

**Automatische Erstellung von detaillierten
Reaktionsmechanismen zur Modellierung der Selbstzündung
und laminarer Vormischflammen von gasförmigen
Kohlenwasserstoff-Mischungen**

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Maria Nehse
geboren in Berlin

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Bernhard Schramm

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2001

**Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen
Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg
2001**

IN A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Maria Nehse
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2001

T h e m a

**Automatische Erstellung von detaillierten
Reaktionsmechanismen zur Modellierung der Selbstzündung
und laminarer Vormischflammen von gasförmigen
Kohlenwasserstoff-Mischungen**

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Bernhard Schramm

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Oxidation von Kohlenwasserstoffen	5
2.1	Phänomene der Oxidation von Kohlenwasserstoffen	5
2.2	Selbstzündprozesse	7
2.3	Charakteristische Größen der Verbrennung	8
2.3.1	Zündverzugszeit	8
2.3.2	Laminare Flammgeschwindigkeit	9
2.3.3	Adiabate Flammentemperatur und Zündgrenzen	9
3	Erstellung von Reaktionsmechanismen	11
3.1	Struktur des LISP-Programms (MOLEC)	13
3.1.1	Einlesen von chemischen Strukturen	13
3.1.2	Überprüfung von Eigenschaften einer Verbindung	15
3.1.3	Erstellen von Elementarreaktionen	16
3.1.4	Benennung der Spezies	17
3.1.5	Schematischer Programmaufbau und -ablauf	18
3.2	Reaktionen der Kohlenwasserstoffe	19
3.2.1	Implementierte Reaktionsregeln der Hochtemperatur-Oxidation . .	21
3.2.2	Implementierte Reaktionsregeln der Niedertemperatur-Oxidation . .	26
3.2.3	Grundmechanismus: C ₁ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe	31
4	Numerische Simulation und experimentelle Methoden	41
4.1	Numerische Simulation	41
4.1.1	Homogene instationäre Reaktionssysteme	44
4.1.2	Laminare flache vorgemischte Flammen	46
4.1.3	Kinetische Größen	49
4.1.4	Thermodynamische Größen	52
4.1.5	Transportprozesse	53
4.1.6	Methoden zur Analyse von Reaktionsmechanismen	54
4.2	Experimentelle Methoden	55
4.2.1	Stoßwellenrohr	56
4.2.2	Verdichtungsmaschine	56
4.2.3	Rührkessel	57
4.2.4	Idealer Strömungsreaktor	58
4.2.5	Kontinuierlicher Rührreaktor	58
4.2.6	Laminare flache Vormischflammen	58
5	Simulation von laminaren Vormischflammen	60
5.1	Grundmechanismus: C ₁ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe	60
5.1.1	Flammgeschwindigkeiten von H ₂ -Flammen	60
5.1.2	Flammgeschwindigkeiten von H ₂ -CO-Flammen	62
5.1.3	Flammgeschwindigkeiten von Methan-Flammen	66
5.1.4	Flammgeschwindigkeit von Ethanal-Flammen	68
5.1.5	Flammgeschwindigkeiten von Alkohol- und C ₂ -C ₄ -Brennstoff-Flammen	69

5.2	Oxidation von unverzweigten höheren Alkanen	76
5.2.1	Oxidation von n-Pentan	76
5.2.2	Oxidation von n-Heptan	78
5.2.3	Oxidation von n-Hexan und n-Octan	80
5.2.4	Vergleich der Flammgeschwindigkeiten der Alkane	82
5.3	Oxidation von verzweigten Alkanen	83
5.3.1	Isobutan	83
5.3.2	Flammgeschwindigkeiten von Isooctan-Flammen	85
5.4	Vergleich der Flammgeschwindigkeiten verschiedener Brennstoffe	87
6	Simulation der Selbstzündung	89
6.1	Grundmechanismus: C ₁ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe	89
6.1.1	Zündverzugszeiten des H ₂ -O ₂ -Systems	90
6.1.2	Zündverzugszeiten von Methan und Methan/Additiv-Gemischen	91
6.1.3	Zündverzugszeiten von Alkoholen und C ₂ -C ₄ -Brennstoffen	96
6.2	Zündverzugszeiten von höheren Alkanen	100
6.2.1	Zündverzugszeiten von n-Pentan	101
6.2.2	Zündverzugszeiten n-Hexan und n-Octan	102
6.2.3	Zündverzugszeiten von n-Heptan	104
6.2.4	Zündverzugszeiten von Isooctan	105
6.2.5	Zündverzugszeit von n-Heptan-Isooctan-Gemischen	108
6.2.6	Zündverzugszeiten von n-Decan	110
7	Praktische Anwendungen	111
7.1	Formaldehydkonzentration im Endgas eines Ottomotors	111
7.2	Zündmodell im Dieselmotor	113
8	Zusammenfassung und Ausblick	116
A	Thermodynamische Daten	119
B	Reaktionsmechanismus	120
C	Liste der Spezies	134

1 Einleitung

Verbrennungsvorgänge gewährleisten etwa 90% der weltweiten Energieversorgung für Haushalt, Industrie und Verkehr [198]. Der Verbrauch von fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdöl und Erdgas führt dabei zu einer erheblichen Umweltbelastung. Nicht nur die bei der Verbrennung entstehenden Nebenprodukte wie Stickoxide, Kohlenmonoxid, Ruß und andere unverbrannte Kohlenwasserstoffe zählen zu den Schadstoffen, sondern auch das Endprodukt einer vollständigen „sauberen“ Verbrennung, das Kohlendioxid. Kohlendioxid gehört zu den chemischen Substanzen, die den Treibhauseffekt verursachen. Der Ersatz der fossilen Brennstoffe durch andere Energiequellen wie Kernenergie, Wasserkraft, Wind- oder Sonnenenergie ist jedoch auf absehbare Zeit nur beschränkt möglich. Der Einsatz der Kernenergie ist wegen der damit verbundenen Sicherheitsrisiken und der Endlagerung radioaktiver Abfälle problematisch und die regenerierbaren Energiequellen stehen nur in begrenzten Mengen zur Verfügung. Aus diesen Gründen ist, neben der verstärkten Forschung zur Erschließung alternativer Energiequellen, die Optimierung der Nutzung fossiler Brennstoffe im Hinblick auf die Minimierung der Schadstoffemission und der Erhöhung des Wirkungsgrades eine vordringliche Aufgabe.

Zur Optimierung des Dieselmotors, des Ottomotors und der Gasturbinen werden neben teuren und zeitraubenden Versuchsreihen mit Prototypen heutzutage immer häufiger Computersimulationen eingesetzt, da dank steigender Computerleistung eine immer detailliertere Beschreibung der ablaufenden komplexen chemischen und physikalischen Vorgänge möglich wurde. Trotz steigender Rechnerleistungen müssen aber immer noch vereinfachte Modelle für Teilprozesse verwendet werden, um den Gesamtprozeß in einer angemessenen Zeit berechnen zu können. Die Güte der Modellierung hängt somit stark von dem Verständnis der einzelnen ablaufenden Vorgänge und ihres Wechselspiels ab. Sowohl die experimentelle als auch die theoretische Untersuchung von Teilvorgängen wie Verdampfung, Vermischung, Zündung, Flammenausbreitung und Turbulenz kann helfen, die Prozesse besser zu verstehen. In dieser Arbeit wurde die chemische Umwandlung des Brennstoffes untersucht, um die Selbstzündung, Flammenausbreitung und Schadstoffbildung zu beschreiben.

Lange Zeit wurde bei der Modellierung realer Verbrennungsprozesse eine Einschrittreaktion angenommen:



Mit Hilfe dieser Annahme kann die Wärmefreisetzung stationärer Verbrennungsprozesse beschrieben werden, aber keine instationären Prozesse wie Zündung. Hierzu bedarf es detaillierterer Modelle wie eines Reaktionsmechanismus, der aus einzelnen Elementarreaktionen besteht und die ablaufenden Prozesse auf molekularer Ebene beschreibt. Diese Vorgehensweise wurde in dieser Arbeit verwendet. Ein Schwerpunkt wurde hierbei auf die Beschreibung der Selbstzündung für höhere Kohlenwasserstoffe mit mehr als vier Kohlenstoffatomen gelegt, da diese Brennstoffe Bestandteile realer Kraftstoffe sind und die Selbstzündung des Kraftstoff/Luftgemisches im Dieselmotor die Verbrennung einleitet und die Selbstzündung des Endgases im Ottomotor zum unerwünschten Klopfen führt. Mit Hilfe von Reaktionsmechanismen für verschiedene Brennstoffe wird die Ursache der Selbstzündung untersucht, indem die Hauptreaktionspfade und die Art der entstehenden Zwischenprodukte identifiziert werden. Hierzu werden lineare Alkane und verzweigte Alkane betrachtet, da die herkömmlichen Kraftstoffe zum größten Teil aus diesen Molekülen

bestehen und die Klopfestigkeit (gekennzeichnet durch die Octanzahl) als auch die Zündwilligkeit (gekennzeichnet durch die Cetanzahl) von der Brennstoffstruktur abhängen. So sind verzweigte Alkane gegenüber ihren isomeren linearen Alkanen und kurzkettige Alkane gegenüber langkettigen Alkanen klopfester [114, 138]. Es werden in dieser Arbeit Brennstoffe untersucht,

- die in größeren Mengen in kommerziellen Kraftstoffen vorkommen,
- die in Simulationen als Modellkraftstoffe dienen, da sie ähnliche Eigenschaften wie der Kraftstoff haben,
- die wichtige Zwischenprodukte bei der Oxidation von anderen Kraftstoffen darstellen,
- die zur Verifizierung eines Teilmechanismus herangezogen werden können.

