luft-Flamme (siehe Abbildung 5.10). Es ist ersichtlich, daß der Abbau von $HO_2\bullet$ in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme näher am Ort seiner Bildung erfolgt, als in den beiden anderen untersuchten Flammen. Dies ist dadurch erklärbar, daß in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme die $H\bullet$ - und die $OH\bullet$ -Molenbrüche vergleichsweise früh in der Reaktionszone ansteigen und sich dadurch die Geschwindigkeiten der Abbaureaktionen von $HO_2\bullet$ erhöhen. $HO_2\bullet$ wird in allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Flammen im wesentlichen in den Reaktionen (R17) und (R25) verbraucht.



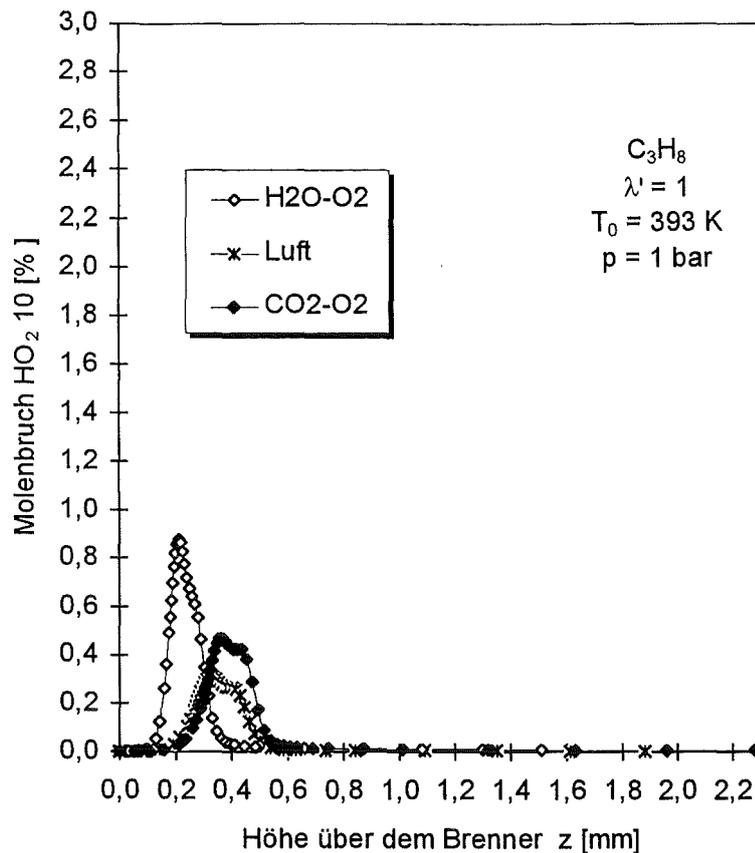


Abbildung 5.10: Berechnete Molenbrüche von HO_2 -Radikalen in frei brennenden Flammen mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft

Ein qualitativer Vergleich der gemessenen Profile der brennerstabilisierten stöchiometrischen Flammen mit den berechneten Profilen der frei brennenden Flammen zeigt, daß der maximale C_2H_2 -Molenbruch sowohl in der Messung als auch in der Rechnung in den $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flammen höher als in den C_3H_8 -Luft-Flammen liegt und in den $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -Flammen tiefer. Auch der maximale Wert des berechneten C_2H_2 -Profils einer stöchiometrischen $\text{C}_3\text{H}_8\text{-N}_2\text{-O}_2$ -Flamme mit 35 Mol-% O_2 im $\text{O}_2\text{-N}_2$ -Gemisch liegt zwischen dem der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flamme und dem der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -Flamme.

Grund für die hohen C_2H_2 -Werte der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flamme ist sicher der beschleunigte Abbau der Kohlenwasserstoffe bis hin zum C_2H_2 durch die hohen $\text{OH}\cdot$ -Molenbrüche in der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flamme. C_2H_2 wird nach den integralen Reaktionsflußanalysen in allen Flammen im wesentlichen durch den Angriff von O-Radikalen zersetzt. Der Molenbruch der O-Radikale wird jedoch durch die Verbrennung in Synthetischer Luft kaum beeinflusst (siehe Abbildung 5.9) und damit auch ebenso wenig die Geschwindigkeit des C_2H_2 -Abbaus, vom Temperatureinfluß einmal abgesehen.

Die zusätzlich zu den Berechnungen der stöchiometrischen Flammen durchgeführten Simulationen der fetten ($\lambda' = 0,85$) und der mageren ($\lambda' = 1,2$) $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ - und $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -Flamme mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft sowie der C_3H_8 -

Luft-Flammen zeigen, daß der maximale Molenbruch von H-Atomen in allen Flammen mit abnehmender Luftzahl zunimmt, der von O- und OH-Radikalen abnimmt. Während jedoch der OH•-Molenbruch nur in der mageren C₃H₈-Luft-Flamme die Molenbrüche von •O• und H• überwiegt, überwiegt der Molenbruch von OH-Radikalen auch in der fetten C₃H₈-CO₂-O₂- und C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme die von H• und •O•.

5.6.5 Zusammenfassung der reaktionskinetischen Untersuchungen mit dem Simulationsprogramm

In der C₃H₈-CO₂-O₂- und insbesondere in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme erhöht sich durch die Wirkung der Diluenten als Stoßpartner in der Reaktion (R15) der Umsatz dieser stark exothermen Reaktion, und die maximalen Molenbrüche von HO₂• in diesen Flammen steigen (siehe Abbildung 5.10). Hätte die Wärmeentwicklung durch Reaktion (R15) eine Beschleunigung der Gesamtreaktion zur Folge, so wäre zu erwarten, daß sich die relativen Sensitivitäten der laminaren Brenngeschwindigkeit bezüglich des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen (R15), (R17) und (R25) in der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme und insbesondere in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme gegenüber denen in der C₃H₈-Luft-Flamme erhöhen. Dies ist nicht der Fall (siehe Abbildung 5.4, 5.5 und 5.6). Eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Berechnung einer stöchiometrischen frei brennenden C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme, bei der die Stoßeffektivität der Komponente H₂O auf die Stoßeffektivität von N₂ reduziert wird (siehe Tabelle 2.2), ergibt eine unveränderte laminare Brenngeschwindigkeit dieser Flamme von 131 cm/s. Es zeigt sich damit, daß bei der Verbrennung von C₃H₈ (und anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen) H₂O und CO₂ als Stoßpartner in Reaktion (R15) nicht oder nur unwesentlich zur Beschleunigung der Gesamtreaktion beitragen. Die Ergebnisse der Untersuchungen von *Koroll* und *Mulpuru* (1986) in der H₂-H₂O-N₂-O₂-Flamme können damit nicht auf die C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme übertragen werden (siehe Kapitel 2.3.1.1).

Koroll und *Mulpuru* (1986) sehen den Einfluß von H₂O in der H₂-H₂O-O₂-Flamme auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen (R6) und (R8) aufgrund der hohen Aktivierungsenergie, die für diese Reaktionen erforderlich sind, als vernachlässigbar an. Aus den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionsflußanalysen von Propanflammen ergibt sich jedoch, daß in diesen beiden Reaktionen erhebliche H₂O-Umsatzsteigerungen erzielt werden, wenn dem Frischgas H₂O zugesetzt wird. Die Sensitivitätsanalysen zeigen zudem, daß die laminare Brenngeschwindigkeit der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme auf die Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen (R5/R6) und (R7/R8) stärker reagiert als die laminare Brenngeschwindigkeit der C₃H₈-Luft-Flamme.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen zeigen damit, daß die hohen OH•-Molenbrüche in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme aus der Beschleunigung der Reaktion (R6) und (R8) durch die in dieser Flamme hohen Molenbrüche von

H₂O resultieren. Durch die hohen OH•-Molenbrüche in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme wird einerseits der Kohlenwasserstoffabbau bis hin zum Zwischenprodukt CO (siehe Abbildung 2.1) beschleunigt. Andererseits erhöht sich die Geschwindigkeit der stark exothermen Oxidationsreaktion von CO zu CO₂ in der Flamme. Die freiwerdende Enthalpie dieser Reaktion bewirkt eine Beschleunigung des gesamten Kohlenwasserstoffmechanismus. Aus diesem Grund sinkt auch die relative Sensitivität der laminaren Brenngeschwindigkeit bezüglich des Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktion (R39) in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Reaktionsflußanalysen und der Sensitivitätsanalysen deutlich, wie der Diluent H₂O in den H₂-O₂-Mechanismus eingreift und erklären, warum die laminaren Brenngeschwindigkeiten der C₃H₈-H₂O-O₂-Flammen höher liegen, als aufgrund der physikalischen Eigenschaften von H₂O zu erwarten wäre (siehe Abbildung 3.6).

Der Diluent CO₂ bewirkt, wie auch *Egerton* und *Thabet* (1952) (siehe Kapitel 2.3.2) vermuten, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit eine Steigerung des Umsatzes von CO₂ in Reaktion (R40), wodurch sich die Wärmefreisetzung reduziert und H• verbraucht werden. Dies sind auch die Ursachen für die stark negative relative Sensitivität der laminaren Brenngeschwindigkeit bezüglich einer Erhöhung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Spaltungsreaktion von CO₂ (R40). Die berechneten Profile der H- und OH-Radikale bestätigen diesen Sachverhalt, denn in der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme ist der Molenbruch von H• geringer als in der C₃H₈-Luft-Flamme, der OH•-Molenbruch hingegen erhöht.

Die Einbindung von H-Radikalen durch eine Reaktion mit dem Diluenten CO₂ ist die Ursache für die experimentell gefundenen geringeren laminaren Brenngeschwindigkeiten der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme im Vergleich zu den laminaren Brenngeschwindigkeiten, die sich bei chemisch inertem Verhalten von CO₂ ergeben würden (siehe Abbildung 3.6).

Da die Spaltung von CO₂ eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie erfordert und die Temperaturen in der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme unter denen in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme liegen, findet die Spaltung dieses Diluenten in der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme jedoch zu einem geringeren Ausmaß statt als die Spaltung von H₂O in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme. Die Spaltung von CO₂ setzt auch erst spät in der Reaktionszone ein, d.h. an Orten, an denen die Temperaturen schon ausreichend hoch liegen. Der reaktionskinetische Einfluß von CO₂ ist aus diesem Grund weniger stark ausgeprägt als der von H₂O.

6 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wird die Verbrennung von Propan (C_3H_8) in Gasgemischen aus O_2 und CO_2 sowie O_2 und H_2O untersucht, mit dem Ziel, Informationen über die Wirkungen Synthetischer Ersatzluftgemische aus O_2 und zurückgeführten Rauchgasen auf die einzelnen Teilprozesse der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Ein wesentliches Anliegen ist es, den Einfluß von CO_2 und H_2O als Stoßpartner und als Reaktionspartner auf den Reaktionsmechanismus und die Kinetik detailliert darzulegen.

Die im Rahmen dieser Arbeit mit C_3H_8 durchgeführten Untersuchungen sind auf andere aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe übertragbar, da die Oxidation dieser Kohlenwasserstoffe im wesentlichen nach dem selben Mechanismus erfolgt.

Die experimentell aufgenommenen Molenbruchprofile in den Reaktionszonen laminarer flacher Unterdruckflammen zeigen bei sämtlichen $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen, bedingt durch die Dissoziation von H_2O , erhöhte H_2 -Spitzenmolenbrüche im Bereich der Reaktionszone sowie erhöhte H_2 -Molenbrüche in der Abgaszone.

Die gemessenen Molenbruchprofile der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flammen weisen aufgrund der Dissoziation von CO_2 ein entsprechendes Bild für die Komponente CO auf.

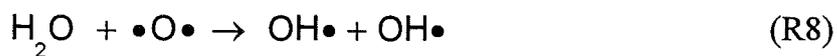
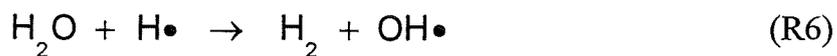
Im Vergleich zu Flammen von $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Gemischen liegen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen gleicher Stöchiometrie und gleicher O_2 -Anreicherung (35 Mol-%) in der Synthetischen Luft beinahe um den Faktor zwei höher.

Bei der Simulation frei brennender (adiabater) laminarer flacher Vormischflammen von $C_3H_8-CO_2-O_2$ - und $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Gemischen mit dem Programm MIXFLA (Warnatz (1989)) ergeben sich laminare Brenngeschwindigkeiten, die mit den experimentell nach der *Rohrbrenner-Kegelhöhen-Meßmethode* ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten gut übereinstimmen. Das Simulationsprogramm MIXFLA ist somit für adiabate C_3H_8 -Verbrennungen sowie für Verbrennungen anderer Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe der Alkane in H_2O-O_2 - und in CO_2-O_2 -Gemischen verifiziert.

Aus den integralen Reaktionsflußanalysen, die mit dem Simulationsprogramm für eine frei brennende stöchiometrische $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme, eine $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme und eine C_3H_8 -Luft-Flamme im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden,

ergeben sich im Kohlenwasserstoffoxidationsmechanismus von C_3H_8 weder beim Ersetzen des Luftstickstoffs durch CO_2 noch durch H_2O signifikante Verschiebungen der charakteristischen Reaktionspfade.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell und numerisch ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten verschiedener $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen zeigen, daß diese Flammen zwar langsamer als die Flammen von $C_3H_8-N_2-O_2$ -Mischungen bei gleicher Stöchiometrie und gleichem Diluentmolenbruch (35 Mol-%) sind. Eine besondere Auftragung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Mischungen über dem Molenbruch von H_2O im H_2O-O_2 -Gemisch zeigt jedoch, daß die Reduktion der laminaren Brenngeschwindigkeit bei Flammen mit H_2O -Zusatz im Frischgasgemisch weniger stark ausgeprägt ist als aufgrund der thermischen Transporteigenschaften und der Wärmekapazität von H_2O im Vergleich zu N_2 zu erwarten ist. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in dem erhöhten OH -Molenbruch in der gesamten Flammenfront von $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen. Nach der integralen Reaktionsflußanalyse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wird, tritt H_2O fast ausschließlich als Reaktionspartner in Reaktion (R6) und (R8) in Wechselwirkung mit dem Kohlenwasserstoffreaktionsmechanismus.



Große Molenbrüche von H_2O bewirken einen Anstieg der Reaktionsraten dieser beiden Reaktionen und dadurch eine Erhöhung der Molenbrüche von H_2 und insbesondere von $OH\bullet$ in der Flammenfront. Die Simulationen ergeben einen um den Faktor 2,5 erhöhten Molenbruch von $OH\bullet$.

OH -Radikale beschleunigen sowohl den Abbau von Kohlenwasserstoffen wie auch den Abbau von CO . Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen in den Flammenfronten von Unterdruckflammen können jedoch eine beschleunigte Oxidation von CO durch Reaktion mit OH -Radikalen zu CO_2 in $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flammen im Vergleich zu C_3H_8 -Luft-Flammen nicht bestätigen.

CO_2 nimmt nach der integralen Reaktionsflußanalyse fast ausschließlich als Reaktionspartner in Reaktion (R40) am Reaktionsmechanismus teil.



In der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme läuft Reaktion (R40) durch den hohen Molenbruch von CO_2 mit einer größeren Reaktionsrate ab als in der C_3H_8 -Luft-Flamme und bewirkt eine Verzögerung der CO -Oxidation, ein Einbinden von H -Radikalen sowie eine leichte Erhöhung des $OH\bullet$ -Molenbruchs in der gesamten Flammenfront. Der Diluent CO_2 wird in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme jedoch aufgrund der höheren Aktivierungs-

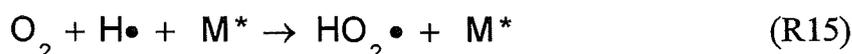
energie von Reaktion (R40) und der tieferen Temperaturen in der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme erst später in der Reaktionszone gespalten als der Diluent H₂O in der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme, so daß der reaktionskinetische Einfluß der Dissoziationsreaktion von CO₂ (R40) auf die Gesamtreaktion geringer ausfällt als der Einfluß der H₂O-Dissoziation.

Für Gasgemische, die mit CO₂ verdünnt sind, ergeben sich aufgrund der Einbindung von H-Radikalen bei der Spaltung von CO₂ geringere laminare Brenngeschwindigkeiten in den Experimenten als aufgrund der physikalischen Eigenschaften von CO₂ zu erwarten ist. Dies zeigt wieder die besondere Auftragung der experimentell ermittelten Brenngeschwindigkeiten über dem Molenbruch von CO₂ im CO₂-O₂-Gemisch.

Die Sensitivitätsanalysen der adiabaten stöchiometrischen C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme, die der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme und die der C₃H₈-Luft-Flamme zeigen ähnliche relative Sensitivitäten der laminaren Brenngeschwindigkeit bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der am Kohlenwasserstoffoxidationsmechanismus beteiligten Elementarreaktionen. Während die relative Sensitivität auf eine Änderung der Geschwindigkeitskoeffizienten sämtlicher Elementarreaktionen, an denen Kohlenwasserstoffe beteiligt sind, vergleichsweise gering ausfällt, so reagiert die laminare Brenngeschwindigkeit auf Reaktionen des H₂-O₂-Mechanismus und auf die Oxidation von CO sehr sensitiv. Insbesondere ist die Sensitivität für die Kettenverzweigungsreaktion (R1), in welcher O₂-Moleküle mit H-Radikalen in OH• und •O• gespalten werden, sowie für die Oxidation von CO zu CO₂ durch Reaktion mit OH-Radikalen in Reaktion (R39) in allen untersuchten Flammen hoch.

In der C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme erhöht sich zudem die relative Sensitivität auf die Reaktion von H₂O mit H- und O-Radikalen (R6 und R8) und deren Rückreaktionen (R5 und R7). In der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme erhöht sich insbesondere die relative Sensitivität bezüglich des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion von CO₂ mit H-Radikalen zu CO und OH• (R40).

Die Berechnung einer C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme, in der die Stoßeffektivität von H₂O von 6,5 auf die Stoßeffektivität von N₂ (0,4) herabgesetzt wird, ergibt eine unveränderte laminare Brenngeschwindigkeit. Dies bedeutet, daß die Wirkung von H₂O und demzufolge auch die von CO₂ als Stoßpartner vernachlässigbare Auswirkungen auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit hat. Gleichzeitig zeigt dieses Ergebnis, daß der HO₂•-Mechanismus, der durch die Reaktion (R15) initiiert wird, keinen erkennbaren Einfluß auf die Gesamtreaktion hat, obwohl der O₂-Verbrauch in den Flammen mit Synthetischer Luft durch diese Reaktion ansteigt.



Die Annahme von *Glassman* (1987), der HO₂•-Mechanismus beschleunige die einleitenden Kettenreaktionen in der H₂-O₂-Flamme zwar nicht durch die Aktivität des HO₂-Radikals selbst, da dieses vergleichsweise reaktionsträge ist, jedoch durch die Wärme,

die in den stark exothermen $\text{HO}_2\bullet$ -Reaktionen frei wird, können die Simulationsergebnisse der vorliegenden Arbeit für Kohlenwasserstoffflammen nicht bestätigen.

Im Hinblick auf technische Anwendungen ist interessant, daß die auf den Molenbruch des Brennstoffs im Frischgas bezogenen Spitzenmolenbrüche des Zwischenproduktes C_2H_2 in der Reaktionszone der im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersuchten brennerstabilisierten $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Unterdruckflamme mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft höher liegen als in der C_3H_8 -Luft-Flamme gleicher Stöchiometrie. Die maximalen C_2H_2 -Molenbrüche der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -Flamme liegen bei gleicher Zusammensetzung der Synthetischen Luft und gleicher Stöchiometrie niedriger. Da erhöhte C_2H_2 -Molenbrüche die Rußbildung begünstigen, bedeutet dies, daß die $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -Flamme eine geringere Rußbildungsneigung besitzt, die $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flamme eine stärkere als die C_3H_8 -Luft-Flamme.

Die berechneten C_2H_2 -Molenbrüche in der Reaktionszone der frei brennenden Flammen zeigen qualitativ die gleichen Ergebnisse. Es ergibt sich zudem für die stöchiometrische $\text{C}_3\text{H}_8\text{-N}_2\text{-O}_2$ -Flamme mit 35 Mol-% O_2 im $\text{O}_2\text{-N}_2$ -Gemisch ebenfalls ein C_2H_2 -Peak, der tiefer als der der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flamme, aber höher als der der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -Flamme liegt.

Die hohe Rußbildungsneigung der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flamme, die aus dem hohen C_2H_2 -Peak in der Reaktionszone resultiert, wird jedoch durch eine schnelle Oxidation der gebildeten Kohlenwasserstoffe durch den hohen $\text{OH}\bullet$ -Molenbruch in dieser Flamme kompensiert. Die Berechnungen der fetten Flammen ($\lambda' = 0,85$) mit 35 Mol-% O_2 in der Synthetischen Luft ergeben etwa um den Faktor 2,5 erhöhte $\text{OH}\bullet$ -Molenbrüche in der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flamme im Vergleich zur C_3H_8 -Luft-Flamme. So stellen auch *Müller-Detlhefs* und *Schlader* (1976) eine geringere Rußemission von $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Flammen fest.

In der $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$ -Flamme ist sowohl der C_2H_2 -Spitzenmolenbruch geringer als in der C_3H_8 -Luft-Flamme als auch der $\text{OH}\bullet$ -Molenbruch um 33 % erhöht. Flammen mit CO_2 im Frischgas zeigen, wie *Herbst* (1965) in seinen Untersuchungen bestätigt findet, aus diesen Gründen geringere Rußemissionen als Flammen, in welchen C_3H_8 in Luft verbrennt.