Für letztere Art von Brennstoffen ist der modulare Aufbau des Mechanismus aus Elementarreaktionen ein Vorteil. Eine komplette Auflistung der untersuchten Brennstoffe enthält Tabelle 1.1.

Tabelle 1.1: Auflistung der Brennstoffe, für die Simulationen durchgeführt wurden

lineare Alkane	Methan, Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Decan, n-Dodecan
verzweigte Alkane	Isobutan, Isooctan
Gemische	Wasserstoff/Kohlenmonoxid, Wasserstoff/Methan, Methan/Ethan, Methan/Propan, n-Heptan/Isooctan

Die untersuchten Temperatur- und Druckbedingungen orientieren sich nach Möglichkeit an den motorisch relevanten Bedingungen, d.h. die Temperaturen liegen zwischen 500 K und 1400 K und die Drücke zwischen 1 bar und 50 bar [88]. Beim Durchlaufen dieses Temperaturbereiches treten bei Selbstzündprozessen mehrere Phänomene auf: kalte Flammen, negativer Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit, Zweistufenzündung und Einstufenzündung. Alle diese Phänomene lassen sich mit Hilfe eines Radikalkettenmechanismus, aufgebaut aus Elementarreaktionen, erklären. Jedoch sind bei den verschiedenen Temperaturbedingungen andere Kettenverzweigungsreaktionen ausschlaggebend. Bei hohen Temperaturen werden die Brennstoffe relativ schnell zu kleineren Verbindungen abgebaut und die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte liegen im Knallgas-System und im C_1 - C_2 -System [196]. Bei niedrigen Temperaturen erfolgt die Bildung von Peroxyradikalen durch Addition von molekularem Sauerstoff an die Brennstoffalkylradikale [35]. Durch anschließende Isomerisierung und nachfolgende Reaktionen wächst die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Stoffe und Reaktionen schnell an. Im Gegensatz zu Verbrennungsprozessen bei hohen Temperaturen bleibt die Kettenlänge des Brennstoffes sehr lange erhalten. Auch die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind unter diesen Bedingungen brennstoffspezifischer.

Die Erstellung der Niedertemperatur-Mechanismen wäre per Hand recht zeitaufwendig und mühsam, da z.B. ein Heptan-Mechanismus ca. 200 Spezies und 1400 Reaktionen

hat. Bei näherer Betrachtung der Reaktionsmechanismen stellt man fest, daß die Anzahl der verschiedenen Reaktionstypen begrenzt ist. Auch die Geschwindigkeitskoeffizienten hängen, soweit bekannt ist, für höhere Kohlenwasserstoffe ($C > 4$) kaum von der Kettenlänge ab, sondern von der Art der zu spaltenden Bindung oder des Übergangszustandes (z.B. Ring) der chemischen Umsetzung. Aus diesem Grund wurde 1990 in Zusammenarbeit mit dem Konrad-Zuse-Zentrum in Berlin [35] ein Programm entwickelt, das aus vorgegebenen Regeln die Mechanismen für einzelne Brennstoffe automatisch erstellt. Mit Hilfe des Programms werden die Elementarreaktionen mit den dazugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten für Reaktionen der Spezies mit mehr als vier Kohlenstoffatomen erstellt und bilden mit einem C_4 -Mechanismus den kompletten Reaktionsmechanismus für die Oxidation. Der C_4 -Mechanismus ist ein handgeschriebener, da die Geschwindigkeitskoeffizienten für kurzkettenige Kohlenwasserstoffe stark von der Kettenlänge abhängen und bereits bewährte Reaktionsmechanismen [34, 101] existieren.

Dem bestehenden automatischen Generierungsprogramm wurden in dieser Arbeit Reaktionspfade im Bereich der oxidierten Spezies, Aldehydreaktionen und zyklischer Reaktionen hinzugefügt und die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aktualisiert. Zu Beginn der Arbeit stand der handgeschriebene C_4 -Mechanismus von *Chevalier* [34] zur Ergänzung der automatisch generierten C_5 - C_n -Mechanismen zur Verfügung. Eine Überarbeitung dieses C_4 -Mechanismus unter Berücksichtigung neuer Kenntnisse über die thermodynamischen Daten wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von *Karbach* [97] durchgeführt. Die thermodynamischen Daten der Spezies HO_2 , CH_3 , CH_2OH , CH_3O_2H , C_2H_5O , CH_3CHOH , C_3H_4 , C_3H_5 wurden geändert. Der Mechanismus von *Karbach* weist einige Schwächen in der Reproduktion der Flammgeschwindigkeiten für C_3 - C_4 -Kohlenwasserstoffe bei leicht brennstoffreichen Bedingungen auf [97]. Dies führte auch bei den höheren Kohlenwasserstoffen ($C > 4$) zu erhöhten Flammgeschwindigkeiten. Eine bessere Übereinstimmung der berechneten Flammgeschwindigkeiten mit den experimentell ermittelten Werten war nicht über eine Variation der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen der C_5 -Spezies möglich. Ihr Einfluß auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist minimal im Vergleich zu den Reaktionen im C_4 -Bereich. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Geschwindigkeitskoeffizienten des C_4 -Mechanismus nochmals überprüft. Als Grundlage für die Weiterentwicklung des Mechanismus dienten die gesammelten Daten von Geschwindigkeitskoeffizienten des CEC-Reports (Cooperation of the European Community) [14] und der NIST-Datenbank (National Institute of Standards and Technology) [120]. In diesem Zusammenhang wurde die Modellierung der druckabhängigen Reaktionen von der Arrheniusdarstellung in eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten nach dem Troe-Formalismus [176] umgewandelt. Dieses Vorgehen kann die druckabhängigen Reaktionen besser abbilden, insbesondere für nichtisobare Prozesse. Es erforderte jedoch noch einige zusätzliche Änderungen im C_4 -Mechanismus und die Implementierung der Berechnung des „Troe-Formalismus“ in den Anwendungsprogrammen zur Validierung der Reaktionsmechanismen. Aus Zeitgründen wurden nicht alle Rechnungen mit geändertem Grundmechanismus wiederholt. Für die Berechnungen der praktischen Anwendungen (Beschreibung der Formaldehydkonzentration im Endgas eines Ottomotors und der Zündtabelle für den Dieselmotor) wurde als C_4 -Mechanismus der n-Butanmechanismus von *Chevalier* [34] verwendet. Für die restlichen Simulationen wurde der modifizierte C_4 -Mechanismus eingesetzt.

Die Verifizierung der erstellten Mechanismen erfolgt durch den Vergleich:

- der berechneten Zündverzugszeit in homogenen gasförmigen Brennstoff/Luft-Gemischen [115] mit den entsprechenden experimentell ermittelten Werten aus Stoßwellenrohren oder Kompressionsmaschinen,
- der berechneten Konzentrationsverläufe homogener gasförmiger Brennstoffgemische mit in statischen Reaktoren oder gut durchmischten Strömungsreaktoren gemessenen,
- der berechneten laminaren Flammgeschwindigkeiten gasförmiger vorgemischter oxidierbarer Gemische [188, 191] mit den entsprechenden experimentellen Werten [4],
- der berechneten Konzentrationsprofile laminarer Vormischflammen auf einem flachen Brenner mit gemessenen Werten.

Begrenzt wird der Vergleich durch die in der Literatur vorhandenen Daten. Für kurzket­tige Brennstoffe sind wesentlich mehr experimentelle Daten vorhanden als für langkettige. Insbesondere für Kohlenwasserstoffe mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen sind kaum Daten vorhanden. Hier ist nur eine Aussage durch Analogie zu kurzket­tigen Brennstoffen möglich.

Im Anschluß an die Einleitung werden die verschiedenen Phänomene, die bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen auftreten, wie kalte Flammen, Ein- und Mehrstufenzündung, näher erläutert und die charakteristischen Größen der Verbrennung vorgestellt. Danach wird das Programm zur Erstellung von Reaktionsmechanismen beschrieben, welches die Reaktionspfade für die Spezies und ihre Geschwindigkeitskoeffizienten mit einschließt. Bevor der Vergleich der Rechenergebnisse mit entsprechenden experimentellen Daten gezeigt wird, werden für die verschiedenen Systeme – homogene instationäre Reaktionssysteme und laminare Vormischflammen – die numerischen und experimentellen Methoden dargestellt. Der Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten wird nach Selbstzündung und Flammgeschwindigkeit und nicht nach Brennstoffen unterteilt, um das ähnliche Verhalten hervorzuheben. Auf den Nutzen und die Anwendung von detaillierten Reaktionsmechanismen für reale Prozesse wird im Kapitel „Praktische Anwendungen“ näher eingegangen. Auszüge aus den erstellten Reaktionsmechanismen, thermodynamische Daten der Brennstoffe und die im Mechanismus verwendeten Bezeichnungen für die verschiedenen Spezies befinden sich im Anhang. Auf eine explizite Auflistung der automatisch erstellten Mechanismen wurde aufgrund der Größe der Mechanismen verzichtet.