7 Nomenklatur

Symbole

A'	[cm, mol, s]	Vorfaktor der <i>Arrhenius</i> -Beziehung
A	[-]	Spezies
a	[m ² /s]	Temperaturleitzahl
a ₀	[m ² /s]	Temperaturleitzahl der stöch. C ₃ H ₈ -O ₂ -Mischung
B	[-]	Spezies
C	[-]	Spezies
C	[W/m ² K ⁴]	Strahlungskoeffizient
c	[mol/m ³]	Konzentration
c _p	[kJ/kmol K]	molare Wärmekapazität
D	[-]	Spezies
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D	[m]	Rohrdurchmesser
d	[m]	Durchmesser
E	[E/mol, cm ³ , s]	Empfindlichkeit, Sensitivität
e	[A]	massenspektr. Empfindlichkeit
F	[-]	Funktion
F	[-]	Fehler
FG	[-]	Frischgas
E _a	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
h	[J/mol]	molare Enthalpie
I	[A]	Ionenstrom
j	[kg/m ²]	Massendiffusionsfluß
j _q	[W/m ²]	Wärmediffusionsfluß
k	[mol, cm ³ , s]	Geschwindigkeitskoeffizient
L	[m]	Kegelhöhe der Rohrflamme
l	[m]	Einlaufstrecke einer Rohrströmung
M*	[-]	Stoßpartner
M	[kg/kmol]	Molmasse
m	[amu/C]	Masse-zu-Ladungsverhältnis
ṁ	[kg/m ³]	Massenstrom
MZL	[amu/C]	Masse-zu-Ladungsverhältnis
n	[mol]	Stoffmenge
Nu	[-]	Nußeltzahl
p	[bar]	Druck
Pr	[-]	Prandtlzahl

q	[W/m ²]	Wärmestromdichte
R	[m]	Rohrradius
r	[m]	radiale Koordinate
r	[mol/m ³ s]	Reaktionsgeschwindigkeit
Re	[-]	Reynoldszahl
s	[m]	Flammenkontur
S	[-]	Spezies
S _L	[m/s]	laminare Brenngeschwindigkeit
T	[K]	Temperatur
T _{ad}	[K]	adiabate Flammentemperatur
t	[s]	Zeit
U	[m/s]	Diffusionsgeschwindigkeit
u	[m/s]	Geschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumenstrom
w	[-]	Massenbruch
x	[-]	Molenbruch
z	[m]	Abstand, Ortskoordinate
Z80	[m]	Bezeichnung für Meßwert am Brennkammerende
α	[-]	Reaktionsordnung
α	[W/m ² K]	Wärmeübergangskoeffizient
β	[-]	Winkel
β	[-]	Reaktionsordnung
ε	[-]	Emissionskoeffizient
Φ	[-]	Vektor
η	[Ns/m ²]	dynamische Viskosität
τ	[s]	Zeit
λ	[-]	Luftzahl
λ	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit
λ'	[-]	Synthetische Luftzahl
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ν	[-]	stöchiometrischer Koeffizient
ρ	[kg/m ³]	Dichte

Indices, Exponenten und sonstige Zeichen

A	Spezies
a	Ausgangsstoff

a	außen
B	Spezies
b	Temperaturkoeffizient der <i>Arrhenius</i> -Beziehung
ber	berechnet
Brst	Brennstoff
C	Spezies
c	cold boundary, kalter Rand
chem	durch chemische Reaktion
D	Spezies
FG	Frischgas
G	Gas
h	hot boundary, heißer Rand
i	initial, Zündung
i	Spezies, Laufvariable
j	Masse-zu-Ladungsverhältnis, Laufvariable
k	Spezies, Laufvariable
kat	katalytisch
konv	konvektiv
I	Gitterpunkt, Laufvariable
L	letzter Gitterpunkt
M	Mischung
m	Masse-zu-Ladungsverhältnis
mess	gemessen
max	maximal
p	Produkt
N	Normzustand
Pt	Platin
Q	Quarzkapillare
r	chemische Reaktion, Laufvariable
R	chemische Reaktion
rad	Wärmestrahlung
rel	relativ
S	Spezies
SL	Synthetische Luft
S _L	laminare Brenngeschwindigkeit
stöch	stöchiometrische Mischung
T	Thermo
Th	Thermoelement
Th + Q	quarzglasummanteltes Thermoelement
u	unverbrannt
U	Umgebung
W	Wand
0	Frischgaszustand

- mittlerer Wert
- freies Elektron

Konstanten

R	[kJ/kmol K]	allgemeine Gaskonstante
σ	[W/m ² K ⁴]	Stefan Boltzmann-Konstante

8 Literaturhinweise

- Blauch, D. L.; Drysdale, D.D.; Horne, D.G. und Lloyd, A.C. (1972)
"Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions", V.1; Butterworths, London
- Bonne, U.; Grewer, T.; Wagner, H.G. (1960)
"Messungen in der Reaktionszone von Wasserstoff-Sauerstoff- und Methan-Sauerstoff-Flammen", Z. phys. Chem., Neue Folge, S. 93-110
- Bowman (1969),
Fifteenth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 869
- Chirkov, N. (1944)
"The Catalytic Action of Water Vapour in the Oxidation of Ethane", Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS, Vol. XLV, Nr.6, S. 244
- Clingman, W.H.; Brokaw, R.S.; Pease, R. N. (1953)
Fourth Symposium on Combustion, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, Sept. 1.-5. 1952, The Williams & Wilkins Company, Baltimore, S. 310
- Coward, H.F.; Jones, G.W. (1952)
"Limits of Flammability of Gases and Vapors", Bulletin 503, Bureau of Mines
- Dixon-Lewis, G.; Williams, A. (1962)
"Role of Hydroperoxyl in Hydrogen-Oxygen-Flames", Nature, S. 1309
- Dixon-Lewis, G.; Williams, A. (1963)
"Effects of Nitrogen, Excess Hydrogen and Water Additions on Hydrogen-Air-Flames", AIAA Journal, Vol. 1, S. 2416
- David, W.T.; Mann, J. (1942)
"Influence of Water Vapour on Flame Gas Temperatures", Nature, Nr. 3809; S. 521
- Dryer, F.L. (1976)
"Water Addition to Practical Combustion Systems -Concepts and Applications", Sixteenth International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 279
- Dugger, G.L.; Graab, D.D. (1953)
"Flame Velocities of Hydrocarbon-Oxygen-Nitrogen Mixtures", Fourth Symposium on Combustion, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, Sept. 1.-5. 1952, The Williams & Wilkins Company, Baltimore, S. 302

- Eberius, H.; Hoyer mann, K.; Wagner, H. Gg. (1969)
 "Zur Reaktion $H\bullet + H\bullet + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O$ ", Ber. Bunsengesellschaft Physik. Chem. 73, S. 962
- Egerton, A.; Thabet, S.K. (1952)
 "Flame Propagation: The Measurement of Burning Velocities of Slow Flames and the Determination of Limits of Combustion", Proc. Roy. Soc. Vol. 211, S. 445
- Gärtner, F.J. (1982)
 "Vergleich der Bildung von Stickstoffoxid in Methanol-Luft- und Kohlenwasserstoff- C_3H_8 -Luft-Flammen", Dissertation, TH Darmstadt
- Glassman, I. (1987)
 "Combustion", Second Edition, Academic Press
- Gaydon, A.G.; Wolfhard, H. G. (1979)
 "Flames, Their Structure, Radiation and Temperature", 4th Edition, Chapman and Hall
- Günther, R. (1974)
 "Verbrennung und Feuerungen", Springer Verlag, Berlin/ Heidelberg/ New York
- France, D.H.; Prichard, R. (1977)
 "Brenngeschwindigkeiten bei Mehrstoffgasgemischen mit Schutzgaszusätzen", Gas Wärme International, Bd 26, Nr. 12, S. 594
- Friedmann, R.; Cyphers, J.A. (1956)
 "On the Burning Rate of Carbon Monoxide", J. Chem. Phys., Vol. 25, Nr. 3, S. 448
- Fristrom, R.M.; Westenberg, A.A. (1965)
 "Flame Structure", Mac-Graw-Hill Company
- Herbst, G. (1965)
 "Sind Stickstoff und Kohlendioxid gleichwertige inerte Gasbestandteile bei der Verbrennung von Stadt- und Ferngas ?", Tagung in Bad Dürkheim, Okt. 1965
- Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B. (1954)
 "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York
- Jahn, G. (1934)
 "Der Zündvorgang in Gasgemischen", Verlag von R. Oldenbourg
- Kaskan, W.E. (1957)
 "The Dependence of Flame Temperature on Mass Burning Velocity", Sixth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 134
- Kee R.; Grcar, J.F.; Smooke, M.D.; Miller, J.A. (1985)
 "A Fortran Program for Modelling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames", Sandia-Report SAND 85-8240

- Kee R.; Rupley, F.M.; Miller, J.A. (1989)
 "CHEMKIN II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical Kinetics", Sandia-Report SAND 89-8009B-UC706
- Kent, J.H. (1970)
 "A Nonkatalytic Coating for Platinum-Rhodium Thermocouples", *Combustion & Flame*, 14, S. 279-282
- Klaus, P. (1997)
 "Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Bildung von Stickoxiden in Flammenfronten", Dissertation, Universität Heidelberg
- Kohler, W. (1988)
 "Turbulenz und Turbulenzstruktur in freien und eingeschlossenen Flammen", Dissertation, Engler-Bunte-Institut/Bereich Feuerungstechnik, Universität Karlsruhe (TH)
- Koroll G.W.; Mulpuru S.R. (1986)
 "The Effect of Dilution With Steam on the Burning Velocity and Structure of Premixed Hydrogen Flames", Twenty-first Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 1811
- Kremer, H.; Rußmann, H. (1970)
 "Beitrag zur Temperaturmessung in laminaren Vormischflammen mittels Thermoelementen", VDI-Berichte, Nr. 146
- Kuehl, D.K. (1962)
 "Effects of Water on the Burning Velocity of Hydrogen-Air-Flames", *ARS Journal*, S. 1724
- Kuo, K.K. (1986)
 "Principles of Combustion", John Wiley & Sons
- Laidler, K.J. (1965)
 „Chemical Kinetics“, McGraw Hill Book Co., Second Edition, New York
- LAPACK routines (1993) (version 2.0), SGETRF
 "Computes an LU-factorisation of a general N-by-N-matrix A", SGETRS "Solving Linear Equations $A \cdot X = B$ or $A' \cdot X = B$ ", University of Tennessee; University of California, Berkeley; NAG Ltd. Courant Institute; Argonne National Lab. and Rice University, March 31
- Lindow, R. (1966)
 "Zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit", Dissertation, TH Karlsruhe
- Levy, A. (1953)
 "Note on the Interaction of Methane and Water Vapor in the Hydrogen-Oxygen Reaction", *J. Chem. Phys* Vol. 21; Nr. 12, S. 2132

- Levy, A.; Foster, J.F. (1955)
 "Kinetics of the Hydrogen-Oxygen-Methane System, II. The Slow Reaction", J. Phys. Chem. 59, S. 727
- Levy, A. (1963)
 "Effects of Water on Hydrogen Flames", AIAA Journal I, S. 1239
- Liu, Y. (1991)
 "Untersuchung zur stationären Ausbreitung turbulenter Vormischflammen", Dissertation, Engler-Bunte-Institut, Bereich Feuerungstechnik, Universität Karlsruhe (TH)
- Mathur, S.; Tondom, PK; Saxena, SC (1967)
 "Heat Conductivity in Ternary Gas Mixtures", Mol. Phys. 12, S. 569
- Minkwitz, S. (1997)
 "Experimentelle Bestimmung von Zündgrenzen verschiedenster Brennstoff-Sauerstoff-Inertgasgemische", Diplomarbeit, Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik, Forschungszentrum Karlsruhe/ Engler-Bunte-Institut/Bereich Feuerungstechnik, Universität Karlsruhe
- Morgan, G.H.; Kane, W.R. (1953)
 "Some Effects on Inert Diluents on Flame Speeds and Temperatures", Fourth Symposium on Combustion, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, Sept. 1.-5. 1952, The Williams & Wilkins Company, Baltimore, S. 313
- Müller-Dethlefs, K.; Schlader, A.F. (1976)
 "The Effect of Steam on Flame Temperature, Burning Velocity and Carbon Formation in Hydrocarbon Flames", Combustion and Flame 27, S. 205-215
- Nutbourne, D.M.; Linnett, J.W. (1951)
 "Flame and explosion phenomena", Third Symposium On Combustion, Pittsburgh, S. 338-340
- Ricardo, H.R. (1954)
 "Der schnelllaufende Verbrennungsmotor", Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg
- Ruy, Clemens (1996)
 "Reaktionskinetische, experimentell validierte Modellierung der Schadstoffbildung (NO_x , CO und CH_xO) von technischen, laminaren Vormischflammen unter Berücksichtigung der Wärmeabgabe durch Gasstrahlung", Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Gas-Wärme-Institut Essen
- Schumann, B.; Teller, M.; März, H. (1994)
 "Verfahren zur Reduzierung der Emissionen bei der Verbrennung von Abfällen", Internationale Patentanmeldung, PCT /EP94/ 01101, 09.04.1994

Stefan, J. (1874)

Sitzungsberichte Akad. Wiss. Wien II 68: 325

Sucker, D.; Brauer, H. (1976)

"Stationärer Stoff- und Wärmeübergang an stationär quer angeströmten Zylindern", Wärme- und Stoffübertragung 9, S. 12

Thiel-Böhm, Andreas (1991)

"Explosionsgrenzen methanhaltiger Brenngasgemische; Experimentelle Bestimmung und Simulation", Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr.258, Fortschritt-Berichte VDI, VDI-Verlag

Ubbelohde, L.; Hofsäß, M. (1913)

"Über die Entzündungsgeschwindigkeit im Innenkegel der Bunsenflamme", Journal für Gasbeleuchtung, Nr. 50, S. 1225

Ubbelohde, L.; Dommer, O. (1914)

Gas- u. Wasserfach, Bd. 57, S. 733

Ueberschär, D. (1983)

"Verminderung der Schadstoffemission, des Kraftstoffverbrauchs und des Verbrennungsgeräusches an einem direkteinspritzenden Fahrzeug-Dieselmotor (M-Verfahren), insbesondere durch Kombination von variabler Heißkühlung und heißer Abgasrückführung", Dissertation, TH Darmstadt

VDI-Wärmeatlas (1991), 6. Auflage

Warnatz, J. (1977)

"Berechnung der Brenngeschwindigkeit und der Struktur von laminaren flachen Flammen", Habilitationsschrift, TH Darmstadt

Warnatz, J. (1978)

"Calculation of the Structure of Laminar Flat Flames I", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, S: 193

Warnatz, J. (1979)

"The Structure of Freely Propagating and Burner-Stabilized Flames in the H₂-CO-O₂-System", Berichte der Bunsenges. Phys. Chem. 83, S. 950-957

Warnatz, J. (1981)

"Structure of Laminar Alkane-, Alkene-, and Acetylene-Flames", Eighteenth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 369

Warnatz, J. (1984)

"Chemistry of High Temperature Combustion of Alkanes up to Octane", Twentieth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 345

Warnatz, J. (1985)

"Elementarreaktionen in Verbrennungsprozessen", BWK Bd 37, Nr. 1-2

Warnatz, J. (1988)

"Rate Coefficients in the C/H/O-System", Chapter 5 in: Gardiner, W.C. Jr, "Combustion Chemistry", Springer Verlag, New York, S. 197-360

Warnatz, J. (1989)

FORTTRAN-Programm-Paket MIXFLA, MIXRUN: Berechnung von stationären, ein-dimensionalen, frei brennenden und brennerstabilisierten laminaren flachen Vormischflammen, MIXMEC: Reaktionsflußanalyse, Version 7.2

Warnatz, J. (1992)

"Resolution of Gas Phase And Surface Combustion Chemistry into Elementary Reactions", Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 553-579

Warnatz, J.; Maas, U. (1993)

"Technische Verbrennung", Springer Verlag

Westenberg, A.A.; Raezer, S.D.; Fristrom, R.M. (1957)

"Interpretation of the Sample Taken by a Probe in a Laminar Concentration Gradient", Combustion and Flame, 1, S. 467

Weyrauch, W.W. (1986)

"Untersuchungen zum Verbrennungsablauf in Methanol-Sauerstoff-Stickstoff-Flammen und Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Stickstoff-Flammen unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffmonoxidbildung", Dissertation, TH Darmstadt

Wire, R.A.; Watermeier, L.A.; Strehlow, R.A. (1959)

"The Dry Carbon Monoxide-Oxygen Flame", J. Phys. Chem. 63, S. 989

Zabetakis, G. M. (1965)

"Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", Bulletin 627, Bureau of Mines

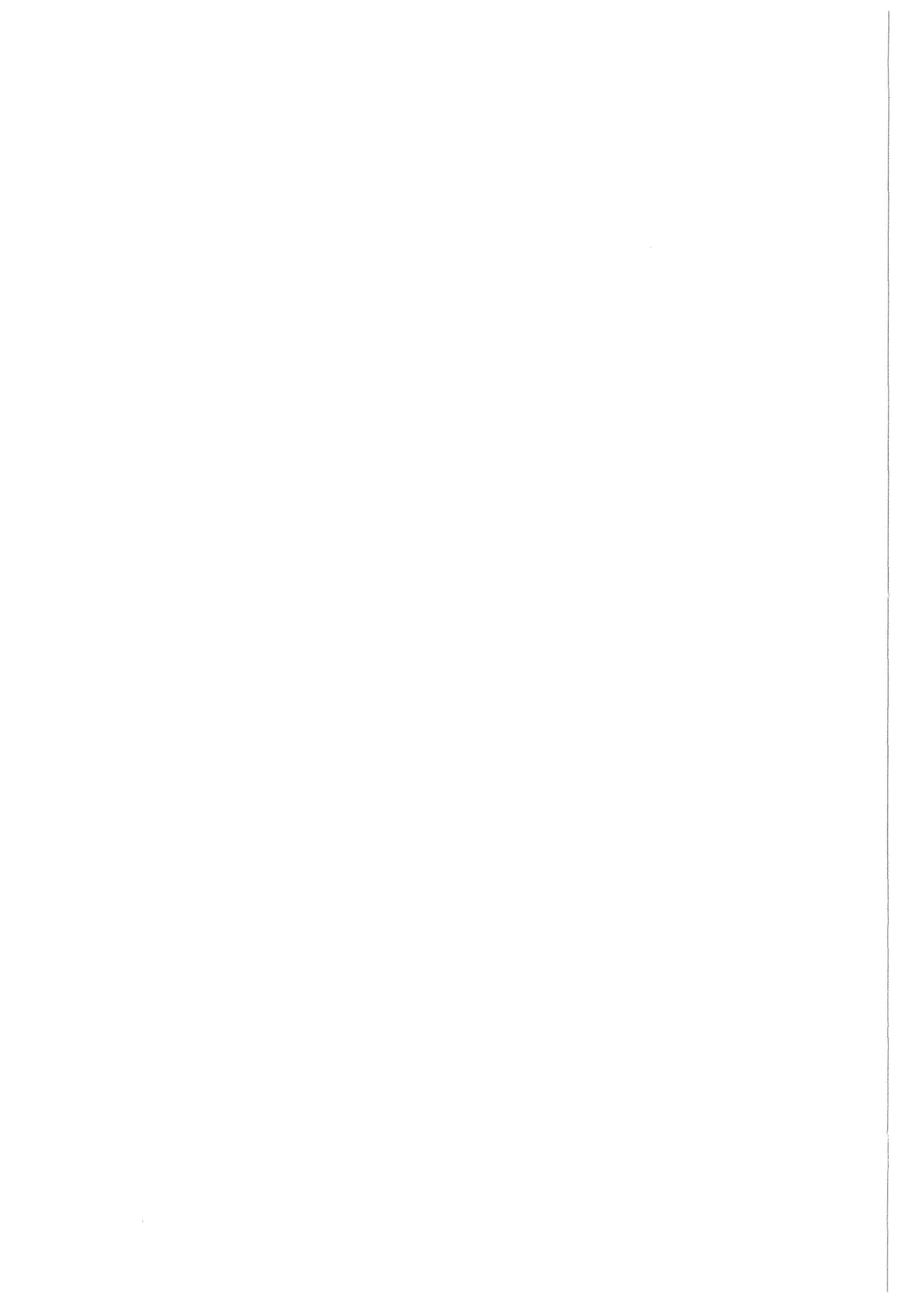
Zhu, D. L.; Egolfopoulos F.N.; Law, C.K. (1988)

"Experimental and Numerical Determination of Laminar Flame Speeds of Methane-(Ar, N₂, CO₂)-Air-Mixtures as a Function of Stoichiometry, Pressure and Flame-Temperature", Twenty-Second Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 1537

Zierep, J. (1979)

"Grundzüge der Strömungslehre", Braun Verlag, Karlsruhe

Anhang



Anhang A Brenngeschwindigkeitsmessungen

A.1 Meßwerte der laminaren Brenngeschwindigkeiten

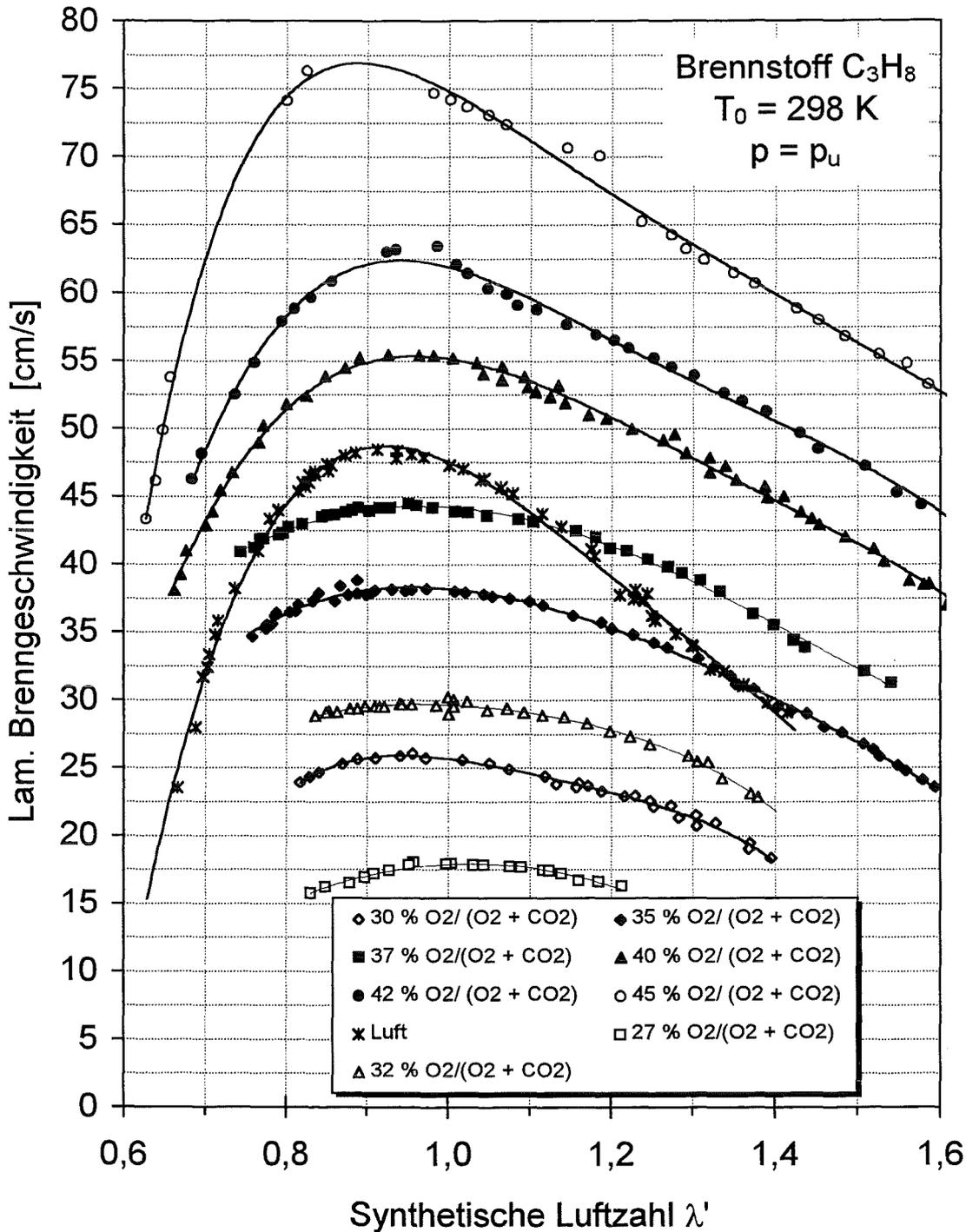


Abbildung A.1.1: Laminare Brenngeschwindigkeiten von C_3H_8 - CO_2 - O_2 - und C_3H_8 -Luft-Gemischen über der Synthetischen Luftzahl bei $T_0 = 298 \text{ K}$