2 Oxidation von Kohlenwasserstoffen

In diesem Kapitel werden zunächst die verschiedenen Effekte der Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur erläutert. Im Anschluß daran werden die charakteristischen Größen wie Zündverzugszeit, Flammgeschwindigkeit, adiabate Flammentemperatur, etc. vorgestellt.

2.1 Phänomene der Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Die chemische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel in der Gasphase zeigt in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen, denen das System unterliegt, unterschiedliche Verläufe. Die verschiedenen Reaktionsmoden und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur lassen sich in einem sogenannten Zünddiagramm, Abb. 2.1, (auch p - T -Explosionsdiagramm genannt) darstellen.

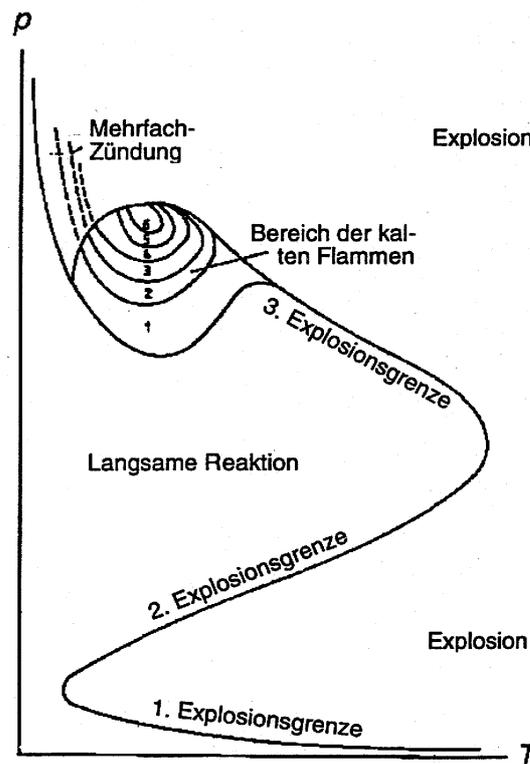


Abbildung 2.1: Schematisches Zünddiagramm für Kohlenwasserstoffe [192].

Eine systematische Ermittlung von Zünddiagrammen für Kohlenwasserstoffe wurde von *Townend 1937* [175] durchgeführt. Bei allen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten gibt es Gebiete langsamer Reaktion und Explosion. Bei den meisten dieser Stoffe – eine Ausnahme bilden die Anfangsglieder der jeweiligen homologen Reihen: Methan, Methanol, Ethen und Formaldehyd – treten zusätzlich noch Erscheinungen wie kalte Flammen und Mehrstufenzündung auf. In den folgenden Paragraphen werden die Merkmale der vier Phänomene näher beschrieben.

Langsame Reaktion

Unterhalb einer bestimmten Grenze von Druck und Temperatur findet nur eine sehr langsame Umsetzung der Reaktanten statt. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist annähernd konstant und meist so niedrig, daß praktisch keine Umsetzung stattfindet.

Kalte Flammen

Bei etwas höheren Temperaturen (500-800 K) und Drücken treten kalte Flammen auf. Sie sind charakterisiert durch:

- ein z.T. nur sehr schwaches blaues Licht, das von elektronisch angeregtem Formaldehyd [67, 106] stammt,
- eine zunächst merkliche, aber relativ kleine Temperaturerhöhung (bis zu 200 K),
- einen geringen Umsatz an Reaktanten (nur wenige Prozent),
- die Bildung von teilweise oxidierten Spezies (Alkene, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Peroxide, sauerstoffhaltige Heterocyclen und Hydroperoxide),
- eine geringe Produktion der Endprodukte einer vollständigen Oxidation (CO_2 und H_2O) und
- niedrige Flammgeschwindigkeiten (Größenordnung 5-10 cm/s [205]).

Die schnelle Beschleunigung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, zu erkennen an einem Druck- und Temperaturimpuls, die begrenzte Intensität des Impulses und der geringe Verbrauch an Reaktanten weist daraufhin, daß der Prozeß der kalten Flammen in der Lage ist, sich selbst zu beschleunigen und wieder zu verzögern. Es liegt nahe, diese Begrenzung auf einen kinetischen Wechsel in Abhängigkeit von der Temperatur zurückzuführen (siehe Kapitel 3.2). Der Temperaturbereich, in dem die kalten Flammen auftreten, hängt neben der Größe und Struktur des Kohlenwasserstoffes auch vom Druck ab.

Mehrstufenzündung

Je nach Druck und Temperatur kann es zu einer Folge von kalten Flammen kommen, deren Erscheinen nur durch die sinkende Eduktkonzentration begrenzt wird. In offenen Systemen, in denen die Eduktkonzentration konstant gehalten wird, kann es zu Oszillationen kommen [110]. Bei ausreichend hohem Druck und hoher Temperatur kann anschließend an eine kalte Flamme eine reguläre Zündung erfolgen, die eine vollständige Oxidation des Brennstoffes zur Folge hat. Dies wird als Zweistufenzündung bezeichnet und tritt zum Beispiel bei der motorischen Verbrennung auf [79].

Explosion

Die Explosion erfolgt oberhalb bestimmter Grenzen von Druck und Temperatur. Nach einer Induktionsphase, in der die Reaktion nur sehr langsam abläuft, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich exponentiell an. Die Höhe des Temperatur- und Druckerstieges ist im Gegensatz zur kalten Flamme nur durch den Verbrauch der Reaktanten begrenzt. Bei stöchiometrischer Mischung erfolgt eine vollständige Umsetzung der Edukte zu CO_2 und H_2O . Das Auftreten einer Induktionszeit ist typisch für eine Radikalketten-Explosion. Während der Induktionszeit, auch Zündverzugszeit genannt, werden durch Kettenverzweigungsreaktionen sehr reaktive Radikale gebildet. Überschreitet deren Konzentration einen bestimmten Grenzwert, kommt es zur Explosion.

2.2 Selbstzündprozesse

Selbstzündprozesse haben in der Sicherheitstechnik und in der motorischen Verbrennung eine besondere Bedeutung.

Im Bereich der Sicherheitstechnik muß sicher gestellt werden, daß sich in Rohrleitungen und Behältern, z.B. Tanks, keine explosiven Gemische bilden bzw. Folgeschäden einer eventuellen Explosion minimiert werden. Zum Erreichen dieses Zieles werden Modellversuche definiert, um die Grenzwerte, die den sicheren Bereich vom unsicheren trennen, zu ermitteln. Die wichtigsten Kenngrößen sind: die Explosionsgrenzen, die Zündtemperatur, der Flammpunkt, der maximale Explosionsdruck und der maximale zeitliche Druckanstieg. Explosionsgrenzen werden zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische in Behältern und Rohren ermittelt. Diese Grenzen hängen neben der Gemischzusammensetzung auch vom Druck und der Temperatur ab. So verhindert zum Beispiel die Begrenzung der Temperatur der umgebenden Oberfläche die Entzündung eines Gemisches. Die Ermittlung der Zündtemperatur bezieht sich dabei auf Gasgemische, während der Flammpunkt zur Beurteilung des Zünderfolges der Dämpfe brennbarer Flüssigkeiten mit Luft dient. Auf der Grundlage dieser Daten werden die Stoffgruppierungen in verschiedene Klassen eingeteilt: Temperaturklassen (gemäß DIN VDE 0165) und Gefahrenklassen (VbF, Verordnung über brennbare Flüssigkeiten), für die dann zutreffende Vorsichtsmaßnahmen vorgeschrieben werden. Die Messungen des maximalen Explosionsdrucks und des maximalen zeitlichen Druckanstiegs werden zur Begrenzung der Auswirkungen einer Explosion durch druckfeste Bauweise, gesteuerte Druckentlastung oder Explosionsunterdrückung herangezogen.

Im Dieselmotor leitet die spontane Zündung, ausgelöst durch die Erhöhung von Temperatur und Druck durch Kompression mit dem Kolben, die gewünschte Verbrennung ein. Dahingegen ist die Selbstzündung des noch unverbrannten Brennstoffgemisches im Ottomotor unerwünscht. Die Verbrennung wird hier durch einen elektrischen Zündfunken initiiert. Die sich ausbreitende Flammenfront und der sich aufwärts bewegende Kolben komprimieren das unverbrannte Gas. Überschreiten Temperatur und Druck an einer Stelle im Endgas einen kritischen Grenzwert, zündet das Gemisch, bevor die reguläre Flammenfront diesen Ort erreicht. Dieser Vorgang wird als Klopfen bezeichnet; er führt zu einer Verringerung der Motorleistung und kann eventuell sogar mechanische Schäden am Motor verursachen [88]. Da der Wirkungsgrad des Motors mit zunehmendem Kompressionsverhältnis steigt, ist man daran interessiert, die Ursachen der Selbstzündung zu verstehen, um geeignete Maßnahmen dagegen ergreifen zu können, wie Änderung der Motorgeometrie oder Zumischung von klopfunwilligeren Brennstoffzusätzen. Hierbei hängt die Fähigkeit des Brennstoffes, kalte Flammen zu erzeugen, entscheidend mit der Klopfneigung zusammen [151].

Kennzahlen zur Charakterisierung der Selbstzündung sind die Octanzahl und die Cetanzahl. Die Octanzahl ist ein Maß der Klopfestigkeit eines Ottokraftstoffes. Als Vergleich dient ein Referenzgemisch aus n-Heptan und Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan). Definitionsgemäß wird reinem n-Heptan die Octanzahl 0 zugewiesen und reinem Isooctan der Wert 100. Zwischenwerte sind Mischungen dieser beiden Referenzkohlenwasserstoffe (Primary Reference Fuels, abgekürzt PRF), wobei die Octanzahl dem jeweiligen prozentualen Anteil an Isooctan entspricht. Die Bestimmung der Octanzahl erfolgt in standardisierten Einzylinderprüfmotoren – CFR-Motoren (Cooperative Committee of Fuel Research) oder dem BASF-Motor – und ist in der jeweiligen DIN-Norm (DIN 51756 Teil 1-3) festgelegt.

Die Cetanzahl ist ein Maß der Zündwilligkeit eines Kraftstoffes. Die Bestimmung erfolgt in einem Einzylinderprüfmotor (DIN 51773). Als Vergleich wird international ein Referenzgemisch aus n-Cetan (n-Hexadecan) und Nonanmethylheptan definiert (ISO 5165). Reines n-Cetan hat die Cetanzahl 0 und reines Nonanmethylheptan den Wert 100. In verschiedenen nationalen Normen wird ein zweites Referenzgemisch zur Bestimmung der Cetanzahl zugelassen. So sind in der deutschen Norm (DIN 51773) n-Cetan und Methylnaphthalin als Referenzgemisch definiert.

2.3 Charakteristische Größen der Verbrennung

Im folgenden werden einige charakteristische Größen beschrieben, die das Verhalten von Brennstoffen bei der Verbrennung kennzeichnen. Dies sind die Zündverzugszeit, die laminare Flammgeschwindigkeit, die adiabate Flammentemperatur und die Zündgrenzen.

2.3.1 Zündverzugszeit

Die Zündverzugszeit τ ist die Zeit, die im brennbaren Gemisch bis zum Einsetzen der Zündung verstreicht. Sie hängt von dem Druck, der Temperatur und der Zusammensetzung des Gemisches ab. Bei niedrigen Temperaturen liegen die Werte der Zündverzugszeit bei einigen Minuten, bei hohen Temperaturen im Mikrosekundenbereich. Bei Zweistufenzündungen wird eine erste Zündverzugszeit τ_1 beim Auftreten der kalten Flamme beobachtet und nach Verstreichen einer Zeit τ_{ges} die Zündverzugszeit für die Explosion. Experimentell wird die Zündverzugszeit homogener, gasförmiger Kohlenwasserstoff/Oxidationsmittel-Gemische für hohe Temperaturen in Stoßwellenrohren und für niedrige in Kompressionsmaschinen (siehe Kapitel 4.2) gemessen. Ermittelt wird die Zündverzugszeit meist durch Extrapolation an der Stelle der maximalen Änderung des Druckes, einer Spezieskonzentration oder der Temperatur zurück auf den Anfangswert. Eine typische Abhängigkeit der Zündverzugszeit von größeren Kohlenwasserstoffen von der Temperatur und dem Druck zeigt Abbildung 2.2. Die leeren Symbole stellen die experimentellen Daten der Zündverzugszeit der kalten Flamme τ_1 dar und die vollen Symbole die der Explosion τ_{ges} . Die Induktionszeit der Explosion zeigt einen S-förmigen Verlauf. Bei niedrigen und hohen Temperaturen besteht eine nahezu lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Zündverzugszeit vom Inversen der Temperatur. Im Übergangsbereich kommt es je nach der Größe des Druckes zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten kurvenförmigen Verlauf. Trotz Temperaturerhöhung kommt es hier zu keiner Verkürzung der Zündverzugszeit, d.h. die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit des Systems muß geringer werden. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit hat folglich in diesem Bereich einen negativen Temperaturkoeffizienten, weshalb das Gebiet auch NTC-Bereich (negative temperature coefficient regime) genannt wird. Die Lage und Amplitude des Übergangsbereiches ist von der Größe und Struktur des Brennstoffes und vom Druck abhängig. Je höher der Druck, desto weniger ausgeprägt ist der NTC-Bereich und desto mehr verschiebt er sich zu höheren Temperaturen. Bis zu einem bestimmten Temperaturbereich tritt Zweistufenzündung auf. Die Zündverzugszeit der kalten Flamme weist eine geringe Abhängigkeit vom Druck auf, d.h. die Prozesse, die zu kalten Flammen führen, sind sehr ähnlich, aber der weitere Reaktionsablauf ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig.

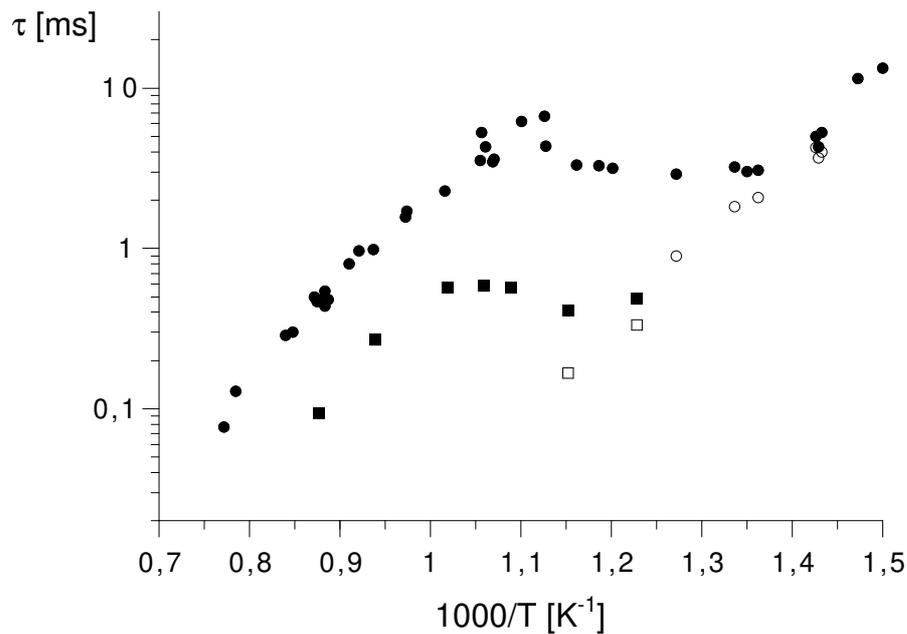


Abbildung 2.2: Zündverzugszeit von stöchiometrischen n-Heptan/Luft-Gemischen bei Variation des Druckes [39]. ○: τ_1 und ●: τ_{ges} bei einem Druck $p = 13,5$ bar, □: τ_1 und ■: τ_{ges} bei einem Druck $p = 42,0$ bar.

2.3.2 Laminare Flammengeschwindigkeit

Neben der Zündverzugszeit ist auch die laminare Flammengeschwindigkeit v_1 , d.h. die Geschwindigkeit, mit der sich ein brennbares Gas laminar und senkrecht gegen eine ebene ruhende Flammenfront ausbreitet, eine charakteristische Größe des Brennstoff/Oxidationsmittel-Gemisches. Die Flammengeschwindigkeit ist eine Funktion der Art des Gases, seiner Zusammensetzung, des Druckes und der Temperatur. Den typischen parabelförmigen Verlauf der Flammengeschwindigkeit von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen in Abhängigkeit von dem Äquivalenzverhältnis zeigt Abbildung 2.3. Die maximalen Flammengeschwindigkeiten von Kohlenwasserstoff/Luft-Mischungen liegen bei 40-80 cm/s (nur bei C_2H_2 sind sie wesentlich höher), wobei die Maxima im leicht brennstoffreichen Bereich liegen.

2.3.3 Adiabate Flammentemperatur und Zündgrenzen

Weitere Merkmale der Oxidation von Kohlenwasserstoffen sind die adiabate Flammentemperatur und die Zündgrenzen. Die adiabate Flammentemperatur ist die maximale Temperatur, die sich bei der Verbrennung unter konstantem Druck und unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten einstellt. Sie wird durch die thermodynamischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe und Endprodukte bestimmt. In einem Übersichtsartikel von *Troe und Wagner* [177] sind die Flammentemperaturen für verschiedene Brennstoffe bei Variation des Sauerstoff-Inertgas-Verhältnisses, der Temperatur und des Druckes angegeben. Für Kohlenwasserstoff/Luft-Gemische liegen die adiabaten Flammentemperaturen bei Normaldruck (1 bar) zwischen 1800 und 2400 K.

Unter Zündgrenzen versteht man die untere und obere Grenze der Zusammensetzung eines zündbaren Gasgemisches, bei denen sich eine einmal erzeugte Flamme von selbst im Gemisch ausbreitet und nicht verlöscht [122]. Diese Größen sind insbesondere in der

Sicherheitstechnik von Bedeutung.