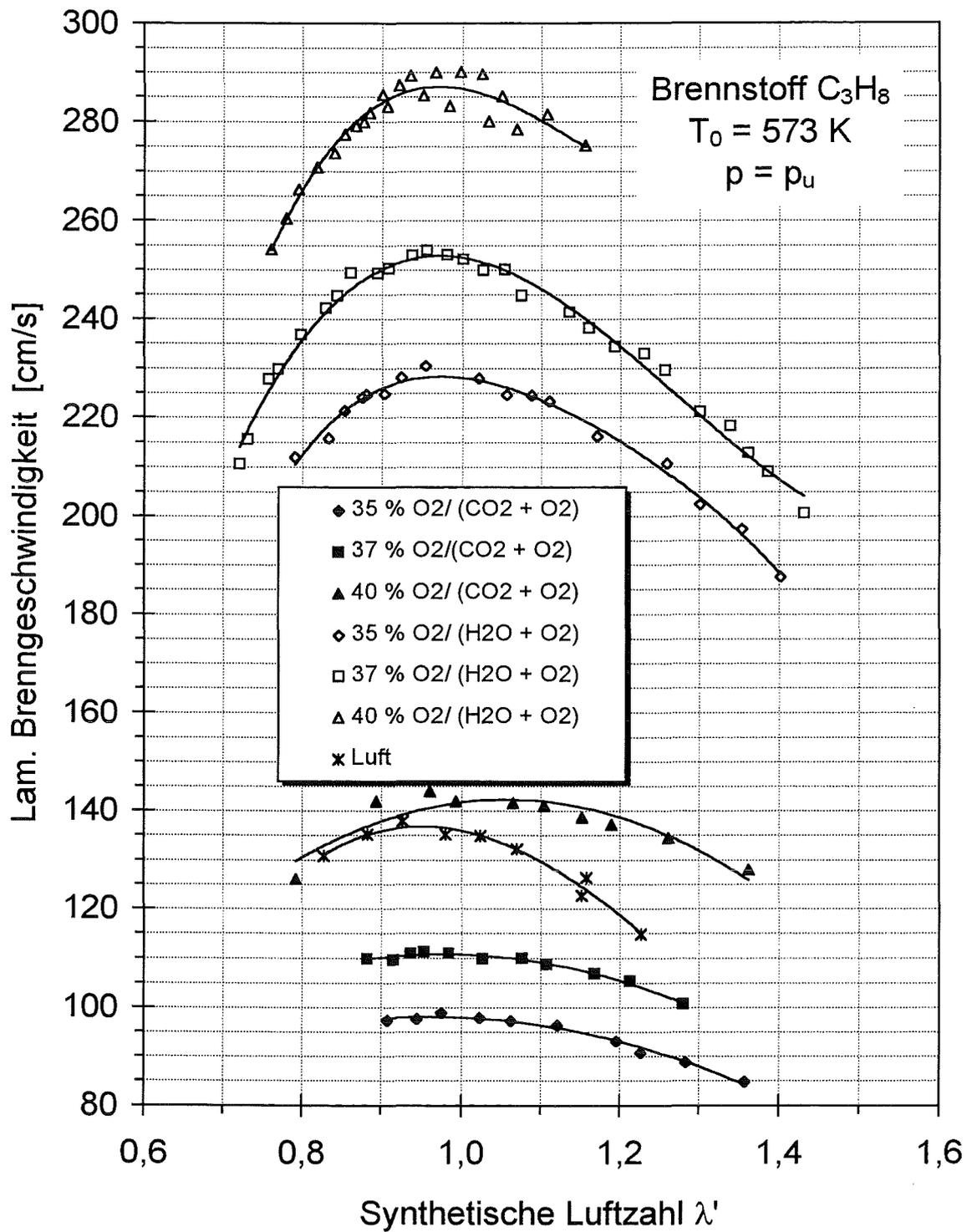


Abbildung A.1.2: Laminare Brenngeschwindigkeiten von C_3H_8 - CO_2 - O_2 -, C_3H_8 - H_2O - O_2 - und C_3H_8 -Luft-Gemischen über der Synthetischen Luftzahl bei $T_0 = 573 \text{ K}$

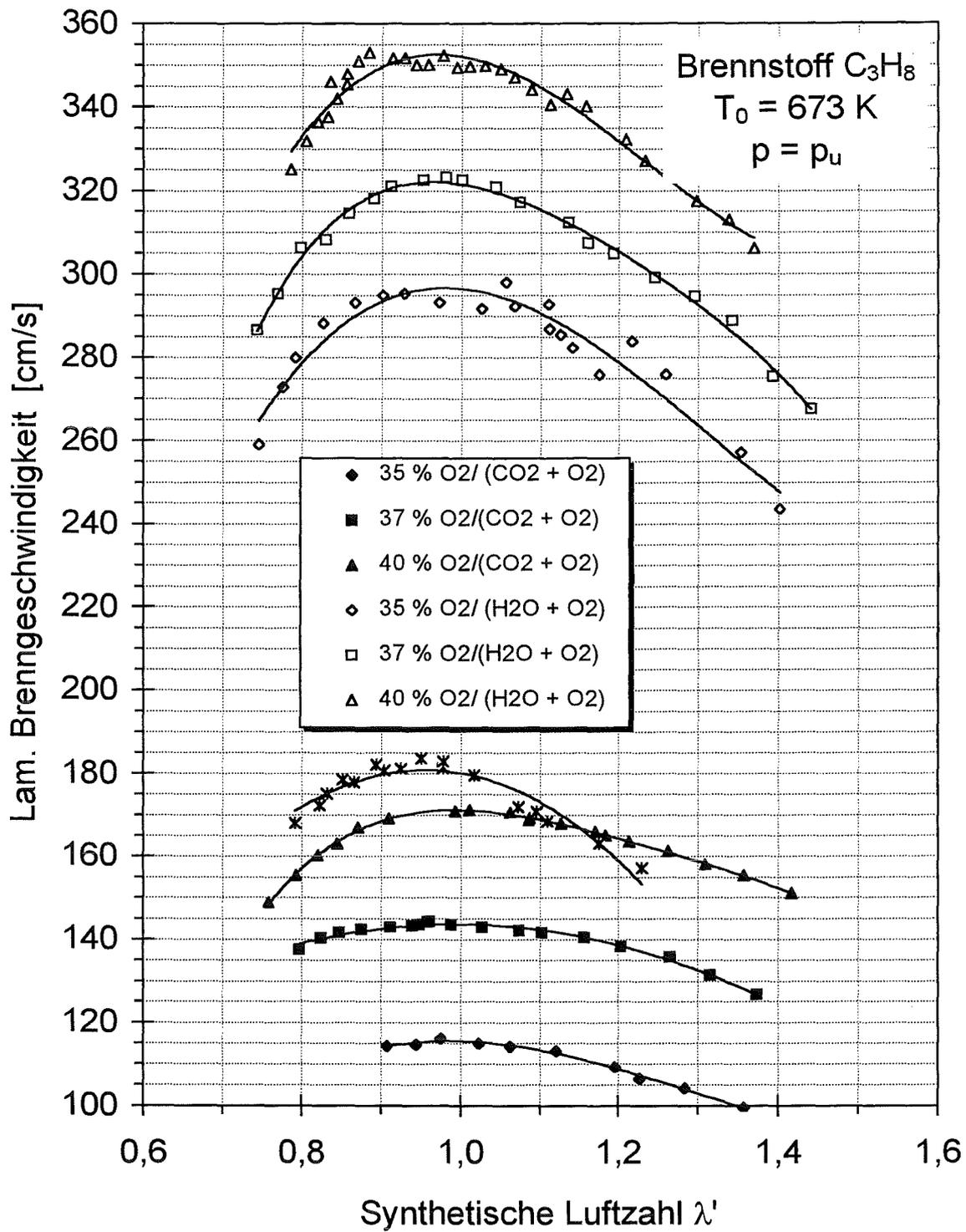


Abbildung A.1.3: Laminare Brenngeschwindigkeiten von C_3H_8 -CO₂-O₂-, C_3H_8 -H₂O-O₂- und C_3H_8 -Luft-Gemischen über der Synthetischen Luftzahl bei $T_0 = 673 \text{ K}$

Tabelle A.1.1: Übersicht über sämtliche experimentell ermittelte, maximale und stöchiometrische, laminare Brenngeschwindigkeiten

T_0 [K]	Komponenten	$\frac{O_2}{(O_2 + \text{Diluent})}$ [%]	$S_{L, \text{stoch}}$ [cm/ s]	$S_{L, \text{max}}$ [cm/ s]
298 K	C ₃ H ₈ -Luft	0,21	47,3	48,3
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,27	17,98	17,98
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,3	25,65	25,9
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,32	29,65	29,7
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,35	38	38,2
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,37	44,2	44,3
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,4	55,1	55,4
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,42	62	62,28
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,45	75,5	76,2
393 K	C ₃ H ₈ -Luft	0,21	71,15	72,82
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,35	59	59,8
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,37	63,64	64,2
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,4	76,5	76,66
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,35	129,4	130,2
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,37	145	146
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,4	170,4	171,1
573 K	C ₃ H ₈ -Luft	0,21	135,6	136,92
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,35	98,25	98,4
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,37	110,65	110,8
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,4	143,2	143,6
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,35	228,1	228,35
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,37	251,3	252,45
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,4	287	287,2
673 K	C ₃ H ₈ -Luft	0,21	180,5	182,5
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,35	115,42	115,44
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,37	143,45	143,55
	C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂	0,4	171	171,1
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,35	294,8	296,55
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,37	321,45	322,1
	C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂	0,4	351,2	352,75

A.2 Zusammenhang zwischen der laminaren Brenngeschwindigkeit und T_0

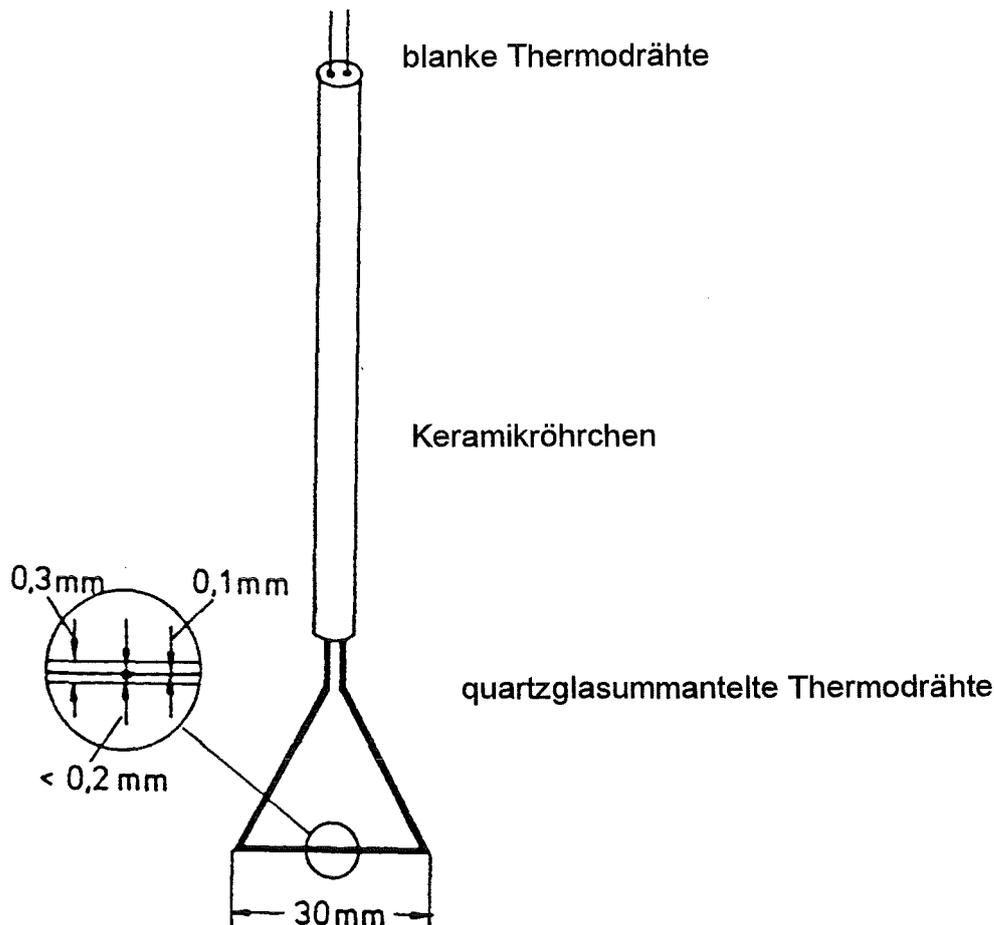
$$C_3H_8-H_2O-O_2, 35 \text{ Mol-\% } O_2/(O_2+H_2O), \lambda' = \lambda'_{\text{max}} \quad S_L(T_0) = 0,0142 T_0^{1,5258}$$

$$C_3H_8-CO_2-O_2, 35 \text{ Mol-\% } O_2/(O_2+CO_2), \lambda' = \lambda'_{\text{max}} \quad S_L(T_0) = 0,017 T_0^{1,3605}$$

$$C_3H_8\text{-Luft (Lindow (1966)),} \quad \lambda' = \lambda'_{\text{max}} \quad S_L(T_0) = 0,0045 T_0^2 + 6$$

Anhang B Temperaturmessungen

B.1 Aufbau der quartzglasummantelten Thermoelementsonde



B.2 Korrektur der Strahlungsverluste bei Temperaturmessungen mit quartzglasummantelten Thermoelementen

B.2.1 Methode von *Bonne, Grever und Wagner*

Bonne, Grever und Wagner (1960) bestimmen Temperaturprofile in Flammen mit elektrisch beheizten Thermoelementen. Zunächst wird im Hochvakuum ein blankes Thermoelement mit Wechselstrom elektrisch beheizt und eine Eichkurve für die Heizstromstärke in Abhängigkeit der Thermoelementtemperatur aufgenommen. Im Hochvakuum verschwindet der konvektive Wärmeübergang; nur der Wärmeübergang durch Strahlung muß berücksichtigt werden. Während der Flammentemperaturmessungen

wird das Thermoelement ebenfalls wie bei den Eichmessungen mit Wechselstrom elektrisch beheizt. An jedem Meßort in der Flamme werden Temperaturen bei verschieden starker Beheizung des Thermoelementes erfaßt. Der Schnittpunkt der sich aus den Flammenmessungen ergebenden Kurve mit der Eichkurve ergibt die wahre Flammentemperatur. Das Thermoelement wird für die Flammenmessungen in eine Quarzkapillare eingezogen, um die katalytische Aktivität herabzusetzen.

Die Bestimmung der Gastemperatur nach dieser Methode hat den Nachteil, daß die mit Quarzglas ummantelten Elemente eine andere Emissivität besitzen als blanke Elemente. Jedoch kann die Eichkurve nur mit dem blanken Element aufgenommen werden. Dies führt zu einer mit systematischen Fehlern behafteten Eichkurve.

B.2.2 Die Bestimmung von ε_{Th} , $\alpha_{konv,Th}$ bzw. $\alpha_{konv,Q}$

Die Emissivität ε_{Th} von blanken Pt-Pt/Rh-Thermoelementen wird der Emissivität von Platin gleichgesetzt und Tabellenwerken entnommen. Nach *Kohler* (1988) ergibt sich für die Emissivität folgende Funktion von der Temperatur für den Temperaturbereich 1000 - 2000 K:

$$\varepsilon_{Th} = \varepsilon_{Pt} = 11 \cdot 10^{-5} T + 0,0017 \quad .$$

Die konvektiven Wärmeübergangszahlen $\alpha_{konv,Th}$ und $\alpha_{konv,Q}$ können aus Wärmeübertragungsrechnungen bestimmt werden. Das stumpf geschweißte Thermoelement, bzw. die Quarzglaskapillare wird dabei als quer angeströmter Zylinder betrachtet. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Wärmeübergangszahlen aus den im folgenden aufgeführten Wärmeübergangsbeziehungen ermittelt. Es gilt:

$$\alpha_{konv} = \frac{Nu \lambda}{d} \quad .$$

Die Nu-Zahl kann nach *Sucker* und *Brauer* (1976) bei den in dieser Arbeit untersuchten Flammen wie folgt dargestellt werden:

$$Nu = \frac{2}{\ln \frac{8}{Re Pr} - 0,577} \quad .$$

In den untersuchten laminaren Unterdruckflammen ergeben sich Re-Zahlen $\ll 1$. Die Pr-Zahlen liegen für Gase bei ca. 0,73. Es gilt

$$Re = \frac{u d \rho}{\eta} \quad , \quad Pr = \frac{\eta}{a \rho} \quad ,$$

mit der Gasgeschwindigkeit u , dem Thermoelementdurchmesser bzw. Quatzkapillardurchmesser d , der dynamischen Viskosität η , der Dichte ρ und der Temperaturleitfähigkeit a .

Die dynamische Viskosität der Mischung wird mit der empirischen Näherungsbeziehung (Warnatz (1993)) bestimmt:

$$\eta = 0,5 \left[\sum_i x_i \eta_i + \left(\sum_i \frac{x_i}{\eta_i} \right)^{-1} \right],$$

wobei die Molenbrüche x_i aus den experimentell ermittelten Molenbruchprofilen bestimmt werden. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Mischung erfolgt mit der Beziehung (VDI-Wärmeatlas (1991)) mit η° bei $T_0 = 298 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$:

$$\lambda = \frac{\sum_i x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n x_j A_{ij}} \quad \text{mit:} \quad A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\eta_i^\circ / \eta_j^\circ \right)^{1/2} \left(M_j / M_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 + 8 \left(M_i / M_j \right) \right]^{1/2}}$$

B.2.3 Ergebnisse der Regressionsanalyse zur Beschreibung der Beziehung zwischen α_{rad} und T_G

$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$, 35 Mol-% $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{CO}_2)$, $\lambda' = 1,2$	$\alpha_{\text{rad}} = 21,099 \cdot T_G^{4,7484}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$, 35 Mol-% $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{CO}_2)$, $\lambda' = 1,0$	$\alpha_{\text{rad}} = 25,893 \cdot T_G^{4,5637}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$, 35 Mol-% $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{CO}_2)$, $\lambda' = 0,85$	$\alpha_{\text{rad}} = 25,893 \cdot T_G^{4,5637}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-O}_2$, 40 Mol-% $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{CO}_2)$, $\lambda' = 1,0$	$\alpha_{\text{rad}} = 23,394 \cdot T_G^{4,7282}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$, 35 Mol-% $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{H}_2\text{O})$, $\lambda' = 1,2$	$\alpha_{\text{rad}} = 28,111 \cdot T_G^{3,9858}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$, 35 Mol-% $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{H}_2\text{O})$, $\lambda' = 1,0$	$\alpha_{\text{rad}} = 39,637 \cdot T_G^{3,6031}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$, 35 Mol-% $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{H}_2\text{O})$, $\lambda' = 0,85$	$\alpha_{\text{rad}} = 39,637 \cdot T_G^{3,6031}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O-O}_2$, 40 Mol-% $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{H}_2\text{O})$, $\lambda' = 1,0$	$\alpha_{\text{rad}} = 30,957 \cdot T_G^{3,9251}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-Luft}$, $\lambda' = 1,2$	$\alpha_{\text{rad}} = 38,675 \cdot T_G^{3,2112}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-Luft}$, $\lambda' = 1,0$	$\alpha_{\text{rad}} = 38,675 \cdot T_G^{3,2112}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-Luft}$, $\lambda' = 0,85$	$\alpha_{\text{rad}} = 38,675 \cdot T_G^{3,2112}$

B.3 Ergebnisse der Temperaturmessungen

Tabelle B.3.1:

Temperaturen der C₃H₈-Luft-Flamme,
T₀ = 393 K, p = 0,03 bar, λ = 0,85

blank		mit Quarz		T _G [K]
z [mm]	T _{Th} [K]	z [mm]	T _{Th+Q} [K]	
72,1	1614,7	80,9	1083,8	1813,1
62,1	1667,2	70,9	1111,7	1898,6
52,1	1730,2	60,9	1142,1	1972,3
44,6	1776,2	50,9	1174,5	2037,4
34,6	1839,2	40,9	1205,5	-
24,6	1892,2	30,9	1233,1	2134,1
17,1	1912,2	20,9	1256,6	2167,9
14,6	1894,2	15,9	1262,4	2175,9
12,1	1832,2	14,9	1263,7	2177,6
11,1	1793,2	13,9	1263,6	2177,5
10,1	1743,2	12,9	1261,4	2174,5
9,1	1699,2	11,9	1253,5	2163,5
8,1	1658,2	10,9	1233,9	2135,3
7,1	1620,2	9,8	1198,7	2079,9
6,1	1590,2	8,8	1148,6	1986,3
5,1	1563,2	7,8	1084,2	1814,5
4,6	1552,2	6,8	1013,4	1476,0
4,1	1544,2	5,8	927,2	1160,2
3,6	1535,2	4,8	838,2	966,2
3,1	1528,2	3,8	737,7	802,3
2,6	1518,2	2,8	639,5	669,6
2,1	1504,7	1,8	548,4	560,7
1,6	1487,2	0,8	457,3	460,4
1,3	1473,7	0,6	438,9	440,9
1,0	1455,2	0,5	429,4	430,9
0,8	1437,7	0,0	384,3	384,0
0,5	1405,2	-	-	-
0,2	1250,2	-	-	-

Tabelle B.3.2:

Temperaturen der C₃H₈-Luft-Flamme,
T₀ = 393 K, p = 0,03 bar, λ = 1,0

blank		mit Quarz		T _G [K]
z [mm]	T _{Th} [K]	z [mm]	T _{Th+Q} [K]	
72,1	1641,2	80,9	1060,5	1723,1
62,1	1692,2	70,9	1085,5	1821,3
52,1	1748,2	60,9	1112,0	1894,3
42,1	1790,2	50,9	1138,9	1969,3
34,6	1844,2	40,9	1165,4	-
24,6	1888,2	30,9	1189,4	2077,4
17,1	1903,2	20,9	1208,1	2114,5
14,6	1892,2	14,9	1214,4	-
12,1	1849,2	13,9	1214,8	2151,3
11,1	1821,2	12,9	1214,5	2165,9
10,1	1785,2	11,9	1211,4	2177,1
9,1	1748,2	10,9	1199,4	2175,1
8,1	1713,2	9,9	1171,6	2160,7
7,1	1675,2	8,9	1126,2	2112,5
6,1	1643,2	7,9	1067,2	1989,5
5,1	1613,2	6,9	998,0	1521,6
4,6	1596,2	5,9	914,2	1153,4
4,1	1577,2	4,9	828,7	958,0
3,6	1559,2	3,9	732,7	797,0
3,1	1536,2	2,9	637,4	667,0
2,6	1511,2	1,9	548,6	560,7
2,1	1481,2	0,9	460,2	463,3
1,6	1449,2	0,8	450,3	452,8
1,3	1427,2	0,5	426,6	427,8
1,0	1399,2	0,0	383,5	383,2
0,8	1375,2	-	-	-
0,5	1331,2	-	-	-
0,2	1186,2	-	-	-

Tabelle B.3.3:Temperaturen der C_3H_8 -Luft-Flamme, $T_0 = 393 \text{ K}$, $p = 0,03 \text{ bar}$, $\lambda = 1,16$

blank		mit Quarz		
z [mm]	T_{Th} [K]	z [mm]	T_{Th+Q} [K]	T_G [K]
		80,9	1036,5	1639,6
		70,9	1057,8	1749,1
		60,9	1081,3	1842,9
		50,9	1105,3	1918,0
		40,9	1129,0	-
		30,9	1149,6	2024,7
		20,9	1164,6	2055,0
		15,9	1166,6	2058,8
		14,9	1165,5	2056,7
		13,9	1159,3	2044,5
		12,9	1139,2	2002,3
		11,9	1103,2	1912,0
		10,9	1051,6	1719,7
		9,9	995,2	1408,8
		8,9	927,9	1166,5
		7,9	854,2	997,1
		6,9	779,2	865,1
		5,9	700,2	748,7
		4,9	622,7	648,3
		3,9	557,7	571,1
		2,9	499,2	505,5
		1,9	453,8	456,5
		0,9	414,9	415,6
		0,7	406,4	406,8
		0,5	399,0	399,1
		0,0	378,7	378,3
		-	-	-
		-	-	-

Tabelle B.3.4:

Temperaturen der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme,
 $T_0 = 393 \text{ K}$, $p = 0,03 \text{ bar}$,
 35 Mol-% $O_2/(O_2+CO_2)$, $\lambda' = 0,85$

blank		mit Quarz		T_G [K]
z [mm]	T_{Th} [K]	z [mm]	T_{Th+Q} [K]	
72,00	1687,2	80,80	1129,6	1807
62,00	1743,2	70,80	1155,0	1862
52,00	1805,2	60,80	1183,6	1916
44,50	1850,2	50,80	1214,0	1967
34,50	1900,2	40,80	1245,7	2017
24,50	1941,2	30,80	1276,4	2064
17,00	1941,2	20,80	1305,4	2101
14,50	1869,2	13,80	1324,2	2130
12,00	1670,2	12,80	1327,4	2136
11,00	1625,2	11,80	1329,6	2143
10,00	1593,2	10,80	1327,0	2149
9,00	1584,2	9,80	1307,2	2133
8,00	1600,2	8,80	1259,0	2086
7,00	1594,2	7,80	1191,2	1997
6,50	1618,2	6,80	1110,2	1865
6,00	1622,2	5,80	1009,2	1420
5,50	1630,2	4,80	901,2	988
5,00	1635,2	3,80	780,2	813
4,50	1641,2	2,80	662,7	675
4,00	1646,2	1,80	559,2	563
3,50	1650,8	0,80	464,0	465
3,00	1650,5	0,60	440,2	441
1,50	1646,2	0,55	439,2	440
2,50	1639,2	0,00	386,8	387
2,00	1629,2	-	-	-
1,50	1617,2	-	-	-
1,00	1601,2	-	-	-
0,70	1586,2	-	-	-
0,4	1564,7	-	-	-
0,2	1539,7	-	-	-

Tabelle B.3.5:

Temperaturen der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme,
 $T_0 = 393 \text{ K}$, $p = 0,03 \text{ bar}$,
 35 Mol-% $O_2/(O_2+CO_2)$, $\lambda' = 1,0$

blank		mit Quarz		T_G [K]
z [mm]	T_{Th} [K]	z [mm]	T_{Th+Q} [K]	
71,98	1721,2	80,83	1112,8	1779
61,98	1765,2	70,83	1135,6	1831
51,98	1812,2	60,83	1161,3	1885
44,48	1844,2	50,83	1187,8	1933
34,48	1884,2	40,83	1214,9	1979
24,48	1919,2	30,83	1241,0	2021
16,98	1938,2	20,83	1264,9	2057
14,48	1939,2	13,83	1279,7	2080
11,98	1931,2	12,83	1282,2	2085
10,98	1920,2	11,83	1284,5	2090
9,97	1904,2	10,83	1286,7	2095
8,97	1878,7	9,83	1286,0	2098
7,97	1848,2	8,83	1270,9	2087
6,97	1815,2	7,83	1227,5	2037
5,97	1783,5	6,83	1162,2	1951
4,97	1757,2	5,83	1070,2	1769
4,47	1743,2	4,83	968,9	1137
3,97	1729,7	3,83	846,2	902
3,47	1719,2	2,83	718,2	738
2,97	1706,2	1,83	601,0	607
2,47	1688,2	0,83	484,8	486
1,97	1667,2	0,63	453,8	454
1,47	1644,7	0,55	450,2	451
0,97	1616,2	0,00	387,0	387
0,67	1592,2	-	-	-
0,38	1563,2	-	-	-
0,17	1530,7	-	-	-
-	-	-	-	-

Tabelle B.3.6:

Temperaturen der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme,
 T₀ = 393 K, p = 0,03 bar,
 35 Mol-% O₂/(O₂+CO₂), λ' = 1,2

blank		mit Quarz		
z [mm]	T _{Th} [K]	z [mm]	T _{Th+Q} [K]	T _G [K]
71,93	1578,7	80,90	1084,0	1575
61,93	1637,2	70,90	1104,8	1675
51,93	1696,2	60,90	1128,8	1753
41,93	1752,7	50,90	1153,6	1817
34,43	1792,2	40,90	1178,0	1870
24,43	1837,2	30,90	1202,0	1917
16,93	1849,2	20,90	1222,8	1956
14,43	1831,2	15,90	1231,3	1975
11,93	1787,2	13,90	1234,7	1983
10,93	1764,2	12,90	1236,2	1986
9,83	1737,2	11,90	1235,6	1985
8,93	1712,2	10,90	1224,2	1969
7,93	1686,2	9,90	1186,1	1909
6,93	1651,2	8,90	1127,2	1792
5,93	1620,2	7,90	1052,2	1466
4,93	1582,2	6,90	966,2	1078
4,43	1562,2	5,90	870,2	920
3,93	1543,2	4,90	770,2	793
3,43	1525,2	3,90	666,2	675
2,93	1503,2	2,90	573,2	577
2,43	1478,2	1,90	498,2	499
1,93	1445,2	0,90	436,2	436
1,43	1408,2	0,80	429,5	430
1,13	1377,2	0,62	417,0	417
0,83	1325,2	0,00	382,7	383
0,63	1253,2	-	-	-
0,33	1159,2	-	-	-

Tabelle B.3.7:

Temperaturen der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme,
 T₀ = 393 K, p = 0,03 bar,
 40 Mol-% O₂/(O₂+CO₂), λ' = 1,0

blank		mit Quarz		
z [mm]	T _{Th} [K]	z [mm]	T _{Th+Q} [K]	T _G [K]
71,90	1771,15	80,83	1137,55	1834,98
61,90	1817,2	70,83	1160,4	1885
51,90	1861,2	60,83	1186,1	1936
44,40	1893,2	50,83	1212,4	1983
34,40	1932,2	40,83	1238,9	2028
24,40	1966,2	30,83	1264,1	2067
16,90	1986,7	20,83	1287,1	2103
14,40	1992,2	10,83	1306,9	2135
11,90	1994,2	9,83	1309,3	2139
10,90	1993,2	8,83	1311,7	2145
9,90	1990,2	7,83	1313,3	2151
8,90	1984,2	6,83	1307,2	2150
7,90	1975,2	5,83	1276,5	2120
6,90	1957,2	4,83	1213,1	2040
5,90	1932,2	3,83	1047,4	1634
4,90	1896,7	2,83	978,2	1131
4,40	1875,2	1,83	812,7	849
3,90	1853,7	0,83	593,2	598
3,40	1833,7	0,03	398,2	398
2,90	1808,7	-	-	-
2,40	1784,5	-	-	-
1,90	1759,2	-	-	-
1,40	1734,7	-	-	-
0,90	1701,5	-	-	-
0,70	1680,2	-	-	-
0,50	1654,7	-	-	-
0,30	1609,4	-	-	-
0,20	1468,2	-	-	-

Tabelle B.3.8:

Temperaturen der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme,
 $T_0 = 393 \text{ K}$, $p = 0,03 \text{ bar}$,
 35 Mol-% $O_2/(O_2 + H_2O)$, $\lambda' = 0,85$

blank		mit Quarz		T_G [K]
z [mm]	T_{Th} [K]	z [mm]	T_{Th+Q} [K]	
78,2	1580,2	81,00	1119,7	1666
75,7	1591,7	71,00	1155,1	1779
73,2	1610,2	61,00	1195,7	1872
65,7	1661,2	51,00	1238,7	1947
55,7	1731,2	41,00	1281,7	2008
45,7	1796,2	31,00	1322,4	2059
35,7	1865,2	21,00	1357,1	2098
25,7	1930,2	11,00	1379,1	2122
18,2	1970,2	10,00	1378,9	2121
15,7	1978,2	9,00	1376,4	2119
13,2	1978,2	8,00	1368,2	2110
12,2	1975,2	8,00	1368,2	2110
11,2	1970,2	7,72	1364,1	2106
10,2	1954,2	7,00	1349,5	2090
9,2	1933,2	7,00	1352,0	2093
8,2	1900,2	6,00	1312,0	2047
7,2	1855,2	5,00	1253,2	1969
6,2	1703,2	4,72	1232,5	1937
5,2	1515,2	4,00	1164,2	1803
4,2	1397,2	3,00	1044,5	1371
3,7	1318,2	2,72	1008,1	1265
3,2	1239,2	2,00	895,2	1029
2,7	1161,2	1,00	682,4	716
2,2	1089,2	0,90	656,1	683
1,4	947,2	0,55	555,8	566
0,7	777,2	0,00	393,2	393
0,4	622,2	-	-	-
0,1	615,2	-	-	-

Tabelle B.3.9:

Temperaturen der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme,
 $T_0 = 393 \text{ K}$, $p = 0,03 \text{ bar}$,
 35 Mol-% $O_2/(O_2 + H_2O)$, $\lambda' = 1,0$

blank		mit Quarz		T_G [K]
z [mm]	T_{Th} [K]	z [mm]	T_{Th+Q} [K]	
73,75	1630,2	81,00	1118,2	1629
71,25	1645,2	71,00	1149,7	1734
63,75	1687,2	61,00	1184,1	1821
53,75	1752,2	51,00	1219,4	1892
43,75	1815,7	41,00	1254,5	1955
33,75	1878,2	31,00	1286,1	1995
23,75	1937,7	21,00	1311,9	2028
13,75	1980,2	11,00	1324,3	2052
12,75	1983,2	10,00	1324,2	2052
11,75	1984,2	9,00	1323,2	2053
11,25	1983,2	8,00	1319,2	2053
10,25	1979,2	7,00	1308,2	2045
9,25	1970,2	6,00	1280,1	2021
8,25	1959,2	5,00	1231,7	1945
7,25	1938,2	4,00	1150,4	1782
6,25	1907,2	4,00	1150,5	1782
5,25	1865,2	2,75	1033,8	1349
4,25	1808,2	2,00	890,2	1025
3,25	1744,2	1,00	680,2	714
2,25	1673,7	0,90	655,4	683
1,75	1629,2	0,55	543,8	553
1,25	1580,2	0,00	393,2	393
0,75	1519,2	-	-	-
0,55	1482,2	-	-	-
0,35	1437,7	-	-	-
0,25	1405,2	-	-	-
0,15	1369,2	-	-	-
0,05	1292,2	-	-	-

Tabelle B.3.10:

Temperaturen der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme,
 $T_0 = 393 \text{ K}$, $p = 0,03 \text{ bar}$,
 35 Mol-% $O_2/(O_2 + H_2O)$, $\lambda' = 1,2$

blank		mit Quarz		
z [mm]	T_{Th} [K]	z [mm]	T_{Th+Q} [K]	T_G [K]
71,3	1496,2	81,00	1108,7	1425
63,8	1551,2	71,00	1138,4	1542
53,8	1639,2	61,00	1170,7	1684
43,8	1728,2	51,00	1203,6	1797
33,8	1811,2	41,00	1235,3	1876
23,8	1879,2	30,95	1263,3	1931
16,3	1919,7	21,00	1282,7	1965
13,8	1926,2	11,00	1286,2	1976
11,3	1928,2	10,00	1284,9	1978
10,3	1923,2	10,00	1285,1	1979
9,3	1916,2	9,00	1282,8	1978
8,3	1905,2	8,00	1278,6	1975
7,3	1889,2	7,00	1267,7	1963
6,3	1864,7	6,00	1240,2	1919
5,3	1835,2	5,00	1190,7	1806
4,3	1788,2	4,72	1171,3	1755
3,3	1745,2	4,00	1108,6	1447
2,3	1688,2	3,00	996,2	1156
1,8	1647,2	2,72	959,6	1090
1,3	1595,2	2,00	850,2	918
0,8	1527,2	1,00	655,4	672
0,6	1488,2	0,80	608,4	619
0,4	1438,2	0,55	534,5	539
0,2	1370,2	0,00	393,2	393
0,1	1306,2	-	-	-
0	1142,2	-	-	-
-	-	-	-	-

Tabelle B.3.11:

Temperaturen der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme,
 $T_0 = 393 \text{ K}$, $p = 0,03 \text{ bar}$,
 40 Mol-% $O_2/(O_2 + H_2O)$, $\lambda' = 1,0$

blank		mit Quarz		
z [mm]	T_{Th} [K]	z [mm]	T_{Th+Q} [K]	T_G [K]
72,8	1646,2	80,73	1143,1	1637
65,3	1687,2	70,73	1173,8	1734
55,3	1751,2	60,73	1207,1	1815
45,3	1813,2	50,73	1242,2	1886
35,3	1875,2	40,73	1276,2	1943
25,3	1934,2	30,73	1306,0	1990
17,8	1973,2	20,73	1330,8	2026
15,3	1985,2	13,73	1341,6	2047
12,8	1993,2	12,73	1342,6	2039
11,8	1995,2	11,73	1343,6	2050
10,8	1995,2	10,73	1343,9	2058
9,8	1993,2	9,72	1344,1	2059
8,8	1988,2	8,72	1343,6	2058
7,8	1978,2	7,72	1342,0	2060
6,8	1962,2	6,72	1336,4	2060
5,8	1935,2	5,72	1317,5	2045
4,8	1892,2	4,72	1277,4	2000
3,8	1845,2	3,72	1200,9	1880
3,275	1810,2	2,72	1083,6	1474
2,8	1774,2	1,72	920,0	1129
2,3	1733,2	0,72	660,2	746
1,8	1697,2	0,63	621,4	693
1,3	1650,2	0,00	399,2	401
0,8	1591,2	-	-	-
0,5	1552,2	-	-	-
0,3	1513,2	-	-	-
0,1	1441,2	-	-	-

Anhang C Messungen der Molenbruchprofile

C.1 Eichung des Massenspektrometers

Es ist wichtig sämtliche Eichungen im zu erwartenden Konzentrationsbereich einer Komponente bei Betriebsbedingungen durchzuführen, d.h. bei identischem Vorkammerdruck und gleichen Ionenquellenparametern.

Da die Empfindlichkeiten vom augenblicklichen Zustand des Analysators (Kontamination) abhängig sind, werden die Eichmessungen an jedem Meßtag durchgeführt.

Die Eichgasmischungen werden in der gleichen Weise wie im Meßbetrieb über die Schwebekörperdurchflußmesser hergestellt, in den Brenner geleitet und von der Mikrosonde in die Analysenkammer geführt, gemessen und ausgewertet.

Die Eichung einer Komponente in einem bestimmten Molenbruchbereich erfolgt durch Herstellung von Zwei- bzw. Dreikomponentengemischen aus der zu eichenden Komponente und Luft bzw. Synthetischer Luft. Eichungen für Messungen in C_3H_8 -Luft-Flammen werden bei einer Verdünnung sämtlicher Komponenten mit Luft durchgeführt. Zur Messung der Gemischzusammensetzungen über die Flammenfronten von C_3H_8 - H_2O - O_2 -Flammen werden sämtliche Eichungen in einem H_2O - O_2 -Gemisch mit $H_2O/O_2 = 65/35$ bzw. $60/40$ durchgeführt und zur Messung in C_3H_8 - CO_2 - O_2 -Flammen in entsprechenden CO_2 - O_2 -Gemischen. Die Eichungen müssen in einer Gasatmosphäre, wie sie auch in den Proben der Flammengase vorhanden ist, erfolgen, da eine Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Art der Gasatmosphäre besteht. So sind die vom Detektor aufgenommenen Ionenströme sämtlicher Komponenten (CO , C_2H_2 , CH_4 , H_2 , C_3H_8) bei Aufgabe in H_2O - O_2 -Gemischen deutlich kleiner als beispielsweise bei Aufgabe dieser Komponenten in Luft.

Es werden für jede der ausgewerteten Komponenten mindestens drei Eichgemische mit verschieden hohen Molenbrüchen der zu eichenden Komponente im Verdünnungsgas analysiert. Für diese Gemische werden jeweils mindestens 3 Massenspektren aufgenommen. Aus den 3 Massenspektren werden die mittleren Ionenströme bei allen für die zu eichende Komponente in die Auswertung einbezogenen Masse-zu-Ladungsverhältnisse erhalten.

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird für die aus den Eichungen erhaltenen Punktpaare - (Ionenstrom einer Komponente bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis/ Molenbruch) - ein linearer Zusammenhang abgeleitet und somit die Empfindlichkeit einer Komponente für dieses Masse-zu-Ladungsverhältnis aus der Steigung der Geraden ermittelt.