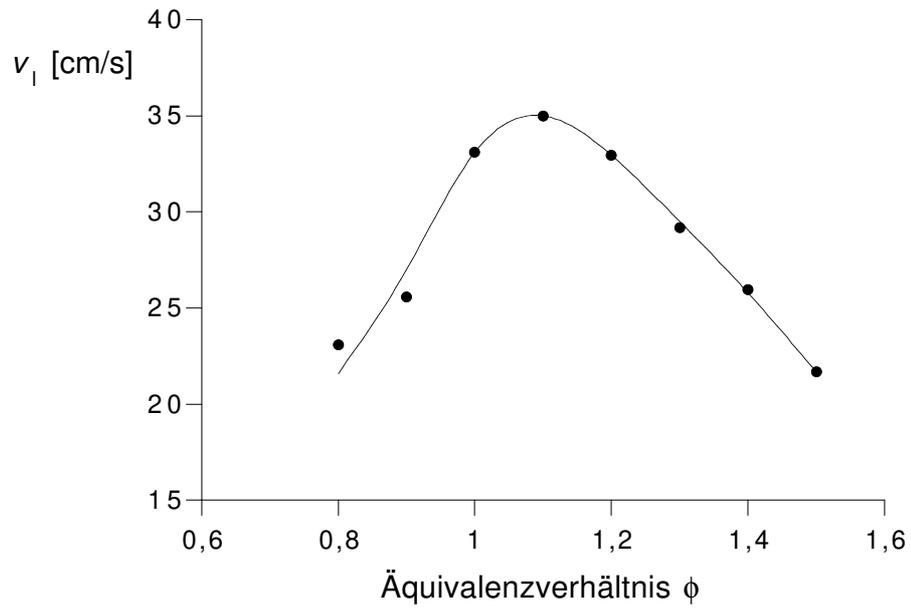
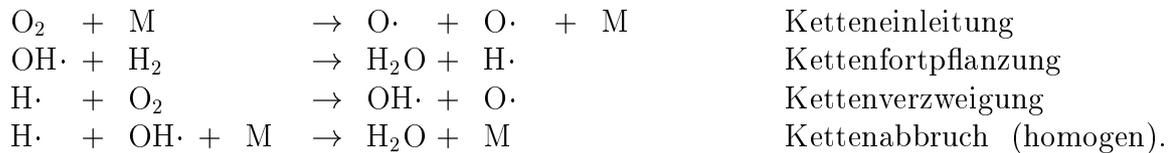


Abbildung 2.3: Flammgeschwindigkeit v_f in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis von Isooctan/Luft-Mischungen bei $p = 1$ bar und $T_u = 298$ K. •: experimentelle Werte [127].

3 Erstellung von Reaktionsmechanismen

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen kann durch eine Vielzahl von elementaren Reaktionsschritten beschrieben werden, denen ein Radikalkettenprozeß [161] zugrunde liegt. Hierbei treten Startreaktionen, Kettenfortpflanzungsreaktionen, Kettenverzweigungsreaktionen und Kettenabbruchreaktionen auf [198]; Beispiele:



Der Aufbau des Mechanismus aus Elementarreaktionen hat den Vorteil, daß die Reaktionsordnung der einzelnen Reaktionen unabhängig von der Zeit und von den jeweiligen Versuchsbedingungen ist [6, 198]. Die Reaktionsordnung ist gleich der Reaktionsmolekularität. Das Geschwindigkeitsgesetz einer Elementarreaktion ist somit unabhängig von dem betrachteten System. Auch die Extrapolation auf Bereiche, in denen keine Messungen vorliegen, ist wesentlich einfacher als bei zusammengesetzten Reaktionen (Bruttoreaktionen), da eine Interpretation aus reaktionskinetischer Sicht möglich ist. Der Nachteil ist, daß zu jeder Elementarreaktion die dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bekannt sein müssen (siehe Unterkapitel 4.1.3).

Reaktionsmechanismen für größere aliphatische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische, die zur Beschreibung der motorischen Verbrennung eingesetzt werden oder als Modellkraftstoffe zu deren numerischer Berechnung herangezogen werden, sind aufgrund der zu unterscheidenden Isomerenstrukturen sehr umfangreich. Ein Niedertemperaturmechanismus für n-Heptan umfaßt z.B. ca. 200 Spezies, die in ca. 1200 Reaktionen miteinander reagieren. Die manuelle Erstellung solcher großen Mechanismen ist sehr mühsam und zeitaufwendig. Eine Analyse der beteiligten Reaktionen zeigt aber, daß sich diese in Klassen einteilen lassen [35, 37]. Die Pyrolyse von Alkanen läßt sich z.B. durch die in Tabelle 3.1 angegebenen Reaktionstypen beschreiben [37].

Tabelle 3.1: Reaktionstypen zur Beschreibung der Alkanpyrolyse [37], wobei M = beliebiges Molekül, U = ungesättigte Moleküle, R = Radikal, A = Atom und die Indizes ', '' verschiedene Spezies kennzeichnen.

Reaktionstyp	Beispiel
Molekularer Zerfall	$\text{M} \rightarrow \text{R} + \text{R}'$
Radikalischer Zerfall	$\text{R} \rightarrow \text{R}' + \text{U}$
Abstraktion	$\text{M} + \text{R} \rightarrow \text{R}' + \text{M}'$
Addition	$\text{R} + \text{U} \rightarrow \text{R}'$
Isomerisierung	$\text{R} \rightarrow \text{R}'$
Rekombination	$\text{R} + \text{R}' \rightarrow \text{M}$
Disproportionierung	$\text{R} + \text{R}' \rightarrow \text{M} + \text{U}$
Molekulare Elimination	$\text{M} \rightarrow \text{M}' + \text{U}$
Alkenkonversion	$\text{U} + \text{A} \rightarrow \text{R} + \text{U}'$
Radikalkonversion	$\text{R} + \text{A} \rightarrow \text{R}' + \text{R}''$

Aus diesem Grund wurden mehrere Programme entwickelt, die Reaktionsmechanismen

für unterschiedliche Anwendungen erzeugen. Während die einen Elementarreaktionen erstellen [37, 41, 207, 186], wurden die anderen für spezielle technische Anwendungen entwickelt, wie SPYRO [75]. SPYRO wurde zur Simulation der Pyrolyse von komplexen Kohlenwasserstoffgemischen entwickelt und basiert auf einem Mechanismus von 2000 Elementarreaktionen, die auf 500 Pseudoreaktionen reduziert werden. Die erzielten Ergebnisse dieser Modellierung sind für spezielle Fälle sehr gut, aber der Bezug zu individuellen Elementarreaktionen geht verloren. Im Hinblick auf ein besseres Verständnis der physikalischen und chemischen Aspekte der Oxidation, wie z.B. beim Motorklopfen und der Schadstoffbildung, ist der Aufbau des Mechanismus aus Elementarreaktionen demjenigen aus Pseudoreaktionen vorzuziehen. Ein Problem bei dieser Vorgehensweise ist die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die einzelnen Reaktionen. Es ist heutzutage nicht möglich, für beliebige Reaktionen die Parameter z.B. durch *ab-initio*- oder RRKM-Rechnungen zu bestimmen. Das heißt, es gibt kein allgemeingültiges Berechnungsmodell zur Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten. Für einige Reaktionen – vor allem für kleinere Kohlenwasserstoffe ($C \leq 4$) – können die Parameter aus experimentellen kinetischen Studien [13, 14, 120] ermittelt werden; für die anderen werden sie durch die Anwendung der Gruppenadditivität [18] oder ähnlicher Techniken abgeleitet. Hierbei ist festzustellen, daß die Arrheniusparameter von Reaktionen höherer Kohlenwasserstoffe ($C > 4$) hauptsächlich von der Art der zu spaltenden oder zu bildenden Bindung und deren Übergangskomplexen abhängen und weniger von der Kettenlänge. Zum Beispiel kann für die H-Atomabspaltung von Alkanen die Produktverteilung der entstehenden Alkylradikale durch die Art der zu spaltenden C–H-Bindung und der Anzahl der im Molekül vorhandenen äquivalenten C–H-Bindungen beschrieben werden. Diese Abhängigkeiten können gut in ein Programm implementiert werden. Es liegt daher nahe, die Erstellung von Reaktionsmechanismen von langkettigen Kohlenwasserstoffen im Bereich der C_5 - C_n Spezies einem Computerprogramm zu überlassen, das die verschiedenen Reaktionsklassen in Form von Regeln mit den entsprechenden Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskoeffizienten enthält. Zusammen mit einem Grundmechanismus, der die C_1 - bis C_4 -Oxidation beschreibt, bildet dieser dann einen vollständigen Oxidationsmechanismus. 1990 wurde durch Zusammenarbeit des Konrad-Zuse-Zentrums und der Arbeitsgruppe Warnatz ein solches Programm (MOLEC) entwickelt [36]. Ein Vergleich, der von *Chevalier et al.* [36] zwischen einem handgeschriebenen Niedertemperaturmechanismus und einem automatisch generierten n-Heptan-Mechanismus durchgeführt wurde, zeigt, daß ein automatisch erzeugter Mechanismus die experimentellen Werte der Zündverzugszeit genauso gut reproduzieren kann wie der von Hand aufgestellte Mechanismus [34]. Gleiches wurde auch von *Chinnick et al.* bei einem Vergleich der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen [37] festgestellt.