C.2 Auswirkungen fehlerbehafteter Empfindlichkeitsmatrizen auf die Molenbrüche der ausgewerteten Spezies

Tabelle C.2.1: Relative Fehler der Molenbrüche, die aus dem Fehler der Empfindlichkeit von H₂O auf dem MZL 18 resultieren

magere C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂ Flamme	e ₁ (H ₂ O,18) 0,667	e ₂ (H ₂ O,18) 0,616	Δ F _{rel} 7,65%	e ₁ (H ₂ O,18) 0,667	e ₂ (H ₂ O,18) 0,616	Δ F _{rel} 7,65%
	z = 75 mm	z = 75 mm	Δ F _{rel}	z = 1 mm	z = 1 mm	Δ F _{rel}
x(CO ₂)	0,687	0,680	1,02%	0,632	0,632	0,05%
x(H ₂ O)	0,206	0,215	-4,08%	0,013	0,014	-7,87%
x(CO)	0,028	0,024	16,67%	-	-	-
x(H ₂)	0,005	0,005	10,31%	0,005	0,005	0,00%
x(O ₂)	0,073	0,072	1,91%	0,315	0,314	0,22%
x(C ₃ H ₈)	-	-	-	0,053	0,053	0,00%

Tabelle C.2.2: Relative Fehler der Molenbrüche, die aus dem Fehler der Empfindlichkeit von O₂ auf dem MZL 32 resultieren

stöch. C ₃ H ₈ -Luft Flamme	e ₁ (O ₂ ,32) 0,562	e ₂ (O ₂ ,32) 0,622	Δ F _{rel} -10,68%	e ₁ (O ₂ ,32) 0,562	e ₂ (O ₂ ,32) 0,622	Δ F _{rel} -10,68%
	z = 75 mm	z = 75 mm	Δ F _{rel}	z = 1 mm	z = 1 mm	Δ F _{rel}
x(CO ₂)	0,105	0,105	0,00%	0,028	0,029	-2,14%
x(H ₂ O)	0,171	0,171	-0,12%	0,022	0,020	5,12%
x(CO)	0,019	0,020	-0,52%	-	-	-
x(H ₂)	0,012	0,013	-0,32%	0,004	0,004	-2,31%
x(O ₂)	0,007	0,007	10,08%	0,191	0,180	5,96%
x(C ₃ H ₈)	-	-	-	0,041	0,042	-1,95%
x(N ₂)	0,6853	0,6858	-0,07%	0,7163	0,7301	-1,93%

Tabelle C.2.3: Relative Fehler der Molenbrüche, die aus dem Fehler der Empfindlichkeit von CO₂ auf dem MZL 44 resultieren

stöch. C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂ Flamme	e ₁ (CO ₂ , 44) 0,94	e ₂ (CO ₂ , 44) 1,034	Δ F _{rel} -10,00%	e ₁ (CO ₂ , 44) 0,94	e ₂ (CO ₂ , 44) 1,034	Δ F _{rel} -10,00%
	z = 75 mm	z = 75 mm	Δ F _{rel}	z = 1 mm	z = 1 mm	Δ F _{rel}
x(CO ₂)	0,636	0,609	4,28%	0,576	0,550	4,46%
x(H ₂ O)	0,243	0,256	-5,30%	0,024	0,026	-6,92%
x(CO)	0,073	0,085	-16,12%	-	-	-
x(H ₂)	0,015	0,015	-4,83%	0,012	0,013	-6,19%
x(O ₂)	0,033	0,035	-5,11%	0,316	0,329	-3,98%
x(C ₃ H ₈)	-	-	-	0,067	0,071	-6,00%

C.3 Elementverhältnisse im Frischgas und im Abgas im Vergleich

Der relative Fehler F_{rel} wird bestimmt durch folgende Beziehung:

$$F_{\text{rel}} [\%] = \frac{Z80 - \text{FG}}{\text{FG}} 100$$

Tabelle C.3.1: C₃H₈-Luft, T₀ = 298 K, p = 0,03 bar

		C/O	H/O	N/O	C/H
FG	λ = 1,0	0,30	0,80	3,76	0,38
Z80	λ = 1,0	0,30	0,83	3,30	0,36
Frel	λ = 1,0	-0,2%	3,9%	-12,2%	-4,0%

Tabelle C.3.2: C₃H₈-Luft, T₀ = 393 K, p = 0,03 bar

		C/O	H/O	N/O	C/H
FG	λ = 1,0	0,30	0,80	3,76	0,38
FG	λ = 1,2	0,26	0,69	3,76	0,38
FG	λ = 0,85	0,35	0,94	3,76	0,38
Z80	λ = 1,0	0,30	0,80	3,45	0,37
Z80	λ = 1,2	0,27	0,70	3,62	0,38
Z80	λ = 0,85	0,32	1,01	3,54	0,32
Frel	λ = 1,0	-0,8%	-0,2%	-8,4%	-0,6%
Frel	λ = 1,2	2,6%	2,2%	-3,8%	0,4%
Frel	λ = 0,85	-9,2%	7,5%	-5,9%	-15,5%

Tabelle C.3.3: C₃H₈-CO₂-O₂, 35 Mol-% O₂, T₀ = 298 K, p = 0,03 bar

		C/O	H/O	N/O	C/H
FG	$\lambda = 1,2$	0,41	0,23		1,77
FG	$\lambda = 1,0$	0,43	0,28		1,54
FG	$\lambda = 0,85$	0,45	0,33		1,36
Z80	$\lambda = 1,2$	0,41	0,24		1,74
Z80	$\lambda = 1,0$	0,43	0,31		1,37
Z80	$\lambda = 0,85$	0,45	0,35		1,27
Frel	$\lambda = 1,2$	-0,7%	1,1%		-1,7%
Frel	$\lambda = 1,0$	0,4%	12,4%		-10,7%
Frel	$\lambda = 0,85$	-0,4%	6,9%		-6,8%

Tabelle C.3.4: C₃H₈- CO₂-O₂, 35 Mol-% O₂, T₀ = 393 K, p = 0,03 bar

		C/O	H/O	N/O	C/H
FG	$\lambda = 1,2$	0,41	0,23		1,77
FG	$\lambda = 1,0$	0,43	0,28		1,54
FG	$\lambda = 0,85$	0,45	0,33		1,36
Z80	$\lambda = 1,2$	0,41	0,24		1,69
Z80	$\lambda = 1,0$	0,43	0,31		1,38
Z80	$\lambda = 0,85$	0,45	0,39		1,15
Frel	$\lambda = 1,2$	-1,2%	3,2%		-4,3%
Frel	$\lambda = 1,0$	-0,3%	11,3%		-10,4%
Frel	$\lambda = 0,85$	0,0%	18,6%		-15,7%

Tabelle C.3.5: C₃H₈-CO₂-O₂, 40 Mol-% O₂, T₀ = 393 K, p = 0,03 bar

		C/O	H/O	N/O	C/H
FG	$\lambda = 1,0$	0,42	0,32		1,31
Z80	$\lambda = 1,0$	0,42	0,35		1,19
Frel	$\lambda = 1,0$	-0,38%	10,07%		-9,49%

Tabelle C.3.6: C₃H₈-H₂O-O₂, 35 Mol-% O₂, T₀ = 393 K, p = 0,03 bar

		C/O	H/O	N/O	C/H
FG	λ = 1,2	0,13	1,31		0,10
FG	λ = 1,0	0,16	1,38		0,11
FG	λ = 0,85	0,18	1,45		0,13
Z80	λ = 1,2	0,13	1,31		0,10
Z80	λ = 1,0	0,18	1,53		0,12
Z80	λ = 0,85	0,21	1,67		0,13
Frel	λ = 1,2	1,3%	0,2%		1,1%
Frel	λ = 1,0	13,9%	11,3%		2,4%
Frel	λ = 0,85	15,9%	15,4%		0,4%

Tabelle C.3.7: C₃H₈-H₂O-O₂, 40 Mol-% O₂, T₀ = 393 K, p = 0,03 bar

		C/O	H/O	N/O	C/H
FG	λ = 1,0	0,17	1,31		0,13
Z80	λ = 1,0	0,17	1,35		0,13
Frel	λ = 1,0	-0,5%	2,5%		-2,9%

Tabelle C.3.8: C₃H₈-H₂O-CO₂-O₂, 35 Mol-% O₂, T₀ = 393 K, p = 0,03 bar

		C/O	H/O	N/O	C/H
FG	λ = 1,0	0,30	0,80		0,38
Z80	λ = 1,0	0,30	0,78		0,38
Frel	λ = 1,0	0,2%	-2,2%		2,5%

C.4 Ergebnisse der Molenbruchmessungen

Tabelle C.4.1: Molenbrüche in der C₃H₈-Luft-Flamme,

$$\lambda = 0,85, T_0 = 393 \text{ K}, p = 0,03 \text{ bar}$$

Z [mm]	X _{CO2} [Mol %]	X _{H2O} [Mol %]	X _{CO} [Mol %]	X _{H2} [Mol %]	X _{O2} [Mol %]	X _{C3H8} [Mol %]	X _{CH4} [Mol %]	X _{C2H2} [Mol %]	X _{N2} [Mol %]
0,45	1,97	1,80	0,00	1,16	18,80	4,54	0,03	0,12	71,90
1,45	1,95	2,21	0,00	1,40	18,37	4,57	0,05	0,13	71,38
2,45	1,89	2,78	0,34	1,71	17,71	4,38	0,06	0,14	70,98
3,45	1,91	3,55	0,94	2,03	16,97	4,09	0,08	0,18	70,25
4,45	1,99	4,69	1,50	2,41	15,57	3,88	0,11	0,26	69,59
5,45	2,03	5,80	2,43	2,79	14,26	3,48	0,16	0,33	68,71
6,45	2,06	7,02	3,44	3,13	12,24	2,68	0,20	0,41	68,83
7,45	2,26	8,64	4,83	3,60	11,20	2,07	0,25	0,52	66,63
8,45	2,39	10,39	6,27	4,04	9,16	1,09	0,28	0,62	65,75
9,45	2,67	12,05	7,38	4,26	6,92	0,36	0,26	0,65	65,44
10,45	3,20	13,83	8,16	4,26	4,85	0,06	0,17	0,52	64,95
11,45	3,89	15,16	8,13	3,95	3,21	0,00	0,08	0,28	65,28
12,45	4,51	16,10	7,83	3,50	2,26	0,00	0,04	0,13	65,65
13,45	5,25	16,49	7,60	3,27	1,67	0,00	0,03	0,05	65,65
15,45	6,21	16,91	6,16	2,92	1,06	0,00	0,02	0,01	66,71
25,45	8,14	16,44	4,47	3,09	0,56	0,00	0,02	0,01	67,27
35,45	8,56	16,49	3,56	2,92	0,45	0,00	0,02	0,01	68,01
45,45	8,91	16,28	0,00	3,31	0,36	0,00	0,02	0,01	66,74
55,45	9,29	16,23	3,47	3,15	0,29	0,00	0,02	0,01	67,54
65,45	9,39	16,29	3,30	3,16	0,22	0,00	0,02	0,01	67,60
75,45	9,35	16,39	2,97	3,06	0,18	0,00	0,02	0,01	68,03

Tabelle C.4.2: Molenbruchprofile der C₃H₈-Luft-Flamme,

$$\lambda = 1,0, T_0 = 393 \text{ K}, p = 0,03 \text{ bar}$$

Z [mm]	X _{CO2} [Mol %]	X _{H2O} [Mol %]	X _{CO} [Mol %]	X _{H2} [Mol %]	X _{O2} [Mol %]	X _{C3H8} [Mol %]	X _{CH4} [Mol %]	X _{C2H2} [Mol %]	X _{N2} [Mol %]
0,475	1,79	1,68	0,00	0,77	19,27	3,80	0,02	0,09	72,77
1,475	1,89	2,18	0,08	0,97	18,43	3,94	0,04	0,11	72,36
2,475	1,85	2,71	0,34	1,12	17,97	3,77	0,05	0,13	72,07
3,475	1,87	3,56	0,73	1,27	17,01	3,59	0,05	0,15	71,75
4,475	1,91	4,54	1,28	1,50	15,90	3,23	0,09	0,19	71,34
5,475	1,99	5,64	2,17	1,96	14,42	2,82	0,13	0,26	70,59
6,475	2,16	7,13	3,26	2,29	12,81	2,23	0,17	0,34	69,60
7,475	2,32	8,53	4,41	2,53	11,21	1,49	0,21	0,42	68,88
8,475	2,64	10,24	5,72	2,85	9,37	0,69	0,23	0,48	67,80
9,475	3,04	11,92	6,61	3,00	7,27	0,19	0,18	0,45	67,35
10,475	3,70	13,39	6,94	2,76	5,55	0,03	0,10	0,28	67,26
11,475	4,41	14,56	6,73	2,38	4,37	0,00	0,05	0,10	67,40
12,475	5,24	14,76	6,11	2,02	3,71	0,00	0,03	0,04	68,11
13,475	5,84	15,27	5,42	1,70	3,23	0,00	0,02	0,01	68,52
15,475	6,81	15,17	4,79	1,56	2,79	0,00	0,02	0,01	68,87
25,475	8,61	15,19	2,89	1,48	2,20	0,00	0,02	0,01	69,62
35,475	9,05	15,18	2,38	1,40	2,03	0,00	0,02	0,01	69,95
45,475	9,35	15,21	2,10	1,29	1,91	0,00	0,02	0,01	70,13
55,475	9,82	14,91	2,05	1,23	1,82	0,00	0,02	0,01	70,17
65,475	10,03	15,37	1,94	1,12	1,71	0,00	0,02	0,01	69,81
75,475	10,16	14,70	1,65	0,94	1,70	0,00	0,02	0,01	70,83

Tabelle C.4.3: Molenbrüche in der C₃H₈-Luft-Flamme,
 $\lambda = 1,2$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X _{CO2} [Mol %]	X _{H2O} [Mol %]	X _{CO} [Mol %]	X _{H2} [Mol %]	X _{O2} [Mol %]	X _{C3H8} [Mol %]	X _{CH4} [Mol %]	X _{C2H2} [Mol %]	X _{N2} [Mol %]
6,45	2,36	3,12	0,38	0,89	17,53	3,14	0,04	0,12	72,42
7,45	2,54	4,17	1,01	1,10	16,20	3,04	0,07	0,16	71,71
8,45	2,63	5,31	2,08	1,30	15,21	2,61	0,10	0,21	70,54
9,45	2,79	6,70	2,98	1,54	13,78	2,04	0,14	0,27	69,75
10,45	2,93	8,07	3,94	1,72	11,84	1,28	0,16	0,33	69,72
11,45	3,29	9,75	5,33	1,90	9,98	0,54	0,16	0,36	68,69
12,45	3,77	11,16	5,96	1,98	8,22	0,14	0,12	0,29	68,36
13,45	4,52	12,49	6,43	1,62	6,50	0,00	0,06	0,13	68,24
14,45	5,33	13,20	5,38	1,28	5,60	0,00	0,03	0,03	69,17
15,45	5,89	13,58	5,13	1,09	5,13	0,00	0,02	0,00	69,17
25,45	8,63	13,39	2,22	0,84	4,04	0,00	0,02	0,01	70,87
35,45	9,27	13,40	1,68	0,79	3,85	0,00	0,02	0,00	71,00
45,45	9,40	13,48	1,34	0,69	3,59	0,00	0,01	0,00	71,51
55,45	9,72	13,57	1,33	0,62	3,34	0,00	0,02	0,01	71,40
65,45	9,82	13,55	0,78	0,53	2,99	0,00	0,02	0,00	72,31

Tabelle C.4.4: Molenbrüche in der C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme,
35 Mol-% O₂/(O₂+CO₂), $\lambda' = 0,85$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X _{CO2} [Mol %]	X _{H2O} [Mol %]	X _{CO} [Mol %]	X _{H2} [Mol %]	X _{O2} [Mol %]	X _{C3H8} [Mol %]	X _{CH4} [Mol %]	X _{C2H2} [Mol %]
0,45	57,94	1,86	0,04	1,06	31,64	7,30	0,03	0,14
1,45	57,86	2,39	0,13	1,34	30,59	7,48	0,04	0,16
2,45	57,90	3,29	0,41	1,63	29,22	7,31	0,06	0,17
3,45	57,06	4,40	1,46	2,09	27,58	7,10	0,09	0,22
4,45	56,85	6,02	2,40	2,52	25,08	6,71	0,13	0,30
5,45	55,78	7,36	3,72	2,94	23,50	6,16	0,16	0,36
6,45	54,65	9,73	5,96	3,58	20,38	4,98	0,23	0,49
7,45	53,32	12,17	9,31	4,16	16,87	3,25	0,28	0,64
8,45	52,23	14,76	12,05	4,96	13,44	1,44	0,32	0,80
9,45	51,83	18,34	14,51	5,11	9,05	0,25	0,22	0,71
10,45	51,49	21,02	15,42	4,88	6,55	0,08	0,11	0,46
11,45	51,87	23,68	16,18	3,88	4,22	0,02	0,03	0,12
12,95	52,87	24,43	16,18	3,22	3,26	0,01	0,01	0,03
15,45	53,59	25,12	15,63	2,88	2,76	0,01	0,00	0,01
25,45	55,52	25,38	14,07	3,06	1,95	0,01	-0,01	0,02
35,45	54,71	25,18	14,79	2,96	2,33	0,01	0,00	0,02
45,45	55,58	25,91	13,64	3,20	1,65	0,00	0,00	0,01
55,45	56,54	25,59	13,13	3,37	1,33	0,01	0,00	0,01
65,45	57,03	25,80	12,58	3,46	1,09	0,00	0,01	0,02
75,45	56,61	26,52	12,39	3,57	0,90	0,00	0,00	0,01

Tabelle C.4.5: Molenbrüche in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme,
 35 Mol-% $O_2/(O_2+CO_2)$, $\lambda' = 1,0$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X _{CO2} [Mol %]	X _{H2O} [Mol %]	X _{CO} [Mol %]	X _{H2} [Mol %]	X _{O2} [Mol %]	X _{C3H8} [Mol %]	X _{CH4} [Mol %]	X _{C2H2} [Mol %]
0,45	57,78	2,45	0,22	1,21	31,42	6,74	0,04	0,14
1,45	57,31	3,30	0,74	1,52	30,33	6,57	0,07	0,16
2,45	56,66	4,46	1,62	1,82	28,78	6,37	0,09	0,20
3,45	55,47	6,26	3,27	2,31	26,54	5,74	0,13	0,27
4,45	54,54	8,53	5,37	2,94	23,23	4,85	0,19	0,37
5,45	53,75	10,69	6,91	3,38	20,89	3,69	0,22	0,46
6,45	52,97	13,45	9,43	3,90	17,29	2,12	0,26	0,58
7,45	52,75	16,61	11,96	4,32	12,88	0,65	0,23	0,60
8,45	52,51	19,66	13,25	4,15	9,81	0,12	0,12	0,39
9,45	53,15	21,89	13,99	3,34	7,47	0,02	0,03	0,11
10,45	54,41	22,74	13,55	2,67	6,58	0,01	0,01	0,04
11,45	54,44	23,92	13,43	2,18	6,02	0,00	0,00	0,01
12,95	55,40	24,06	12,78	1,96	5,76	0,01	0,01	0,01
15,45	56,51	23,88	12,26	1,85	5,48	0,00	0,01	0,01
25,45	58,03	23,69	11,26	1,83	5,18	0,00	0,00	0,01
35,45	59,02	23,98	10,38	1,76	4,84	0,00	0,00	0,02
45,45	60,22	24,14	9,55	1,67	4,42	0,01	0,00	0,00
55,45	61,57	23,88	8,73	1,67	4,14	0,01	0,00	0,01
65,45	62,48	24,17	8,04	1,56	3,75	0,00	0,00	0,01
75,45	63,57	24,33	7,32	1,45	3,33	0,00	0,00	0,01

Tabelle C.4.6: Molenbrüche in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme,
 35 Mol-% $O_2/(O_2+CO_2)$, $\lambda' = 1,2$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X _{CO2} [Mol %]	X _{H2O} [Mol %]	X _{CO} [Mol %]	X _{H2} [Mol %]	X _{O2} [Mol %]	X _{C3H8} [Mol %]	X _{CH4} [Mol %]	X _{C2H2} [Mol %]
0,425	63,23	1,27	-1,86	0,45	31,47	5,28	0,05	0,10
1,425	63,37	1,46	-1,87	0,52	31,10	5,26	0,05	0,11
2,425	62,75	2,06	-1,50	0,67	30,57	5,27	0,06	0,12
3,425	62,77	2,91	-1,29	0,84	29,42	5,15	0,07	0,13
4,425	61,84	4,12	-0,19	1,03	28,04	4,90	0,09	0,17
5,425	62,11	4,73	0,06	1,16	26,91	4,75	0,10	0,19
6,425	61,25	7,06	1,49	1,46	24,42	3,93	0,14	0,25
7,425	59,91	9,32	3,84	1,77	21,60	3,04	0,18	0,35
8,425	60,11	10,28	4,39	1,89	20,19	2,58	0,19	0,38
9,425	58,34	14,71	8,45	2,41	15,13	0,40	0,17	0,40
10,425	58,92	16,56	9,00	2,21	12,80	0,13	0,10	0,28
11,425	59,29	18,87	9,25	1,57	10,91	0,02	0,02	0,06
12,425	60,67	19,05	8,59	1,26	10,39	0,02	0,01	0,02
15,425	61,41	19,84	7,73	0,99	9,98	0,02	0,00	0,02
25,425	63,42	20,25	6,46	0,87	8,98	0,01	0,00	0,02
35,425	64,98	20,24	5,40	0,79	8,56	0,01	0,00	0,02
45,425	66,43	20,04	4,60	0,72	8,19	0,01	0,00	0,02
55,425	67,49	20,23	3,72	0,65	7,90	0,01	0,00	0,01
65,425	68,63	20,15	3,07	0,59	7,54	0,01	0,00	0,01
75,425	68,70	20,61	2,82	0,52	7,32	0,01	0,00	0,02

Tabelle C.4.7: Molenbrüche in der $C_3H_8-CO_2-O_2$ -Flamme,
 40 Mol-% $O_2/(O_2+CO_2)$, $\lambda' = 1,0$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X_{CO_2} [Mol %]	X_{H_2O} [Mol %]	X_{CO} [Mol %]	X_{H_2} [Mol %]	X_{O_2} [Mol %]	$X_{C_3H_8}$ [Mol %]	X_{CH_4} [Mol %]	$X_{C_2H_2}$ [Mol %]
0,3	3,74	55,68	5,67	4,31	25,20	4,68	0,26	0,46
1,3	4,04	57,29	6,95	5,28	21,95	3,62	0,32	0,55
2,3	4,58	58,45	8,72	6,19	18,66	2,32	0,39	0,68
3,3	5,19	60,95	10,04	6,90	14,79	0,97	0,40	0,76
4,3	6,00	63,80	10,54	7,26	11,18	0,24	0,30	0,69
5,3	7,12	66,38	10,26	7,07	8,49	0,06	0,16	0,46
5,3	7,11	66,43	10,30	7,08	8,40	0,06	0,16	0,47
6,3	8,32	68,84	9,55	6,54	6,46	0,01	0,06	0,20
7,3	9,74	69,53	8,86	6,25	5,49	0,01	0,03	0,09
8,3	10,73	70,84	7,69	5,86	4,82	0,01	0,02	0,04
15,3	14,08	72,44	4,26	5,60	3,59	0,01	0,01	0,01
25,3	15,50	72,30	3,42	5,43	3,32	0,02	0,00	0,00
35,3	15,81	73,29	3,04	4,80	3,02	0,02	0,01	0,01
45,3	16,46	73,51	2,93	4,31	2,76	0,02	0,01	0,01
45,3	16,14	74,18	2,78	4,28	2,61	0,01	0,00	0,00
55,3	16,27	74,78	2,74	3,76	2,42	0,01	0,00	0,00
55,3	15,64	75,69	2,62	3,68	2,34	0,01	0,00	0,02
65,3	17,20	73,76	3,02	3,78	2,22	0,01	0,01	0,00
75,3	17,34	75,07	2,46	3,13	1,95	0,01	0,01	0,02

Tabelle C.4.8: Molenbrüche in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme,
 35 Mol-% $O_2/(O_2+H_2O)$, $\lambda' = 0,85$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X_{CO_2} [Mol %]	X_{H_2O} [Mol %]	X_{CO} [Mol %]	X_{H_2} [Mol %]	X_{O_2} [Mol %]	$X_{C_3H_8}$ [Mol %]	X_{CH_4} [Mol %]	$X_{C_2H_2}$ [Mol %]
0,425	3,23	57,84	4,39	6,58	21,22	5,93	0,30	0,51
1,425	3,05	58,99	4,24	7,11	19,92	5,85	0,31	0,53
2,425	3,43	58,20	6,84	8,99	16,89	4,49	0,43	0,73
3,425	3,40	59,67	8,21	10,05	13,98	3,33	0,49	0,87
4,425	3,49	61,24	9,57	11,06	11,01	2,06	0,56	1,01
5,425	3,85	59,91	11,46	12,80	9,06	1,11	0,61	1,19
6,425	4,25	60,90	12,20	13,61	6,84	0,39	0,57	1,23
7,425	4,83	62,08	12,48	14,19	4,81	0,11	0,41	1,08
9,425	6,22	65,02	11,88	14,37	1,84	0,01	0,12	0,54
10,425	7,00	64,95	11,74	14,63	1,24	0,01	0,07	0,36
12,425	8,34	65,16	10,81	14,93	0,60	0,01	0,03	0,13
15,425	9,72	64,89	9,59	15,47	0,28	0,01	0,01	0,04
25,425	11,16	63,82	8,29	16,61	0,09	0,01	0,01	0,02
35,425	11,29	64,00	7,90	16,71	0,06	0,01	0,02	0,01
45,425	11,33	64,14	7,73	16,71	0,05	0,01	0,02	0,02
55,425	11,93	63,06	7,83	17,09	0,06	0,01	0,00	0,01
65,425	11,52	64,49	7,47	16,44	0,04	0,01	0,01	0,02
75,425	12,36	62,64	7,84	17,09	0,05	0,01	0,02	0,00

Tabelle C.4.9: Molenbrüche in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme,
 35 Mol-% $O_2/(O_2+H_2O)$, $\lambda' = 1,0$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X _{CO2} [Mol %]	X _{H2O} [Mol %]	X _{CO} [Mol %]	X _{H2} [Mol %]	X _{O2} [Mol %]	X _{C3H8} [Mol %]	X _{CH4} [Mol %]	X _{C2H2} [Mol %]
0,45	3,58	59,96	5,23	5,29	20,45	4,69	0,31	0,50
1,45	3,67	61,54	6,28	6,14	17,60	3,85	0,35	0,57
2,45	3,88	62,53	7,62	7,15	14,81	2,91	0,41	0,69
3,45	4,38	62,94	9,15	8,12	12,34	1,79	0,46	0,81
4,45	4,71	63,81	10,24	9,00	10,01	0,88	0,46	0,89
5,45	5,58	64,38	11,20	9,69	7,60	0,26	0,39	0,89
6,45	6,27	66,93	10,68	9,84	5,32	0,07	0,23	0,67
7,45	7,25	68,48	10,31	9,59	3,81	0,03	0,11	0,42
8,45	8,22	69,79	9,70	9,35	2,67	0,01	0,05	0,21
9,45	9,17	70,81	8,87	9,00	2,01	0,01	0,03	0,11
10,45	9,98	71,10	8,24	8,98	1,63	0,01	0,02	0,06
15,45	12,08	71,99	5,79	9,14	0,96	0,01	0,01	0,02
25,45	13,74	71,43	4,72	9,31	0,77	0,01	0,01	0,01
35,45	13,25	73,14	4,18	8,85	0,55	0,01	0,00	0,01
45,45	14,13	72,03	4,34	9,02	0,43	0,01	0,01	0,02
55,45	13,95	72,66	4,29	8,74	0,31	0,01	0,01	0,02
65,45	15,17	70,90	4,43	9,27	0,21	0,01	0,01	0,01
75,45	14,62	72,15	4,14	8,91	0,13	0,01	0,02	0,02

Tabelle C.4.10: Molenbrüche in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme,
 35 Mol-% $O_2/(O_2+H_2O)$, $\lambda' = 1,2$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X _{CO2} [Mol %]	X _{H2O} [Mol %]	X _{CO} [Mol %]	X _{H2} [Mol %]	X _{O2} [Mol %]	X _{C3H8} [Mol %]	X _{CH4} [Mol %]	X _{C2H2} [Mol %]
0,325	3,35	59,48	3,34	2,38	26,52	4,47	0,16	0,29
1,325	3,45	61,50	4,10	2,82	23,83	3,81	0,19	0,31
2,325	3,86	62,34	5,22	3,47	21,46	3,00	0,24	0,41
3,325	4,31	63,49	6,49	4,04	18,96	1,95	0,28	0,48
4,325	4,79	65,59	7,47	4,46	16,02	0,89	0,28	0,51
5,325	5,42	67,99	7,91	4,60	13,14	0,29	0,21	0,45
6,325	6,68	69,48	7,69	4,46	11,23	0,07	0,11	0,28
7,325	7,95	70,25	7,22	4,14	10,24	0,03	0,04	0,13
8,325	8,65	72,49	6,10	3,69	8,99	0,01	0,02	0,05
9,325	9,74	72,51	5,42	3,57	8,70	0,02	0,01	0,03
10,325	10,40	73,23	4,64	3,46	8,23	0,02	0,01	0,01
12,325	11,54	73,65	3,50	3,44	7,84	0,02	0,00	0,01
15,325	12,73	73,74	2,51	3,30	7,67	0,02	0,01	0,02
25,325	13,49	74,86	1,55	2,74	7,32	0,02	0,01	0,01
35,325	14,08	75,02	1,38	2,25	7,23	0,02	0,00	0,02
45,325	13,86	75,86	1,42	1,75	7,07	0,02	0,01	0,01
55,325	14,18	76,08	1,42	1,39	6,88	0,02	0,02	0,02
65,325	14,53	76,52	1,36	1,06	6,47	0,02	0,01	0,02
75,325	14,05	77,33	1,61	0,83	6,13	0,02	0,01	0,02

Tabelle C.4.11: Molenbrüche in der $C_3H_8-H_2O-O_2$ -Flamme,

40 Mol-% $O_2/(O_2+H_2O)$, $\lambda' = 1,0$, $T_0 = 393$ K, $p = 0,03$ bar

Z [mm]	X_{CO_2} [Mol %]	X_{H_2O} [Mol %]	X_{CO} [Mol %]	X_{H_2} [Mol %]	X_{O_2} [Mol %]	$X_{C_3H_8}$ [Mol %]	X_{CH_4} [Mol %]	$X_{C_2H_2}$ [Mol %]
0,3	3,74	55,68	5,67	4,31	25,20	4,68	0,26	0,46
1,3	4,04	57,29	6,95	5,28	21,95	3,62	0,32	0,55
2,3	4,58	58,45	8,72	6,19	18,66	2,32	0,39	0,68
3,3	5,19	60,95	10,04	6,90	14,79	0,97	0,40	0,76
4,3	6,00	63,80	10,54	7,26	11,18	0,24	0,30	0,69
5,3	7,12	66,38	10,26	7,07	8,49	0,06	0,16	0,46
5,3	7,11	66,43	10,30	7,08	8,40	0,06	0,16	0,47
6,3	8,32	68,84	9,55	6,54	6,46	0,01	0,06	0,20
7,3	9,74	69,53	8,86	6,25	5,49	0,01	0,03	0,09
8,3	10,73	70,84	7,69	5,86	4,82	0,01	0,02	0,04
15,3	14,08	72,44	4,26	5,60	3,59	0,01	0,01	0,01
25,3	15,50	72,30	3,42	5,43	3,32	0,02	0,00	0,00
35,3	15,81	73,29	3,04	4,80	3,02	0,02	0,01	0,01
45,3	16,14	74,18	2,78	4,28	2,61	0,01	0,00	0,00
55,3	15,64	75,69	2,62	3,68	2,34	0,01	0,00	0,02
65,3	17,20	73,76	3,02	3,78	2,22	0,01	0,01	0,00
75,3	17,34	75,07	2,46	3,13	1,95	0,01	0,01	0,02

Tabelle C.4.12: Molenbrüche in der $C_3H_8-H_2O-CO_2-O_2$ -Flamme,

35 Mol-% $O_2/(O_2+H_2O+CO_2)$, $CO_2/H_2O = 3/4$, $\lambda' = 1,0$, $T_0 = 393$ K,

$p = 0,03$ bar

Z [mm]	X_{CO_2} [Mol %]	X_{H_2O} [Mol %]	X_{CO} [Mol %]	X_{H_2} [Mol %]	X_{O_2} [Mol %]	$X_{C_3H_8}$ [Mol %]	X_{CH_4} [Mol %]	$X_{C_2H_2}$ [Mol %]
0,4	26,92	36,52	3,72	2,53	24,61	5,27	0,13	0,30
1,4	26,67	37,93	4,80	3,11	22,29	4,66	0,18	0,36
2,4	26,65	39,38	6,10	3,69	19,82	3,69	0,23	0,46
3,4	26,59	41,20	7,78	4,26	16,89	2,43	0,28	0,57
5,4	26,58	45,81	10,65	4,85	10,97	0,31	0,23	0,59
6,4	27,65	47,73	10,74	4,72	8,60	0,06	0,11	0,39
8,4	29,86	50,92	9,46	3,69	6,00	0,00	0,02	0,06
10,4	31,55	51,74	8,27	3,29	5,15	0,00	0,00	0,03
15,4	34,01	51,47	6,66	3,27	4,58	0,00	0,00	0,02
25,4	35,41	51,36	5,71	3,11	4,42	0,00	0,00	0,01
35,4	35,72	52,36	5,07	2,74	4,11	0,00	0,00	0,01
45,4	36,64	52,70	4,49	2,46	3,73	0,00	0,00	0,01
55,4	37,41	52,80	4,22	2,04	3,54	0,00	0,00	0,01
65,4	38,12	52,77	3,92	1,85	3,36	0,00	0,00	0,01
75,4	38,44	53,12	3,63	1,62	3,19	0,00	0,00	0,01

C.5 Vergleich von Gleichgewichtswerten mit Meßwerten in der Abgaszone

Tabelle C.5.1: Stöchiometrische C₃H₈-Luft-Flamme

stöch. C ₃ H ₈ -Luft-Flamme	O ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂	N ₂
Ber. Gleichgewichtswerte [Mol %]	0,16	11,37	15,39	0,24	0,09	72,75
Meßwerte bei z = 75 mm [Mol %]	1,70	10,16	14,70	1,65	0,94	70,83
absoluter Fehler [Mol %]	-1,53	1,21	0,70	-1,42	-0,85	1,92

Tabelle C.5.2: Stöchiometrische C₃H₈-CO₂-O₂-Flamme

stöch. C ₃ H ₈ -CO ₂ -O ₂ -Flamme	O ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂
Ber. Gleichgewichtswerte [Mol %]	0,66	36,86	24,28	1,23	0,12
Meßwerte bei z = 75 mm [Mol %]	3,33	31,79	24,33	7,32	1,45
absoluter Fehler [Mol %]	-2,66	5,07	-0,05	-6,09	-1,32

Tabelle C.5.3: Stöchiometrische C₃H₈-H₂O-O₂-Flamme

stöch. C ₃ H ₈ -H ₂ O-O ₂ -Flamme	O ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂
Ber. Gleichgewichtswerte [Mol %]	0,18	18,23	81,23	0,16	0,20
Meßwerte bei z = 75 mm [Mol %]	0,13	14,62	72,15	4,14	8,91
absoluter Fehler [Mol %]	0,05	3,61	9,08	-3,98	-8,70

Anhang D C₄H₁₀-Reaktionsmechanismus

						A'	b	Ea						

**** 01. H2-O2 React. (no HO2, H2O2)														

1	:	O2	+	H	->	OH	+	O	2.00E+14	.00	70.300			
2 =	-	1 :	OH	+	O	->	O2	+	H	1.57E+13	.00	3.523		
3	:	H2	+	O	->	OH	+	H	5.06E+04	2.67	26.300			
4 =	-	3 :	OH	+	H	->	H2	+	O	2.22E+04	2.67	18.287		
5	:	H2	+	OH	->	H2O	+	H	1.00E+08	1.60	13.800			
6 =	-	5 :	H2O	+	H	->	H2	+	OH	4.31E+08	1.60	76.462		
7	:	OH	+	OH	->	H2O	+	O	1.50E+09	1.14	.420			
8 =	-	7 :	H2O	+	O	->	OH	+	OH	1.47E+10	1.14	71.095		

**** 02. Recombination Reactions														

9	:	H	+	H	+	M*	->	H2	+	M*	1.80E+18	-1.00	.000	
10 =	-	9 :	H2	+	M*	->	H	+	H	+	M*	7.25E+18	-1.00	436.815
11	:	O	+	O	+	M*	->	O2	+	M*	2.90E+17	-1.00	.000	
12 =	-	11 :	O2	+	M*	->	O	+	O	+	M*	6.55E+18	-1.00	495.579
13	:	H	+	OH	+	M*	->	H2O	+	M*	2.20E+22	-2.00	.000	
14 =	-	13 :	H2O	+	M*	->	H	+	OH	+	M*	3.82E+23	-2.00	499.477

**** 03. HO2 Formation/Consumption														

15	:	H	+	O2	+	M*	->	HO2	+	M*	2.30E+18	-.80	.000	
16 =	-	15 :	HO2	+	M*	->	H	+	O2	+	M*	3.19E+18	-.80	195.387
17	:	HO2	+	H	->	OH	+	OH	1.50E+14	.00	4.200			
18 =	-	17 :	OH	+	OH	->	HO2	+	H	1.50E+13	.00	170.838		
19	:	HO2	+	H	->	H2	+	O2	2.50E+13	.00	2.900			
20 =	-	19 :	H2	+	O2	->	HO2	+	H	7.27E+13	.00	244.328		
21	:	HO2	+	H	->	H2O	+	O	3.00E+13	.00	7.200			
22 =	-	21 :	H2O	+	O	->	HO2	+	H	2.95E+13	.00	244.513		
23	:	HO2	+	O	->	OH	+	O2	1.80E+13	.00	-1.700			
24 =	-	23 :	OH	+	O2	->	HO2	+	O	2.30E+13	.00	231.715		
25	:	HO2	+	OH	->	H2O	+	O2	6.00E+13	.00	.000			
26 =	-	25 :	H2O	+	O2	->	HO2	+	OH	7.52E+14	.00	304.090		

**** 04. H2O2 Formation/Consumption														

27	:	HO2	+	HO2	->	H2O2	+	O2	2.50E+11	.00	-5.200			
28 =	-	27 :	H2O2	+	O2	->	HO2	+	HO2	9.39E+11	.00	168.340		
29	:	OH	+	OH	+	M*	->	H2O2	+	M*	3.25E+22	-2.00	.000	
30 =	-	29 :	H2O2	+	M*	->	OH	+	OH	+	M*	1.69E+24	-2.00	202.289
31	:	H2O2	+	H	->	H2	+	HO2	1.70E+12	.00	15.700			
32 =	-	31 :	H2	+	HO2	->	H2O2	+	H	1.32E+12	.00	83.588		
33	:	H2O2	+	H	->	H2O	+	OH	1.00E+13	.00	15.000			
34 =	-	33 :	H2O	+	OH	->	H2O2	+	H	3.34E+12	.00	312.188		
35	:	H2O2	+	O	->	OH	+	HO2	2.80E+13	.00	26.800			
36 =	-	35 :	OH	+	HO2	->	H2O2	+	O	9.52E+12	.00	86.675		
37	:	H2O2	+	OH	->	H2O	+	HO2	5.40E+12	.00	4.200			
38 =	-	37 :	H2O	+	HO2	->	H2O2	+	OH	1.80E+13	.00	134.750		

**** 05. CO REACTIONS														

39	:	CO	+	OH	->	CO2	+	H	6.00E+06	1.50	-3.100			
40 =	-	39 :	CO2	+	H	->	CO	+	OH	6.76E+08	1.50	89.756		
41	:	CO	+	HO2	->	CO2	+	OH	1.50E+14	.00	98.700			
42 =	-	41 :	CO2	+	OH	->	CO	+	HO2	1.69E+15	.00	358.194		
43	:	CO	+	O	+	M*	->	CO2	+	M*	7.10E+13	.00	-19.000	
44 =	-	43 :	CO2	+	M*	->	CO	+	O	+	M*	1.41E+16	.00	502.659
45	:	CO	+	O2	->	CO2	+	O	2.50E+12	.00	200.000			
46 =	-	45 :	CO2	+	O	->	CO	+	O2	2.21E+13	.00	226.080		

**** 10. CH Reactions														

47	:	CH	+	O	->	CO	+	H	4.00E+13	.00	.000			
48 =	-	47 :	CO	+	H	->	CH	+	O	1.93E+15	.00	736.310		
49	:	CH	+	O2	->	CHO	+	O	6.00E+13	.00	.000			
50 =	-	49 :	CHO	+	O	->	CH	+	O2	8.03E+13	.00	301.060		
51	:	CH	+	CO2	->	CHO	+	CO	3.40E+12	.00	2.900			
52 =	-	51 :	CHO	+	CO	->	CH	+	CO2	5.16E+11	.00	277.880		
53	:	CH	+	H2O	->	3CH2	+	OH	5.70E+12	.00	-3.200			
54 =	-	53 :	3CH2	+	OH	->	CH	+	H2O	1.90E+12	.00	-77.539		

**** 11. CHO REACTIONS														

55	:	CHO	+	M*	->	CO	+	H	+	M*	7.10E+14	.00	70.300	
56 =	-	55 :	CO	+	H	+	CHO	+	M*	1.14E+15	.00	9.971		
57	:	CHO	+	H	->	CO	+	H2	9.00E+13	.00	.000			
58 =	-	57 :	CO	+	H2	->	CHO	+	H	5.81E+14	.00	376.487		
59	:	CHO	+	O	->	CO	+	OH	3.00E+13	.00	.000			
60 =	-	59 :	CO	+	OH	->	CHO	+	O	8.50E+13	.00	368.473		
61	:	CHO	+	O	->	CO2	+	H	3.00E+13	.00	.000			
62 =	-	61 :	CO2	+	H	->	CHO	+	O	9.57E+15	.00	461.330		
63	:	CHO	+	OH	->	CO	+	H2O	1.00E+14	.00	.000			
64 =	-	63 :	CO	+	H2O	->	CHO	+	OH	2.78E+15	.00	439.148		
65	:	CHO	+	O2	->	CO	+	HO2	3.00E+12	.00	.000			
66 =	-	65 :	CO	+	HO2	->	CHO	+	O2	6.66E+12	.00	135.058		
67	:	CHO	+	CHO	->	CH2O	+	CO	3.00E+13	.00	.000			
68 =	-	67 :	CH2O	+	CO	->	CHO	+	CHO	2.40E+15	.00	315.102		

**** 12. CH2 Reactions ****													
69	:	3CH2	+	H	->	CH	+	H2	6.00E+12	.00	-7.500		
70 = - 69	:	CH	+	H2	->	3CH2	+	H	4.16E+12	.00	4.178		
71	:	3CH2	+	O	->	CO	+	H	8.40E+12	.00	.000		
72	:	3CH2	+	3CH2	->	C2H2	+	H2	1.20E+13	.00	3.400		
73 = - 72	:	C2H2	+	H2	->	3CH2	+	3CH2	2.12E+15	.00	538.403		
74	:	3CH2	+	3CH2	->	C2H2	+	H	1.10E+14	.00	3.400		
75 = - 74	:	C2H2	+	H	+	H	->	3CH2	+	3CH2	4.83E+15	.00	101.588
76	:	3CH2	+	CH3	->	C2H4	+	H	4.20E+13	.00	.000		
77 = - 76	:	C2H4	+	H	->	3CH2	+	CH3	1.12E+16	.00	252.453		
78	:	3CH2	+	O2	->	CO	+	OH	1.30E+13	.00	6.200		
79 = - 78	:	CO	+	OH	+	H	->	3CH2	+	O2	8.49E+12	.00	250.595
80	:	3CH2	+	O2	->	CO2	+	H2	1.20E+13	.00	6.200		
81 = - 80	:	CO2	+	H2	->	3CH2	+	O2	3.56E+15	.00	780.267		
82	:	1CH2	+	M*	->	3CH2	+	M*	1.20E+13	.00	.000		
83 = - 82	:	3CH2	+	M*	->	1CH2	+	M*	4.84E+12	.00	37.434		
84	:	1CH2	+	O2	->	CO	+	OH	3.10E+13	.00	.000		
85 = - 84	:	CO	+	OH	+	H	->	1CH2	+	O2	8.17E+12	.00	281.830
86	:	1CH2	+	H2	->	CH3	+	H	7.20E+13	.00	.000		
87 = - 86	:	CH3	+	H	->	1CH2	+	H2	1.42E+14	.00	56.139		
**** 13. CH2O Reactions ****													
88	:	CH2O	+	M*	->	CHO	+	H	5.00E+16	.00	320.000		
89 = - 88	:	CHO	+	H	+	M*	->	CH2O	+	M*	9.98E+14	.00	-55.431
90	:	CH2O	+	H	->	CHO	+	H2	2.30E+10	1.05	13.700		
91 = - 90	:	CHO	+	H2	->	CH2O	+	H	1.85E+09	1.05	75.084		
92	:	CH2O	+	O	->	CHO	+	OH	4.15E+11	.57	11.600		
93 = - 92	:	CHO	+	OH	->	CH2O	+	O	1.47E+10	.57	64.971		
94	:	CH2O	+	OH	->	CHO	+	H2O	3.40E+09	1.20	-1.900		
95 = - 94	:	CHO	+	H2O	->	CH2O	+	OH	1.18E+09	1.20	122.146		
96	:	CH2O	+	HO2	->	CHO	+	H2O2	3.00E+12	.00	54.700		
97 = - 96	:	CHO	+	H2O2	->	CH2O	+	HO2	3.12E+11	.00	48.196		
98	:	CH2O	+	CH3	->	CHO	+	CH4	1.00E+11	.00	25.500		
99 = - 98	:	CHO	+	CH4	->	CH2O	+	CH3	2.11E+11	.00	88.927		
100	:	CH2O	+	O2	->	CHO	+	HO2	6.00E+13	.00	170.700		
101 = - 100	:	CHO	+	HO2	->	CH2O	+	O2	1.66E+12	.00	-9.344		
**** 14. CH3 Reactions ****													
102	:	CH3	+	M*	->	3CH2	+	H	1.00E+16	.00	379.000		
103 = - 102	:	3CH2	+	H	+	M*	->	CH3	+	M*	5.07E+14	.00	-76.520
104	:	CH3	+	O	->	CH2O	+	H	8.43E+13	.00	.000		
105 = - 104	:	CH2O	+	H	->	CH3	+	O	1.11E+15	.00	291.412		
106	:	CH3	+	H	->	CH4	->	CH4	1.93E+36	-7.00	38.000		
107 = - 106	:	CH4	->	CH3	+	H	->	CH3	+	H	2.04E+38	-7.00	476.858
108	:	CH3	+	OH	->	CH3O	+	H	2.26E+14	.00	64.800		
109	:	CH3O	+	H	->	CH3	+	OH	4.75E+16	-.13	88.000		
110	:	CH3	+	O2	->	CH2O	+	OH	3.30E+11	.00	37.400		
111	:	CH3	+	HO2	->	CH3O	+	OH	1.80E+13	.00	.000		
112 = - 111	:	CH3O	+	OH	->	CH3	+	HO2	6.57E+13	.00	110.801		
113	:	CH3	+	HO2	->	CH4	+	O2	3.60E+12	.00	.000		
114 = - 113	:	CH4	+	O2	->	CH3	+	HO2	2.74E+14	.00	243.471		
115	:	CH3	+	CH3	->	C2H4	+	H2	1.00E+16	.00	134.000		
116	:	CH3	+	CH3	->	C2H6	->	C2H6	1.69E+53	-12.00	81.240		
117 = - 116	:	C2H6	->	CH3	+	CH3	->	CH3	+	CH3	2.39E+56	-12.00	444.562
**** 15a. CH3O Reactions ****													
118	:	CH3O	+	M*	->	CH2O	+	H	5.00E+13	.00	105.000		
119 = - 118	:	CH2O	+	H	+	M*	->	CH3O	+	M*	1.02E+13	.00	23.447
120	:	CH3O	+	H	->	CH2O	+	H2	1.80E+13	.00	.000		
121 = - 120	:	CH2O	+	H2	->	CH3O	+	H	1.49E+13	.00	355.262		
122	:	CH3O	+	O2	->	CH2O	+	HO2	4.00E+10	.00	8.900		
123 = - 122	:	CH2O	+	HO2	->	CH3O	+	O2	1.14E+10	.00	122.734		
124	:	CH2O	+	CH3O	->	CH3OH	+	CHO	6.00E+11	.00	13.800		
125	:	CH3OH	+	CHO	->	CH2O	+	CH3O	6.50E+09	.00	57.200		
126	:	CH3O	+	O	->	O2	+	CH3	1.10E+13	.00	.000		
127 = - 126	:	O2	+	CH3	->	CH3O	+	O	3.85E+12	.00	122.614		
128	:	CH3O	+	O	->	OH	+	CH2O	1.40E+12	.00	.000		
129 = - 128	:	OH	+	CH2O	->	CH3O	+	O	5.07E+11	.00	347.249		
**** 15b. CH2OH Reactions ****													
130	:	CH2OH	+	M*	->	CH2O	+	H	5.00E+13	.00	105.000		
131 = - 130	:	CH2O	+	H	+	M*	->	CH2OH	+	M*	7.20E+13	.00	-9.423
132	:	CH2OH	+	H	->	CH2O	+	H2	3.00E+13	.00	.000		
133 = - 132	:	CH2O	+	H2	->	CH2OH	+	H	1.74E+14	.00	322.392		
134	:	CH2OH	+	O2	->	CH2O	+	HO2	1.00E+13	.00	30.000		
135 = - 134	:	CH2O	+	HO2	->	CH2OH	+	O2	2.00E+13	.00	110.964		
**** 16. CH3O2 Reactions ****													
136	:	CH3O2	+	M*	->	CH3	+	O2	7.24E+16	.00	111.100		
137	:	CH3	+	O2	+	M*	->	CH3O2	+	M*	1.41E+16	.00	-4.600
138	:	CH3O2	+	CH2O	->	CH3O2H	+	CHO	1.30E+11	.00	37.700		
139	:	CH3O2H	+	CHO	->	CH3O2	+	CH2O	2.50E+10	.00	42.300		
140	:	CH3O2	+	CH3	->	CH3O	+	CH3O	3.80E+12	.00	-5.000		
141	:	CH3O	+	CH3O	->	CH3O2	+	CH3	2.00E+10	.00	.000		
142	:	CH3O2	+	HO2	->	CH3O2H	+	O2	4.60E+10	.00	-10.900		
143	:	CH3O2H	+	O2	->	CH3O2	+	HO2	3.00E+12	.00	163.300		
144	:	CH3O2	+	CH3O2	->	CH2O	+	CH3OH	1.80E+12	.00	.000		
145	:	CH2O	+	CH3OH	+	O2	->	CH3O2	+	CH3O2	0.00E+00	.00	.000
146	:	CH3O2	+	CH3O2	->	CH3O	+	CH3O	3.70E+12	.00	9.200		
147	:	CH3O	+	CH3O	+	O2	->	CH3O2	+	CH3O2	0.00E+00	.00	.000