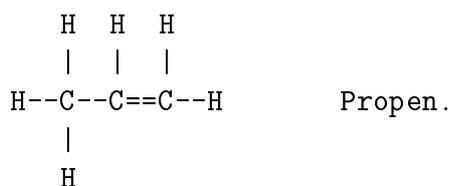
Ausgehend von den bereits existierenden Regeln [34] wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Reaktionswege in das Programm eingebaut und Geschwindigkeitskoeffizienten aktualisiert bzw. in ihrer Zuordnung verfeinert. Dies ermöglicht die Erstellung von Reaktionsmechanismen für die verschiedenen Glieder der geradlinigen und verzweigten Kohlenwasserstoffe, wie z.B. n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Decan, n-Dodecan, Isooctan und ein Gemisch aus Isooctan und n-Heptan. In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst die Struktur des Programms und die verwendeten Algorithmen erläutert. Hiernach erfolgt eine allgemeine Beschreibung des Reaktionsmechanismus für Kohlenwasserstoffe mit anschließender konkreter Darlegung der implementierten Regeln für die Bildung der C_5 - C_n -Reaktionen und der Reaktionspfade des C_4 -Basismechanismus. Die Ergebnisse der Validierung der erzeugten Mechanismen enthalten die Kapitel 5 und 6.

3.1 Struktur des LISP-Programms (MOLEC)

Zur Erstellung des Programms wurden Elemente der Künstlichen Intelligenz und der Computeralgebra verwendet. Das Programm ist in LISP (Portable Standard Lisp) [123] geschrieben, da diese Programmiersprache die besten Möglichkeiten bot, die Darstellung der Moleküle, die Entwicklung von Regelalgorithmen und die Ein- und Ausgabe von chemischen und numerischen Daten zu verwirklichen. Eine besondere Bedeutung bei der Erstellung von Reaktionsmechanismen hat die Verarbeitung chemischer Strukturen: Einlesen, Überprüfung von Eigenschaften einer Verbindung, Erzeugen von Produkten und die Ausgabe. Für diese Aufgaben werden in den nächsten Abschnitten die verwendeten Algorithmen beschrieben und danach der gesamte Programmablauf.

3.1.1 Einlesen von chemischen Strukturen

Das Einlesen der chemischen Struktur eines Stoffes erfolgt üblicherweise in einer 2-dimensionalen graphischen Darstellung. Die Atome werden durch ihre Symbole gekennzeichnet und die Einfachbindung durch waagerechte (-) oder senkrechte Striche (|) und Doppelbindungen durch Gleichheitszeichen (=) oder Doppelpunkte (:); z.B.



Zur Vereinfachung der Eingabe kann auf die Angabe der H-Atome verzichtet werden:



Entsprechend der Valenz der Atome werden fehlende Bindungen mit H-Atomen gesättigt. Diese Angabe der Strukturformel einer Spezies ist in der Chemie üblich und sehr leicht zu lesen, aber nicht unbedingt für die weitere Bearbeitung im Programm geeignet. Die hierfür verwendete Darstellung muß eine eindeutige Identifikation einer Verbindung ermöglichen und eine schnelle und einfache Bildung von Produkten nach gegebenen Vorschriften erlauben. Die Darstellung, die als „canonically sorted tree“ bezeichnet [35] wird, erfüllt diese Anforderungen. Sie ist ein Baumdiagramm, das unter Berücksichtigung bestimmter Kriterien aufgestellt wird. Ein Atom der Verbindung wird als zentrales Element gewählt und ist der Beginn des Baumes. Je nach der Anzahl seiner Valenzen n hat dieses Atom n Bindungen zu Atomen, die die nächste Ebene bilden. Diese Atome haben wiederum $n-1$ Bindungen zu anderen Atomen usw. (siehe Abb. 3.1). Die hierdurch aufgebaute Baumstruktur kann sich für ein und dasselbe Molekül durch die Wahl des zentralen Elementes und der Anordnung der Verzweigungen unterscheiden.

Um eine eindeutige Darstellung zu erhalten, werden Vorschriften aufgestellt, die als Auswahlkriterien das Atomgewicht, die Valenz und den Bindungstyp berücksichtigen. Die Regeln zur Erstellung einer eindeutigen Struktur für beliebige Verbindungen sind:

- Ein Atom der Verbindung ist der Ausgangspunkt für den Molekülbaum, und alle Verzweigungsäste gehen von dort aus. Dieses Atom wird zentrales Element genannt.
- Als zentrales Element wird immer das schwerste Atom gewählt. Existiert mehr als ein Atom mit dieser Eigenschaft, fällt die Wahl auf das Atom, dessen Baumstruktur

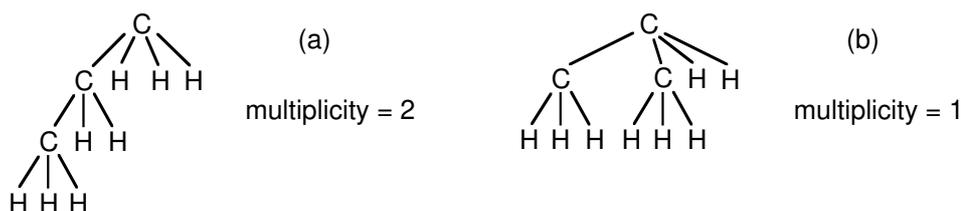


Abbildung 3.1: Baumstrukturen des Propan. Die Wahl eines außenstehenden C-Atoms als zentrales Element liefert jeweils die Baumstruktur (a) (multiplicity=2), die des mittleren C-Atoms die Struktur (b) (multiplicity=1).

die meisten Ebenen bildet.

- Atome werden durch ihre Symbole repräsentiert, z.B. C,H,O,N. Eine Radikalposition in einer Verbindung wird durch das Atom mit dem Symbol @, der Valenz 1 und dem Atomgewicht 0 gekennzeichnet. Das schwerste Atom a hat die höchste Priorität.

$$a_1 > a_2, \text{ wenn } M(a_1) > M(a_2) \quad (3.1)$$

- Die Verbindung l von einem Atom zu einem Substituenten wird durch den Bindungstyp n (Einfachbindung = 1, Doppelbindung = 2) und den Substituenten ST charakterisiert ($l=(n,ST)$). Die Einfachbindung hat eine höhere Stellung als eine Doppelbindung; sind zwei Bindungen n gleich, gibt der größere Substituent die Entscheidung.

$$l_1 > l_2, \text{ wenn } n_1 > n_2 \text{ oder} \quad (3.2)$$

$$n_1 = n_2 \text{ und } ST_1 > ST_2$$

- Substituenten ST sind durch das Atom a , mit dem sie in der Baumstruktur über ihnen verbunden sind, und durch $w-1$ Variable der anderen Valenzen gekennzeichnet. Für die Sortierung wird definiert:

$$ST_1 < ST_2, \text{ wenn } a_1 < a_2 \text{ oder} \quad (3.3)$$

$$a_1 = a_2 \text{ und erste } l(ST_1) < l(ST_2) \text{ oder}$$

$$a_1 = a_2 \text{ und erste } l(ST_1) = l(ST_2) \text{ und}$$

$$\text{zweite } l(ST_1) < l(ST_2) \text{ usw.}$$

- Für zyklische Moleküle wird die Ringbindung durch das Symbol l gekennzeichnet. Die Wahl des zentralen Elementes erfolgt so, daß die zyklische Bindung möglichst weit weg ist.

Die Sortierung wird „lexicographical“ genannt, da die algebraischen Terme der Gleichungen (3.1), (3.2), (3.3) die folgenden Eigenschaften erfüllen:

- Sie basieren auf einem elementaren Vergleich (Im Lexikon ist dies die alphabetische Sortierung der Buchstaben, hier das Atomgewicht, die Valenz und die Bindungsart).
- Sie gehen von links nach rechts vor.
- Der erste strukturelle Unterschied gibt die endgültige Entscheidung.

Das Programm ist durch diesen Algorithmus in der Lage, Strukturisomere zu identifizieren. Die Darstellung der Radikalposition durch ein Atom @ hat den Vorteil, daß alle Verbindungen als gesättigt behandelt werden können. Das erlaubt die Anwendung desselben Algorithmus für alle Spezies. Außerdem ist die Identifikation radikalischer Verbindungen hierdurch sehr leicht. Formal könnte auch anhand der Valenzen eines Atoms festgestellt werden, ob die Struktur fehlerhaft ist. Zur Erleichterung der Eingabe von Verbindungen werden jedoch fehlende Bindungen durch H-Atome aufgefüllt (siehe oben).

3.1.2 Überprüfung von Eigenschaften einer Verbindung

Zur gezielten Erstellung von Elementarreaktionen ist die Definition von Eigenschaften von Verbindungen und deren Überprüfung entscheidend. Im Programm können drei Arten zur Identifizierung von Verbindungen genutzt werden:

- Die Charakterisierung der Art und Anzahl der Atome in der Verbindung (z.B., ein Alkan enthält nur H- und C-Atome).
- Die Identifizierung von speziellen Bindungen wie funktionellen Gruppen (z.B., die Spezies hat mindestens eine OOH-Gruppe als Substituent).
- Die Festlegung einer speziellen Bindungsstruktur (z.B., das Molekül hat an zwei benachbarten C-Atomen jeweils eine Radikalposition).

Während die ersten beiden Möglichkeiten eine direkte Testfunktion für die Spezies darstellen, (`alkane? m`) bzw. (`has_branch_00H m`), wobei `alkane` und `has_branch_00H` definiert sind durch

```
(de alkane?(m)(setequal (collectatoms m) '(C H 1))) und
(de has_branch_00H (x) (has_branch x '(0 (1 0 (1 H))))),
```

erfordert die Abfrage der dritten einen komplexen Algorithmus. Die spezielle Bindungsstruktur wird in Form eines Musters in eine 2-dimensionale Graphik codiert, wobei Bindungen mit beliebigen Substituenten durch die Variablen `&1`, `&2`, usw. gekennzeichnet werden. Für das oben erwähnte Beispiel ergibt sich das Muster

```

  @  &2
  |  |
&1--C--C--&3 .
  |  |
  &4 @

```

Der Vergleich einer Spezies `m` mit dem Muster erfolgt über eine Mustererkennung. Das heißt, im ersten Schritt werden für die Spezies `m` alle Baumstrukturen ermittelt, die das gleiche zentrale Element wie das Muster haben. Ergibt sich für unterschiedliche zentrale Elemente die gleiche Baumstruktur wie im Falle des Propan (Abb. 3.1), wird dies durch einen Eintrag in der Variablen `multiplicity` vermerkt. Dies ist insbesondere für die spätere Berechnung von Geschwindigkeitskoeffizienten, z.B. der H-Abstraktion, wichtig. Strukturen, die nicht mit dem Muster übereinstimmen, werden verworfen; im anderen Fall wird den Variablen der entsprechende Wert zugewiesen. Diese Vorgehensweise spielt eine zentrale Rolle bei der Erzeugung von Elementarreaktionen, da hierdurch präzise angegeben werden kann, welche Spezies wie miteinander reagieren (siehe nächster Abschnitt).

3.1.3 Erstellen von Elementarreaktionen

Im Programm wird davon ausgegangen, daß die verschiedenen Reaktionstypen höchstens zwei Edukte und zwei Produkte besitzen. Die stöchiometrischen Koeffizienten sind immer gleich Eins, so daß die allgemeine Formulierung der Elementargleichungen lautet:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten k werden durch die drei Arrheniusparameter A , n und E_a angegeben, die über die Beziehung $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/(RT))$ verknüpft sind (siehe Unterkapitel 4.1.3). Die Angabe, welche Spezies miteinander wie reagieren, wird in Regeln formuliert. Prinzipiell wäre die Formulierung, daß jede Spezies mit jeder reagiert, denkbar. Dieses Vorgehen würde aber zu sehr großen Mechanismen führen, bei denen die meisten Reaktionen aus chemischer Sicht nicht sinnvoll wären oder ihre Geschwindigkeitskoeffizienten unbekannt sind. Diese Reaktionen könnten zwar durch verschiedene Kriterien [172] eliminiert werden; es ist aber wesentlich effizienter, wenn diese Reaktionen erst gar nicht erzeugt werden. Aus diesem Grund enthalten die Regeln sowohl Abfragen über die Eigenschaften der Edukte als auch der Produkte, um gezielt nur die gewünschten Elementarreaktionen zu erstellen. Dieser Algorithmus ist wesentlich zeitsparender als der erste, da schon zu einem frühen Zeitpunkt unwichtige Reaktionen ausgeschlossen werden. Es erfordert aber eine sorgfältige Wahl der Regeln, um keine wichtigen Elementarreaktionen zu vergessen. Das allgemein in diesem Programm verwendete Konzept zur Implementierung der Regeln wird anhand der H-Abstraktion von einem sekundären C-Atom erläutert:

```
(mrule secondary_h_abstraction (m)
  (when (alkane? m)
    (prog (p1 p2)
      (remark " Kommentar ")
      (mpmatch all m
        "      H      "
        "      |      "
        " &1--C--&2 "
        "      |      "
        "      H      "
        (test (not (H? &1)) (not (H? &2)))
        (setq p1 (mpgen          % alkyl
          "      @      "
          "      |      "
          " &1--C--&2 "
          "      |      "
          "      H      " ))
        (setq p2 (mpgen          % H-Atom
          " @--H      " ))
        (reaction (list m) (list p1 p2) (list 1.0e+11 0 315.0) )))).
```

Der Name der Regel ist `secondary_h_abstraction` und `m` steht für eine beliebige Spezies. Der erste Teil der Regel dient hauptsächlich der Auswahl der Edukte. Die Abfrage `when (alkane? m)` hat zur Folge, daß die weitere Bearbeitung nur für Alkane erfolgt. Die Funktion `alkane?` ist extra definiert und gehört zu den oben erwähnten Testfunktionen. Die Zeile `prog (p1 p2)` legt fest, daß zwei Produkte erzeugt werden. Der Befehl

(`remark " ..."`) dient zur Eingabe von Kommentaren, die später in der Ausgabe des Mechanismus oberhalb der Reaktionen ausgegeben werden, die für die jeweilige Spezies von dieser Regel erzeugt wurden. `mpmatch all m` öffnet die Kontrollsequenz. Mit Hilfe der Mustererkennung wird, wie oben beschrieben, eine Struktur m_i der Spezies m gesucht, die mit dem Muster übereinstimmt. Für eine gefundene Struktur wird anschließend mittels der Testfunktion (`not (H? &1)`) usw. überprüft, ob es sich tatsächlich um ein sekundäres C-Atom handelt. Bei positivem Testverlauf ist das Edukt nun festgelegt und die Variablen `&1` und `&2` sind bekannt. Die Produktbildung erfolgt nach den angegebenen Strukturen (`setq p1 (mpgen usw.)`) und (`setq p2 (mpgen usw.)`). Die Reaktion wird nun in die Liste der erzeugten Reaktionen aufgenommen: (`reaction (list m) (list p1 p2) (list 1.0e+11 0 315.0)`). Hierbei gibt der erste Term die Edukte, der zweite die Produkte und der letzte die Arrheniusparameter an. Diese Prozedur – ab der Öffnung der Kontrollsequenz – wird für alle möglichen Strukturen m_i der Spezies m wiederholt. Zur Einschränkung der Anzahl der produzierten Reaktionen kann der Befehl `mpmatch all` durch `mpmatch once` ersetzt werden. Die Suche nach möglichen Elementarreaktionen wird hierdurch nach der ersten Reaktion abgebrochen.

Zusätzlich zu den Regeln, die eine Elementarreaktion bilden, gibt es sogenannte Hintergrundregeln, die die erzeugten Spezies einer Elementarreaktion nachbearbeiten. Zum Beispiel werden zwei Radikalpositionen benachbarter C-Atome in eine Doppelbindung umgewandelt. Analog hierzu wird eine Doppelbindung zwischen einem C-Atom und einem O-Atom gebildet, wenn das O-Atom am C-Atom gebunden ist und beide eine Radikalposition besitzen.

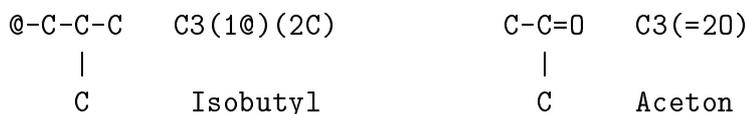
3.1.4 Benennung der Spezies

Die Angabe der Spezies in Form der Baumstruktur ist für die Bearbeitung sehr nützlich, aber für die Auflistung in einem Mechanismus denkbar ungeeignet. Aus diesem Grund wird der Spezies ein Name zugeordnet. Der Algorithmus zur internen Benennung der Spezies orientiert sich an folgenden Kriterien:

- Die Benennung erfolgt anhand der kanonisch sortierten Baumstruktur.
- Die Hauptkette wird nach dem zentralen Atom und der Anzahl seiner Wiederholung benannt.
- Für Seitenketten und Substituenten wird in Klammern die Stellung und das Atomsymbol und die Anzahl seiner Wiederholung angegeben. Die Numerierung der Hauptkette beginnt am zentralen Element.
- Radikalpositionen werden wie Substituenten behandelt und durch das Symbol @ gekennzeichnet.
- Bei zyklischen Verbindungen wird der Ringschluß analog wie in der kanonischen Darstellung als zwei Substituenten behandelt. Das kennzeichnende Symbol ist 1a.
- Auf die Darstellung der H-Atome wird verzichtet. Eine Ausnahme bildet das Wasserstoffatom und der molekulare Wasserstoff.

- Eine Doppelbindung wird wie eine Seitenkette aufgefaßt. Vor der Stellung und dem Atomsymbol dient das Gleichheitszeichen (=) zur Charakterisierung der Doppelbindung.