**** 17. CH4 Reactions ****									
148	:	CH4	+	H	->	H2	+	CH3	1.30E+04 3.00 33.600
149 = - 148	:	H2	+	CH3	->	CH4	+	H	4.96E+02 3.00 31.557
150	:	CH4	+	O	->	OH	+	CH3	6.92E+08 1.56 35.500
151 = - 150	:	OH	+	CH3	->	CH4	+	O	1.16E+07 1.56 25.444
152	:	CH4	+	OH	->	H2O	+	CH3	1.60E+07 1.83 11.600
153 = - 152	:	H2O	+	CH3	->	CH4	+	OH	2.63E+06 1.83 72.219
154	:	CH4	+	HO2	->	H2O2	+	CH3	1.10E+13 .00 103.100
155 = - 154	:	H2O2	+	CH3	->	CH4	+	HO2	5.42E+11 .00 33.169
156	:	CH4	+	CH	->	C2H4	+	H	3.00E+13 .00 -1.700
157 = - 156	:	C2H4	+	H	->	CH4	+	CH	4.38E+14 .00 237.032
158	:	CH4	+	3CH2	->	CH3	+	CH3	1.30E+13 .00 39.900
159 = - 158	:	CH3	+	CH3	->	CH4	+	3CH2	2.43E+12 .00 56.562

**** 18. CH3OH Reactions ****									
160	:	CH3OH			->	CH3	+	OH	9.51E+29 -4.30 404.100
161 = - 160	:	CH3	+	OH	->	CH3OH			4.20E+27 -4.30 25.380
162	:	CH3OH	+	H	->	CH2OH	+	H2	4.00E+13 .00 25.500
163 = - 162	:	CH2OH	+	H2	->	CH3OH	+	H	3.70E+12 .00 60.629
164	:	CH3OH	+	O	->	CH2OH	+	OH	1.00E+13 .00 19.600
165 = - 164	:	CH2OH	+	OH	->	CH3OH	+	O	4.06E+11 .00 46.716
166	:	CH3OH	+	OH	->	CH2OH	+	H2O	1.00E+13 .00 7.100
167 = - 166	:	CH2OH	+	H2O	->	CH3OH	+	OH	3.98E+12 .00 104.890
168	:	CH3OH	+	HO2	->	CH2OH	+	H2O2	6.20E+12 .00 81.100
169	:	CH2OH	+	H2O2	->	HO2	+	CH3OH	1.00E+07 1.70 47.900
170	:	CH3OH	+	CH3	->	CH4	+	CH2OH	9.00E+12 .00 41.100
171 = - 170	:	CH4	+	CH2OH	->	CH3OH	+	CH3	2.18E+13 .00 78.272
172	:	CH3O	+	CH3OH	->	CH2OH	+	CH3OH	2.00E+11 .00 29.300
173	:	CH2OH	+	CH3OH	->	CH3O	+	CH3OH	2.20E+04 1.70 45.400
174	:	CH3OH	+	CH2O	->	CH3O	+	CH3O	1.53E+12 .00 333.200
175	:	CH3O	+	CH3O	->	CH3OH	+	CH2O	3.00E+13 .00 .000

**** 19. CH3O2H Reactions ****									
176	:	CH3O2H			->	CH3O	+	OH	4.00E+15 .00 180.500
177 = - 176	:	CH3O	+	OH	->	CH3O2H			4.93E+12 .00 157.226
178	:	OH	+	CH3O2H	->	H2O	+	CH3O2	2.60E+12 .00 .000
179 = - 178	:	H2O	+	CH3O2	->	OH	+	CH3O2H	2.32E+11 .00 268.652

**** 20. C2H REACTIONS ****									
180	:	C2H	+	O	->	CO	+	CH	1.00E+13 .00 .000
181 = - 180	:	CO	+	CH	->	C2H	+	O	6.31E+12 .00 332.608
182	:	C2H	+	O2	->	HCCO	+	O	3.00E+12 .00 .000
183 = - 182	:	HCCO	+	O	->	C2H	+	O2	6.15E+11 .00 127.099

**** 20A. HCCO REACTIONS ****									
184	:	HCCO	+	H	->	3CH2	+	CO	1.50E+14 .00 .000
185 = - 184	:	3CH2	+	CO	->	HCCO	+	H	1.19E+14 .00 135.067
186	:	HCCO	+	O	->	CO	+	CO + H	9.60E+13 .00 .000
187	:	HCCO	+	3CH2	->	C2H3	+	CO	3.00E+13 .00 .000
188 = - 187	:	C2H3	+	CO	->	HCCO	+	3CH2	1.98E+15 .00 396.160

**** 21. C2H2 REACTIONS ****									
189	:	C2H2	+	M*	->	C2H	+	H + M*	3.60E+16 .00 446.000
190 = - 189	:	C2H	+	H + M*	->	C2H2	+	M*	1.86E+15 .00 -98.761
191	:	C2H2	+	O2	->	HCCO	+	OH	2.00E+08 1.50 126.000
192 = - 191	:	HCCO	+	OH	->	C2H2	+	O2	3.76E+06 1.50 137.141
193	:	C2H2	+	H	->	C2H	+	H2	1.50E+14 .00 79.600
194 = - 193	:	C2H	+	H2	->	C2H2	+	H	3.13E+13 .00 -28.346
195	:	C2H2	+	O	->	3CH2	+	CO	1.72E+04 2.80 2.100
196 = - 195	:	3CH2	+	CO	->	C2H2	+	O	3.26E+03 2.80 215.084
197	:	C2H2	+	O	->	HCCO	+	H	1.72E+04 2.80 2.100
198 = - 197	:	HCCO	+	H	->	C2H2	+	O	4.12E+03 2.80 80.017
199	:	C2H2	+	OH	->	H2O	+	C2H	6.00E+13 .00 54.200
200 = - 199	:	H2O	+	C2H	->	C2H2	+	OH	5.40E+13 .00 8.916
201	:	C2H2	+	C2H	->	C4H2	+	H	3.00E+13 .00 .000
202 = - 201	:	C4H2	+	H	->	C2H2	+	C2H	3.78E+14 .00 86.823

**** 21A. CH2CO REACTIONS ****									
203	:	CH2CO	+	M*	->	3CH2	+	CO + M*	1.00E+16 .00 248.000
204 = - 203	:	3CH2	+	CO + M*	->	CH2CO	+	M*	7.66E+13 .00 -62.073
205	:	CH2CO	+	H	->	CH3	+	CO	3.60E+13 .00 14.100
206 = - 205	:	CH3	+	CO	->	CH2CO	+	H	5.44E+12 .00 159.548
207	:	CH2CO	+	O	->	CHO	+	CHO	2.30E+12 .00 5.700
208 = - 207	:	CHO	+	CHO	->	CH2CO	+	O	5.73E+10 .00 127.457
209	:	CH2CO	+	OH	->	CH2O	+	CHO	1.00E+13 .00 .000
210 = - 209	:	CH2O	+	CHO	->	CH2CO	+	OH	7.04E+12 .00 68.387

**** 25. C2H3 REACTIONS ****									
211	:	C2H3			->	C2H2	+	H	4.73E+40 -8.80 194.500
212 = - 211	:	C2H2	+	H	->	C2H3			2.49E+40 -8.80 31.595
213	:	C2H3	+	OH	->	C2H2	+	H2O	5.00E+13 .00 .000
214 = - 213	:	C2H2	+	H2O	->	C2H3	+	OH	4.58E+14 .00 336.572
215	:	C2H3	+	H	->	C2H2	+	H2	1.20E+13 .00 .000
216 = - 215	:	C2H2	+	H2	->	C2H3	+	H	2.55E+13 .00 273.911
217	:	C2H3	+	O	->	C2H2	+	OH	1.00E+13 .00 .000
218 = - 217	:	C2H2	+	OH	->	C2H3	+	O	9.32E+12 .00 265.897
219	:	C2H3	+	O	->	CH3	+	CO	1.00E+13 .00 .000
220 = - 219	:	CH3	+	CO	->	C2H3	+	O	1.97E+13 .00 505.600
221	:	C2H3	+	O	->	CHO	+	3CH2	1.00E+13 .00 .000

222 = - 221 :	CHO + 3CH2	->	C2H3 + O	6.25E+11	.00	110.408
223 :	C2H3 + O2	->	C2H2 + HO2	5.40E+12	.00	.000
224 = - 223 :	C2H2 + HO2	->	C2H3 + O2	3.94E+12	.00	32.483
**** 22A. CH3CO REACTIONS						

225 :	CH3CO	->	CH3 + CO	2.32E+26	-5.00	75.120
226 = - 225 :	CH3 + CO	->	CH3CO	1.79E+25	-5.00	30.958
227 :	CH3CO + H	->	CH2CO + H2	2.00E+13	.00	.000
228 = - 227 :	CH2CO + H2	->	CH3CO + H	4.13E+13	.00	247.206

**** 22B. CH2CHO REACTIONS						

229 :	CH2CHO + H	->	CH2CO + H2	2.00E+13	.00	.000
230 = - 229 :	CH2CO + H2	->	CH2CHO + H	6.94E+13	.00	296.792

**** 23. C2H4 REACTIONS						

231 :	C2H4 + M*	->	C2H2 + H2 + M*	2.50E+17	.00	319.800
232 = - 231 :	C2H2 + H2 + M*	->	C2H4 + M*	8.43E+15	.00	146.831
233 :	C2H4 + M*	->	C2H3 + H + M*	1.70E+18	.00	404.000
234 = - 233 :	C2H3 + H + M*	->	C2H4 + M*	2.70E+16	.00	-42.880
235 :	C2H4 + H	->	C2H3 + H2	1.70E+15	.00	62.900
236 = - 235 :	C2H3 + H2	->	C2H4 + H	1.09E+14	.00	52.835
237 :	C2H4 + O	->	CH2CHO + H	5.20E+05	2.08	.000
238 = - 237 :	CH2CHO + H	->	C2H4 + O	1.25E+05	2.08	53.295
239 :	C2H4 + O	->	CHO + CH3	1.21E+06	2.08	.000
240 = - 239 :	CHO + CH3	->	C2H4 + O	2.37E+04	2.08	119.048
241 :	C2H4 + OH	->	C2H3 + H2O	6.50E+13	.00	24.900
242 = - 241 :	C2H3 + H2O	->	C2H4 + OH	1.79E+13	.00	77.497

**** 23A. CH3CHO REACTIONS						

243 :	CH3CHO + M*	->	CH3 + CHO + M*	7.00E+15	.00	342.800
244 = - 243 :	CH3 + CHO + M*	->	CH3CHO + M*	1.59E+13	.00	2.834
245 :	CH3CHO + H	->	CH3CO + H2	2.10E+09	1.16	10.100
246 = - 245 :	CH3CO + H2	->	CH3CHO + H	3.97E+08	1.16	90.783
247 :	CH3CHO + H	->	CH2CHO + H2	2.00E+09	1.16	10.100
248 = - 247 :	CH2CHO + H2	->	CH3CHO + H	2.25E+08	1.16	41.197
249 :	CH3CHO + O	->	CH3CO + OH	5.00E+12	.00	7.600
250 = - 249 :	CH3CO + OH	->	CH3CHO + O	4.15E+11	.00	80.270
251 :	CH3CHO + O	->	CH2CHO + OH	8.00E+11	.00	7.600
252 = - 251 :	CH2CHO + OH	->	CH3CHO + O	3.95E+10	.00	30.683
253 :	CH3CHO + O2	->	CH3CO + HO2	4.00E+13	.00	164.300
254 = - 253 :	CH3CO + HO2	->	CH3CHO + O2	2.60E+12	.00	3.555
255 :	CH3CHO + OH	->	CH3CO + H2O	2.30E+10	.73	-4.700
256 = - 255 :	CH3CO + H2O	->	CH3CHO + OH	1.88E+10	.73	138.644
257 :	CH3CHO + HO2	->	CH3CO + H2O2	3.00E+12	.00	50.000
258 = - 257 :	CH3CO + H2O2	->	CH3CHO + HO2	7.33E+11	.00	62.795
259 :	CH3CHO + 3CH2	->	CH3CO + CH3	2.50E+12	.00	15.900
260 = - 259 :	CH3CO + CH3	->	CH3CHO + 3CH2	2.31E+12	.00	115.288
261 :	CH3CHO + CH3	->	CH3CO + CH4	2.00E-06	5.64	10.300
262 = - 261 :	CH3CO + CH4	->	CH3CHO + CH3	9.92E-06	5.64	93.026

**** 24. C2H5 REACTIONS						

263 :	C2H5	->	C2H4 + H	1.02E+43	-9.10	224.150
264 = - 263 :	C2H4 + H	->	C2H5	1.63E+43	-9.10	70.758
265 :	C2H5 + H	->	CH3 + CH3	3.00E+13	.00	.000
266 = - 265 :	CH3 + CH3	->	C2H5 + H	3.55E+12	.00	49.676
267 :	C2H5 + O	->	CH3CHO + H	5.00E+13	.00	.000
268 = - 267 :	CH3CHO + H	->	C2H5 + O	6.88E+14	.00	305.622
269 :	C2H5 + O	->	CH2O + CH3	1.00E+13	.00	.000
270 = - 269 :	CH2O + CH3	->	C2H5 + O	1.56E+13	.00	341.088
271 :	C2H5 + O2	->	C2H4 + HO2	1.10E+10	.00	-6.300
272 = - 271 :	C2H4 + HO2	->	C2H5 + O2	2.43E+10	.00	35.695
273 :	C2H5 + CH3	->	C2H4 + CH4	1.14E+12	.00	.000
274 = - 273 :	C2H4 + CH4	->	C2H5 + CH3	1.92E+14	.00	285.466
275 :	C2H5 + C2H5	->	C2H4 + C2H6	1.40E+12	.00	.000
276 = - 275 :	C2H4 + C2H6	->	C2H5 + C2H5	3.74E+14	.00	259.606

**** 25. C2H6 REACTIONS						

277 :	C2H6 + H	->	C2H5 + H2	1.40E+09	1.50	31.100
278 = - 277 :	C2H5 + H2	->	C2H6 + H	3.37E+07	1.50	54.917
279 :	C2H6 + O	->	C2H5 + OH	1.00E+09	1.50	24.400
280 = - 279 :	C2H5 + OH	->	C2H6 + O	1.06E+07	1.50	40.204
281 :	C2H6 + OH	->	C2H5 + H2O	7.20E+06	2.00	3.600
282 = - 281 :	C2H5 + H2O	->	C2H6 + OH	7.47E+05	2.00	90.079
283 :	C2H6 + HO2	->	C2H5 + H2O2	1.70E+13	.00	85.900
284 = - 283 :	C2H5 + H2O2	->	C2H6 + HO2	5.29E+11	.00	41.829
285 :	C2H6 + O2	->	C2H5 + HO2	6.00E+13	.00	217.000
286 = - 285 :	C2H5 + HO2	->	C2H6 + O2	4.97E+11	.00	-6.611
287 :	C2H6 + 3CH2	->	C2H5 + CH3	2.20E+13	.00	36.300
288 = - 287 :	C2H5 + CH3	->	C2H6 + 3CH2	2.59E+12	.00	78.822
289 :	C2H6 + CH3	->	C2H5 + CH4	1.50E-07	6.00	25.400
290 = - 289 :	C2H5 + CH4	->	C2H6 + CH3	9.47E-08	6.00	51.260

**** 31. C3H3 Reactions						

291 :	C3H3 + O	->	CO + C2H3	3.80E+13	.00	.000
292 :	C3H3 + O2	->	HCCO + CH2O	6.00E+12	.00	.000

**** 32. C3H4 Reactions						

293 :	C3H4 + O	->	CH2O + C2H2	1.00E+12	.00	.000
294 = - 293 :	CH2O + C2H2	->	C3H4 + O	8.78E+11	.00	330.703
295 :	C3H4 + O	->	CHO + C2H3	1.00E+12	.00	.000

296 = - 295 :	CHO + C2H3	-> C3H4 + O	3.33E+10	.00	118.177
297 :	C3H4 + OH	-> CH2O + C2H3	1.00E+12	.00	.000
298 = - 297 :	CH2O + C2H3	-> C3H4 + OH	9.41E+11	.00	64.806
299 :	C3H4 + OH	-> CHO + C2H4	1.00E+12	.00	.000
300 = - 299 :	CHO + C2H4	-> C3H4 + OH	1.18E+12	.00	136.255

*** 33. C3H5 Reactions					

301 :	C3H5	-> C3H4 + H	3.98E+13	.00	293.100
302 = - 301 :	C3H4 + H	-> C3H5	1.27E+13	.00	32.476
303 :	C3H5 + H	-> C3H4 + H2	1.00E+13	.00	.000
304 = - 303 :	C3H4 + H2	-> C3H5 + H	1.28E+13	.00	176.191
305 :	C3H5 + O2	-> C3H4 + HO2	6.00E+11	.00	41.900
306 = - 305 :	C3H4 + HO2	-> C3H5 + O2	2.65E+11	.00	-23.337

**** 34. C3H6 Reactions					

307 :	C3H6	-> C3H5 + H	1.00E+13	.00	326.000
308 = - 307 :	C3H5 + H	-> C3H6	1.99E+11	.00	-9.562
309 :	C3H6	-> C2H3 + CH3	3.15E+15	.00	359.000
310 = - 309 :	C2H3 + CH3	-> C3H6	2.51E+12	.00	-34.991
311 :	H + C3H6	-> C3H5 + H2	5.00E+12	.00	6.300
312 = - 311 :	C3H5 + H2	-> H + C3H6	4.00E+11	.00	107.553
313 :	C3H6 + O	-> C2H4 + CH2O	5.90E+13	.00	21.000
314 = - 313 :	C2H4 + CH2O	-> C3H6 + O	3.91E+13	.00	365.302
315 :	C3H6 + O	-> C2H5 + CHO	3.60E+12	.00	.000
316 = - 315 :	C2H5 + CHO	-> C3H6 + O	2.99E+10	.00	122.262
317 :	C3H6 + O	-> CH3 + CH3CO	5.00E+12	.00	2.500
318 = - 317 :	CH3 + CH3CO	-> C3H6 + O	1.02E+11	.00	158.271
319 :	C3H6 + OH	-> C2H5 + CH2O	7.90E+12	.00	.000
320 = - 319 :	C2H5 + CH2O	-> C3H6 + OH	1.86E+12	.00	68.891
321 :	C3H6 + OH	-> CH3 + CH3CHO	5.10E+12	.00	.000
322 = - 321 :	CH3 + CH3CHO	-> C3H6 + OH	1.25E+12	.00	83.101
323 :	C3H6 + OH	-> C3H5 + H2O	4.00E+12	.00	.000
324 = - 323 :	C3H5 + H2O	-> C3H6 + OH	1.38E+12	.00	163.915
325 :	CH3 + C3H6	-> CH4 + C3H5	8.96E+12	.00	35.600
326 = - 325 :	CH4 + C3H5	-> CH3 + C3H6	1.88E+13	.00	138.896
327 :	C3H6 + C2H5	-> C3H5 + C2H6	1.00E+11	.00	38.500
328 = - 327 :	C3H5 + C2H6	-> C3H6 + C2H5	3.32E+11	.00	115.936

**** 35a. n-C3H7 Reactions					

329 :	N-C3H7	-> CH3 + C2H4	9.60E+13	.00	129.800
330 = - 329 :	CH3 + C2H4	-> N-C3H7	2.01E+12	.00	44.913
331 :	N-C3H7	-> H + C3H6	1.25E+14	.00	154.900
332 = - 331 :	H + C3H6	-> N-C3H7	5.21E+13	.00	17.123
333 :	N-C3H7 + O2	-> C3H6 + HO2	1.00E+12	.00	20.900
334 = - 333 :	C3H6 + HO2	-> N-C3H7 + O2	5.79E+11	.00	78.511

**** 35b. i-C3H7 Reactions					

335 :	I-C3H7	-> H + C3H6	6.30E+13	.00	154.500
336 = - 335 :	H + C3H6	-> I-C3H7	3.65E+12	.00	-1.264
337 :	I-C3H7	-> CH3 + C2H4	2.00E+10	.00	123.500
338 = - 337 :	CH3 + C2H4	-> I-C3H7	5.81E+07	.00	20.625
339 :	I-C3H7 + O2	-> C3H6 + HO2	1.00E+12	.00	20.900
340 = - 339 :	C3H6 + HO2	-> I-C3H7 + O2	8.03E+10	.00	60.523

**** 36. C3H8 Reactions					

341 :	C2H5 + CH3	-> C3H8	7.00E+12	.00	.000
342 = - 341 :	C3H8	-> C2H5 + CH3	1.21E+16	.00	346.257
343 :	H + C3H8	-> H2 + N-C3H7	1.30E+14	.00	40.600
344 = - 343 :	H2 + N-C3H7	-> H + C3H8	2.31E+13	.00	62.654
345 :	H + C3H8	-> H2 + I-C3H7	1.00E+14	.00	34.900
346 = - 345 :	H2 + I-C3H7	-> H + C3H8	1.28E+14	.00	74.941
347 :	C3H8 + O	-> N-C3H7 + OH	3.00E+13	.00	24.100
348 = - 347 :	N-C3H7 + OH	-> C3H8 + O	2.34E+12	.00	38.141
349 :	C3H8 + O	-> I-C3H7 + OH	2.60E+13	.00	18.700
350 = - 349 :	I-C3H7 + OH	-> C3H8 + O	1.46E+13	.00	50.728
351 :	C3H8 + OH	-> N-C3H7 + H2O	3.70E+12	.00	6.900
352 = - 351 :	N-C3H7 + H2O	-> C3H8 + OH	2.83E+12	.00	91.616
353 :	C3H8 + OH	-> I-C3H7 + H2O	2.80E+12	.00	3.600
354 = - 353 :	I-C3H7 + H2O	-> C3H8 + OH	1.55E+13	.00	106.303
355 :	C3H8 + HO2	-> N-C3H7 + H2O2	1.14E+13	.00	81.200
356 :	N-C3H7 + H2O2	-> C3H8 + HO2	2.33E+12	.00	41.100
357 :	C3H8 + HO2	-> I-C3H7 + H2O2	3.40E+12	.00	71.200
358 :	I-C3H7 + H2O2	-> C3H8 + HO2	4.16E+11	.00	31.100
359 :	CH3 + C3H8	-> CH4 + N-C3H7	4.00E+11	.00	39.800
360 :	CH4 + N-C3H7	-> CH3 + C3H8	3.12E+12	.00	68.900
361 :	CH3 + C3H8	-> CH4 + I-C3H7	1.30E+12	.00	48.600
362 :	CH4 + I-C3H7	-> CH3 + C3H8	1.01E+13	.00	77.700
363 :	C3H8 + O2	-> N-C3H7 + HO2	2.52E+13	.00	205.200
364 :	N-C3H7 + HO2	-> C3H8 + O2	2.08E+12	.00	.000
365 :	C3H8 + O2	-> I-C3H7 + HO2	2.00E+13	.00	199.300
366 :	I-C3H7 + HO2	-> C3H8 + O2	2.08E+12	.00	.000
367 :	C3H8 + CH3O	-> N-C3H7 + CH3OH	3.00E+11	.00	29.300
368 :	N-C3H7 + CH3OH	-> C3H8 + CH3O	1.22E+10	.00	38.500
369 :	C3H8 + CH3O	-> I-C3H7 + CH3OH	3.00E+11	.00	29.300
370 = - 369 :	I-C3H7 + CH3OH	-> C3H8 + CH3O	1.22E+10	.00	38.500

**** 40. C4H6 Reactions					

371 :	C4H6	-> C2H3 + C2H3	4.03E+19	-1.00	411.000
372 = - 371 :	C2H3 + C2H3	-> C4H6	2.58E+16	-1.00	6.092
373 :	C2H3 + C2H4	-> C4H6 + H	1.00E+11	.00	30.500
374 = - 373 :	C4H6 + H	-> C2H3 + C2H4	2.48E+12	.00	-11.472

375	:	C4H6	+	O	->	C2H4	+	CH2CO	1.00E+12	.00	.000
376 = - 375	:	C2H4	+	CH2CO	->	C4H6	+	O	5.26E+11	.00	402.124
377	:	C4H6	+	O	->	CH2O	+	C3H4	1.00E+12	.00	.000
378 = - 377	:	CH2O	+	C3H4	->	C4H6	+	O	3.13E+11	.00	334.256
379	:	C4H6	+	OH	->	C2H5	+	CH2CO	1.00E+12	.00	.000
380 = - 379	:	C2H5	+	CH2CO	->	C4H6	+	OH	1.86E+11	.00	126.714
381	:	C4H6	+	OH	->	CH2O	+	C3H5	2.00E+12	.00	.000
382 = - 381	:	CH2O	+	C3H5	->	C4H6	+	OH	1.11E+12	.00	166.079
383	:	C4H6	+	OH	->	C2H3	+	CH3CHO	5.00E+12	.00	.000
384 = - 383	:	C2H3	+	CH3CHO	->	C4H6	+	OH	9.82E+11	.00	72.184

 **** 41. C4H7 Reactions

385	:	C4H7			->	C4H6	+	H	1.20E+14	.00	206.400
386 = - 385	:	C4H6	+	H	->	C4H7			2.87E+14	.00	37.305
387	:	C4H7			->	C2H4	+	C2H3	1.00E+11	.00	154.900
388 = - 387	:	C2H4	+	C2H3	->	C4H7			9.63E+09	.00	27.777
389	:	H	+	C4H7	->	C4H6	+	H2	3.16E+12	.00	.000
390 = - 389	:	C4H6	+	H2	->	H	+	C4H7	3.04E+13	.00	267.721
391	:	C4H7	+	O2	->	C4H6	+	HO2	1.00E+11	.00	.000
392 = - 391	:	C4H6	+	HO2	->	C4H7	+	O2	3.32E+11	.00	26.292
393	:	C4H7	+	C4H7	->	C4H6	+	1-C4H8	3.16E+12	.00	.000
394 = - 393	:	C4H6	+	1-C4H8	->	C4H7	+	C4H7	2.26E+14	.00	234.609
395	:	C4H7	+	CH3	->	C4H6	+	CH4	1.00E+13	.00	.000
396 = - 395	:	C4H6	+	CH4	->	C4H7	+	CH3	2.53E+15	.00	269.763
397	:	C4H7	+	C2H3	->	C4H6	+	C2H4	4.00E+12	.00	.000
398 = - 397	:	C4H6	+	C2H4	->	C4H7	+	C2H3	6.02E+14	.00	277.785
399	:	C4H7	+	C2H5	->	C4H6	+	C2H6	4.00E+12	.00	.000
400 = - 399	:	C4H6	+	C2H6	->	C4H7	+	C2H5	1.60E+15	.00	243.903
401	:	C4H7	+	C2H5	->	1-C4H8	+	C2H4	5.00E+11	.00	.000
402 = - 401	:	1-C4H8	+	C2H4	->	C4H7	+	C2H5	2.38E+13	.00	250.312
403	:	C4H7	+	C2H5	->	2-C4H8	+	C2H4	5.00E+11	.00	.000
404 = - 403	:	2-C4H8	+	C2H4	->	C4H7	+	C2H5	1.15E+14	.00	264.401
405	:	C4H7	+	C2H5	->	C-2-C4H8	+	C2H4	5.00E+11	.00	.000
406 = - 405	:	C-2-C4H8	+	C2H4	->	C4H7	+	C2H5	1.51E+14	.00	259.456
407	:	C4H7	+	C3H5	->	C4H6	+	C3H6	4.00E+13	.00	.000
408 = - 407	:	C4H6	+	C3H6	->	C4H7	+	C3H5	4.81E+15	.00	166.467

 **** 42. 1-C4H8 Reactions

409	:	1-C4H8			->	2-C4H8			4.00E+11	.00	251.000
410 = - 409	:	2-C4H8			->	1-C4H8			1.94E+12	.00	265.089
411	:	1-C4H8			->	C-2-C4H8			4.00E+11	.00	251.000
412 = - 411	:	C-2-C4H8			->	1-C4H8			2.54E+12	.00	260.144
413	:	1-C4H8			->	C3H5	+	CH3	8.00E+16	.00	307.400
414 = - 413	:	C3H5	+	CH3	->	1-C4H8			4.76E+14	.00	38.070
415	:	1-C4H8			->	C2H3	+	C2H5	2.00E+18	-1.00	405.200
416 = - 415	:	C2H3	+	C2H5	->	1-C4H8			4.04E+15	-1.00	27.765
417	:	1-C4H8			->	H	+	C4H7	4.11E+18	-1.00	407.700
418 = - 417	:	H	+	C4H7	->	1-C4H8			1.38E+17	-1.00	3.996
419	:	1-C4H8	+	H	->	C4H7	+	H2	5.00E+13	.00	16.300
420 = - 419	:	C4H7	+	H2	->	1-C4H8	+	H	6.75E+12	.00	49.412
421	:	1-C4H8	+	O	->	CH3CHO	+	C2H4	1.26E+12	.00	3.600
422 = - 421	:	CH3CHO	+	C2H4	->	1-C4H8	+	O	2.20E+12	.00	378.668
423	:	1-C4H8	+	O	->	CH3	+	C2H5	1.62E+13	.00	3.600
424 = - 423	:	CH3	+	C2H5	+	CO	->	1-C4H8	6.48E+10	.00	131.765
425	:	1-C4H8	+	O	->	C3H6	+	CH2O	2.50E+12	.00	.000
426 = - 425	:	C3H6	+	CH2O	->	1-C4H8	+	O	9.92E+12	.00	357.644
427	:	1-C4H8	+	O	->	C4H7	+	OH	1.30E+13	.00	18.800
428 = - 427	:	C4H7	+	OH	->	1-C4H8	+	O	7.70E+11	.00	43.898
429	:	1-C4H8	+	OH	->	CH3CHO	+	C2H5	1.00E+11	.00	.000
430 = - 429	:	CH3CHO	+	C2H5	->	1-C4H8	+	OH	6.20E+10	.00	99.657
431	:	1-C4H8	+	OH	->	CH3	+	C2H6	1.00E+10	.00	.000
432 = - 431	:	CH3	+	C2H6	+	CO	->	1-C4H8	3.77E+09	.00	112.361
433	:	1-C4H8	+	OH	->	N-C3H7	+	CH2O	6.50E+12	.00	.000
434 = - 433	:	N-C3H7	+	CH2O	->	1-C4H8	+	OH	3.49E+13	.00	66.618
435	:	1-C4H8	+	OH	->	C4H7	+	H2O	1.75E+13	.00	29.100
436 = - 435	:	C4H7	+	H2O	->	1-C4H8	+	OH	1.02E+13	.00	124.873
437	:	1-C4H8	+	CH3	->	C4H7	+	CH4	1.00E+11	.00	30.600
438 = - 437	:	C4H7	+	CH4	->	1-C4H8	+	CH3	3.54E+11	.00	65.754
439	:	1-C4H8	+	O2	->	C4H7	+	HO2	4.00E+12	.00	167.400
440 = - 439	:	C4H7	+	HO2	->	1-C4H8	+	O2	1.86E+11	.00	-40.917
441	:	1-C4H8	+	HO2	->	C4H7	+	H2O2	1.00E+11	.00	71.400
442 = - 441	:	C4H7	+	H2O2	->	1-C4H8	+	HO2	1.74E+10	.00	36.623
443	:	1-C4H8	+	C2H5	->	C4H7	+	C2H6	1.00E+11	.00	33.500
444 = - 443	:	C4H7	+	C2H6	->	1-C4H8	+	C2H5	5.60E+11	.00	42.794
445	:	1-C4H8	+	C3H5	->	C4H7	+	C3H6	8.00E+10	.00	51.900
446 = - 445	:	C4H7	+	C3H6	->	1-C4H8	+	C3H5	1.35E+11	.00	-16.242
447	:	1-C4H8	+	C4H7	->	C4H7	+	2-C4H8	3.98E+10	.00	51.900
448 = - 447	:	C4H7	+	2-C4H8	->	1-C4H8	+	C4H7	1.93E+11	.00	65.989
449	:	1-C4H8	+	C4H7	->	C4H7	+	C-2-C4H8	3.98E+10	.00	51.900
450 = - 449	:	C4H7	+	C-2-C4H8	->	1-C4H8	+	C4H7	2.53E+11	.00	61.044

 **** 42A. (TRANS-)2-C4H8 REACTIONS

451	:	2-C4H8			->	H	+	C4H7	4.11E+18	-1.00	407.700
452 = - 451	:	H	+	C4H7	->	2-C4H8			2.84E+16	-1.00	-10.093
453	:	2-C4H8			->	CH3	+	C3H5	6.50E+14	.00	298.300
454 = - 453	:	CH3	+	C3H5	->	2-C4H8			7.98E+11	.00	14.881
455	:	2-C4H8	+	H	->	C4H7	+	H2	5.00E+12	.00	14.600
456 = - 455	:	C4H7	+	H2	->	2-C4H8	+	H	1.39E+11	.00	33.623
457	:	2-C4H8	+	O	->	C2H4	+	CH3CHO	1.00E+12	.00	.000
458 = - 457	:	C2H4	+	CH3CHO	->	2-C4H8	+	O	3.61E+11	.00	360.979
459	:	2-C4H8	+	O	->	1-C3H7	+	CHO	6.03E+12	.00	.000
460 = - 459	:	1-C3H7	+	CHO	->	2-C4H8	+	O	1.70E+12	.00	123.888
461	:	2-C4H8	+	OH	->	C4H7	+	H2O	1.01E+14	.00	12.800
462 = - 461	:	C4H7	+	H2O	->	2-C4H8	+	OH	1.21E+13	.00	94.484

```

463      : 2-C4H8 + OH          -> C2H5 + CH3CHO      1.51E+13      .00      .000
464 = - 463 : C2H5 + CH3CHO      -> 2-C4H8 + OH      1.94E+12      .00      85.568
465      : 2-C4H8 + CH3        -> C4H7 + CH4        1.00E+11      .00      34.300
466 = - 465 : C4H7 + CH4        -> 2-C4H8 + CH3      7.30E+10      .00      55.365
*****
****    43B. C-2-C4H8 REACTIONS
*****
467      : C-2-C4H8            -> 2-C4H8            1.00E+13      .00      259.400
468 = - 467 : 2-C4H8            -> C-2-C4H8        7.64E+12      .00      264.344
469      : C-2-C4H8            -> C4H6 + H2        1.00E+13      .00      274.100
470 = - 469 : C4H6 + H2        -> C-2-C4H8        5.08E+11      .00      128.972
471      : C-2-C4H8            -> C4H7 + H         4.07E+10      -1.00     407.300
472 = - 471 : C4H7 + H         -> C-2-C4H8        2.15E+16      -1.00     -5.548
473      : C-2-C4H8            -> C3H5 + CH3       1.25E+15      .00      298.300
474 = - 473 : C3H5 + CH3       -> C-2-C4H8        1.18E+12      .00      19.825
475      : C-2-C4H8+ H        -> C4H7 + H2        1.00E+12      .00      14.600
476 = - 475 : C4H7 + H2        -> C-2-C4H8+ H     2.13E+10      .00      38.567
477      : C-2-C4H8+ OH       -> C4H7 + H2O       1.26E+14      .00      12.800
478 = - 477 : C4H7 + H2O       -> C-2-C4H8+ OH    1.15E+13      .00      99.429
479      : C-2-C4H8+ OH       -> C2H5 + CH3CHO    1.40E+13      .00      .000
480 = - 479 : C2H5 + CH3CHO    -> C-2-C4H8+ OH    1.37E+12      .00      90.513
481      : C-2-C4H8+ O        -> I-C3H7 + CHO     6.03E+12      .00      .000
482 = - 481 : I-C3H7 + CHO     -> C-2-C4H8+ O     1.30E+12      .00      128.832
483      : C-2-C4H8+ O        -> C2H4 + CH3CHO    1.00E+12      .00      .000
484 = - 483 : C2H4 + CH3CHO    -> C-2-C4H8+ O     2.76E+11      .00      365.923
485      : C-2-C4H8+ CH3     -> C4H7 + CH4       1.00E+11      .00      34.300
486 = - 485 : C4H7 + CH4     -> C-2-C4H8+ CH3   5.58E+10      .00      60.310
*****
****    43. P-C4H9 REACTIONS
*****
487      : P-C4H9              -> C2H5 + C2H4       2.50E+13      .00      120.600
488 = - 487 : C2H5 + C2H4       -> P-C4H9           4.03E+12      .00      44.622
489      : P-C4H9              -> 1-C4H8 + H        1.26E+13      .00      161.600
490 = - 489 : 1-C4H8 + H        -> P-C4H9           1.60E+13      .00      16.177
491      : P-C4H9 + O2        -> 1-C4H8 + HO2     1.00E+12      .00      8.400
492 = - 491 : 1-C4H8 + HO2     -> P-C4H9 + O2     1.76E+12      .00      58.364
*****
****    43A. S-C4H9 REACTIONS
*****
493      : S-C4H9              -> 1-C4H8 + H        2.00E+13      .00      169.200
494 = - 493 : 1-C4H8 + H        -> S-C4H9           1.47E+13      .00      22.265
495      : S-C4H9              -> 2-C4H8 + H        5.00E+13      .00      158.700
496 = - 495 : 2-C4H8 + H        -> S-C4H9           1.78E+14      .00      25.854
497      : S-C4H9              -> C-2-C4H8+ H       5.00E+13      .00      158.700
498 = - 497 : C-2-C4H8+ H       -> S-C4H9           2.33E+14      .00      20.910
499      : S-C4H9              -> C3H6 + CH3       4.00E+14      .00      139.000
500 = - 499 : C3H6 + CH3       -> S-C4H9           8.79E+13      .00      58.297
501      : S-C4H9 + O2        -> 1-C4H8 + HO2     2.00E+12      .00      18.800
502 = - 501 : 1-C4H8 + HO2     -> S-C4H9 + O2     2.03E+12      .00      67.252
503      : S-C4H9 + O2        -> 2-C4H8 + HO2     2.00E+13      .00      17.800
504 = - 503 : 2-C4H8 + HO2     -> S-C4H9 + O2     9.86E+13      .00      80.341
505      : S-C4H9 + O2        -> C-2-C4H8+ HO2    2.00E+13      .00      17.800
506 = - 505 : C-2-C4H8+ HO2    -> S-C4H9 + O2     1.29E+14      .00      75.397
*****
****    44. C4H10 REACTIONS
*****
507      : C2H5 + C2H5         -> C4H10            8.00E+12      .00      .000
508 = - 507 : C4H10            -> C2H5 + C2H5     1.38E+16      .00      329.761
509      : C4H10              -> N-C3H7 + CH3     1.00E+17      .00      357.600
510      : N-C3H7 + CH3       -> C4H10            2.00E+13      .00      .000
511      : C4H10 + H          -> P-C4H9 + H2      5.63E+07      2.00     32.200
512      : P-C4H9 + H2        -> C4H10 + H        9.12E+12      .00      60.600
513      : C4H10 + H          -> S-C4H9 + H2      1.75E+07      2.00     20.900
514      : S-C4H9 + H2        -> C4H10 + H        1.54E+13      .00      66.500
515      : C4H10 + O          -> P-C4H9 + OH      1.13E+14      .00      32.900
516      : P-C4H9 + OH        -> C4H10 + O        1.48E+13      .00      51.300
517      : C4H10 + O          -> S-C4H9 + OH      5.62E+13      .00      21.800
518      : S-C4H9 + OH        -> C4H10 + O        7.35E+12      .00      40.200
519      : C4H10 + OH        -> P-C4H9 + H2O     4.13E+07      1.70     3.200
520      : P-C4H9 + H2O       -> C4H10 + OH       7.17E+07      1.70     93.300
521      : C4H10 + OH        -> S-C4H9 + H2O     7.23E+07      1.60     -1.000
522      : S-C4H9 + H2O       -> C4H10 + OH      1.28E+08      1.60     89.100
523      : C4H10 + HO2        -> P-C4H9 + H2O2    1.14E+13      .00      81.200
524      : P-C4H9 + H2O2     -> C4H10 + HO2     4.58E+12      .00      41.100
525      : C4H10 + HO2        -> S-C4H9 + H2O2    6.80E+12      .00      71.200
526      : S-C4H9 + H2O2     -> C4H10 + HO2     1.63E+12      .00      31.000
527      : C4H10 + CH3        -> P-C4H9 + CH4     1.30E+12      .00      48.600
528      : P-C4H9 + CH4       -> C4H10 + CH3     1.01E+13      .00      77.700
529      : C4H10 + CH3       -> S-C4H9 + CH4     8.00E+11      .00      39.800
530      : S-C4H9 + CH4       -> C4H10 + CH3     6.24E+12      .00      68.900
531      : C4H10 + O2         -> P-C4H9 + HO2     2.50E+13      .00      205.200
532      : P-C4H9 + HO2      -> C4H10 + O2      2.50E+12      .00     -9.200
533      : C4H10 + O2         -> S-C4H9 + HO2     4.00E+13      .00      199.300
534      : S-C4H9 + HO2      -> C4H10 + O2      4.07E+12      .00     -15.200
535      : C4H10 + CH3O       -> P-C4H9 + CH3O    3.00E+11      .00      29.300
536      : P-C4H9 + CH3OH     -> C4H10 + CH3O    1.22E+10      .00      209.400
537      : C4H10 + CH3O      -> S-C4H9 + CH3O    6.00E+11      .00      29.300
538      : S-C4H9 + CH3OH     -> C4H10 + CH3O    2.44E+10      .00      209.400
*****

```