Als Beispiele für diese Nomenklatur werden hier für das Isobutyl und das Aceton die entsprechenden Bezeichnungen angegeben:



Durch die Angabe in dieser Form kann einfach auf die Struktur der Verbindung geschlossen werden, jedoch sind die Namen sehr lang und erscheinen dem außenstehenden Betrachter als kryptisch. Die Lesbarkeit eines Mechanismus wird wesentlich erhöht, wenn die Spezies z.B. durch ihre Summenformel wiedergegeben werden. Für die externe Ausgabe werden deshalb andere Namen vergeben. Die Vergabe von solchen Namen kann durch die Zuordnung eines Namens zu einer 2-dimensionalen Graphik erfolgen:

```
(molname CH2O      " H--C==O      "
      "           |           "
      "           H           ") .
```

Diese Vorgehensweise ist aber sehr zeitaufwendig, da jede einzelne Spezies aufgelistet werden müßte. Eine geschicktere Methode ist durch die interne Benennung gegeben. Durch Variable für die Anzahl der vorkommenden Atome und die Stellung der Substituenten besteht die Möglichkeit, durch ein oder zwei Zeilen die Benennung einer Verbindungsklasse wie unverzweigte Alkane zu formulieren:

```
(setq namepatterns* '(
  ( C          T '(C H 4))
  ( (C &x)     T '(C ,&x H ,(plus (times 2 &x) 2))) )) .
```

Ist für eine Spezies weder die Benennung in 2-dimensionaler Form noch über die interne Zuordnung angegeben, wird ihr das Symbol Z, gefolgt von der Anzahl der unbekanntes Spezies, zugeordnet, d.h. die erste unbekanntes Verbindung heißt Z1, die zweite Z2 usw. Am Kopf des Mechanismus wird in tabellarischer Form die interne Darstellung für die jeweiligen unbekanntes Spezies aufgelistet.

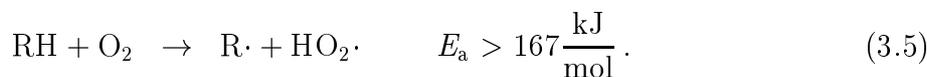
3.1.5 Schematischer Programmaufbau und -ablauf

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Beschreibung der einzelnen Elemente des Programms – Eingabe von Spezies, Definition und Überprüfung von Eigenschaften der Spezies, Bildung von Elementarreaktionen und Benennung der Spezies – erfolgte, soll hier kurz auf den Programmfluß eingegangen werden. Für eine detaillierte Beschreibung des Programms und der Bedienung wird jedoch auf die Programmdokumentation verwiesen [139]. Ziel des Programms ist es einen Mechanismus für die Oxidation eines Brennstoffes zu erstellen. Die Eingabe der Brennstoffstruktur wird in Form einer 2-dimensionalen Graphik mitgeteilt: (setq Testbenzin (mpmol " ... ")). Des weiteren werden die reaktiven Radikale des Knallgas- und C₁-C₄-Systems eingegeben: (setq initial_radicals (list H 0 OH O2 H02 CH3)), da die Erstellung des Mechanismus nur für C₅-C_n-Systeme erfolgt, aber Reaktionen mit diesen reaktiven Radikalen von entscheidender Bedeutung für den Brennstoffabbau sind (Unterkapitel 3.2.1). Nun wird der Reihe nach geprüft, welche Regeln für den Brennstoff zutreffen und die entspre-

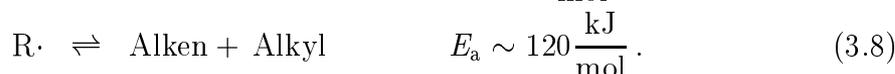
chenden Elementarreaktionen gebildet. Die entstandenen Produkte sind neue Spezies, für die nacheinander Elementarreaktionen nach den Regeln erstellt werden. Dieses Verfahren wiederholt sich, bis alle gebildeten Spezies abgearbeitet wurden oder alle vom Benutzer gewählten Spezies. Die Angabe der Speziesliste erfolgt über die Anzahl der C-Atome und wurde in dieser Arbeit auf fünf gesetzt, um ein Reaktionssystem der C_5 - C_n -Spezies zu erhalten. Einzelne Regeln können beim Erzeugen von Mechanismen für verschiedene Brennstoffe oder Bedingungen ein- oder ausgeschaltet werden, ohne das Programm neu übersetzen zu müssen. Diese Funktion wird z.B. beim Erstellen von Hochtemperaturmechanismen genutzt.

3.2 Reaktionen der Kohlenwasserstoffe

Ein Mechanismus sollte sowohl in der Lage sein, die verschiedenen Phänomene der Oxidation von großen aliphatischen Kohlenwasserstoffen als auch die unterschiedliche Produktverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben zu können. Bei hohen Temperaturen treten hauptsächlich Alkylradikale, Alkene und C_1 - und C_2 -Spezies auf; bei niedrigen Temperaturen Aldehyde, Ketone, Olefine, Peroxide und O-heterocyclische Komponenten. Erklärt wird diese Tatsache durch einen Wechsel in der Reaktionskinetik. In Abhängigkeit von der Temperatur gibt es verschiedene Reaktionspfade, die zur Erhöhung der Radikalkonzentration führen. Man ist sich heute einig, daß die Reaktionen der Alkylradikale, insbesondere die Reaktionen mit Sauerstoff, hierbei eine entscheidende Rolle spielen [34, 109, 198]. Gebildet werden die Alkylradikale durch die Initialreaktion des Brennstoffmoleküls mit Sauerstoff:

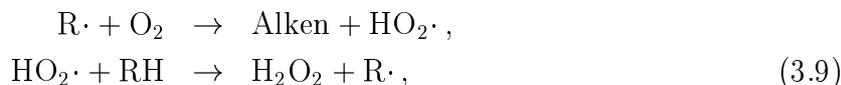


Diese Reaktion ist bei niedrigen Temperaturen aufgrund der hohen Aktivierungsenergie sehr langsam, so daß die entstehende Radikalkonzentration sehr gering ist. Der Abbau der Alkylradikale erfolgt je nach Temperatur bevorzugt durch eine der drei konkurrierenden Reaktionen



Bei niedrigen Temperaturen (500-800 K), d.h. im Bereich der kalten Flammen, werden bevorzugt Peroxyalkylradikale gebildet. Diese Reaktion (3.6) ist reversibel und hat eine geringe Aktivierungsenergie. Bei Erhöhung der Temperatur (~ 800 K) verschiebt sich das Gleichgewicht, und die Peroxyalkylradikale $RO_2\cdot$ zerfallen. Der nachfolgenden Reaktionssequenz der Peroxyalkylradikale, die zur Kettenverzweigung führt (siehe weiter unten), wird die Grundlage entzogen. Dieser Effekt wird als „degenerierte“ Verzweigung bezeichnet. Die anderen beiden Reaktionswege des Alkylradikals (3.7) und (3.8) sind aufgrund der großen Aktivierungsenergie in dem betrachteten Temperaturbereich der kalten Flammen (500-800 K) zu langsam. Erst oberhalb von ca. 850 K werden die Reaktion (3.7) und ihre anschließende Kettenverzweigungsreaktion (3.10) ausreichend schnell, um

die Radikalkonzentration effektiv zu erhöhen und die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit zu beschleunigen:



Die Abnahme der Peroxyalkylradikalkonzentration und der späte Start der eben erwähnten Reaktionssequenz ist vermutlich der Hauptgrund für den negativen Temperaturkoeffizienten der Gesamtbildungsgeschwindigkeit.

Bei Temperaturen über 1100 K gewinnt der Reaktionskanal des thermischen Zerfalls der Alkylradikale (3.8) zunehmend an Bedeutung. Die Alkylradikale des Brennstoffs und die gebildeten Alkylradikale zerfallen schnell durch Spaltung der Bindung in β -Stellung zur Radikalposition, bis die relativ stabilen Methyl- und Ethylradikale entstehen. Die Oxidation der Methyl- und Ethylradikale stellt hier den langsamen Schritt des Oxidationsprozesses dar und ist demzufolge geschwindigkeitsbestimmend. Über 1200 K ist der dominierende kettenverzweigende Schritt die Reaktion



Im Bereich der kalten Flammen gibt es im wesentlichen zwei Reaktionssequenzen, die zur Beschleunigung der Reaktion beitragen. Die eine Verzweigungsquelle ist die Reaktion der Peroxyalkylradikale mit dem Brennstoffmolekül zu Alkylhydroperoxiden ROOH und anschließender homolytischer Spaltung der peroxidischen Bindung,



Die andere Verzweigungsquelle ist die intramolekulare Isomerisierung der Peroxyalkylradikale $\text{RO}_2\cdot$, gefolgt von einer erneuten Addition von Sauerstoff:



Die Reaktionssequenz der externen H-Atomabspaltung (3.12) ist sehr viel langsamer als die intramolekulare H-Umlagerung (3.14), so daß diese den wichtigeren Reaktionspfad des Oxidationsprozesses in kalten Flammen darstellt. Auch die detektierten Zwischenprodukte wie Dihydroperoxide $\text{HOOQ}'\text{OOH}\cdot$ [154], Aldehyde, Ketone [86] und O-Heterocyclen QO [86, 47] lassen sich so erklären:



Die Reaktionswege und Produkte der Alkylradikale und Alkylperoxide sind mittlerweile durch experimentelle Studien in Strömungsreaktoren oder Stoßwellenrohren relativ gut bekannt, aber die Abbaureaktionen der O-Heterocyclen, der Dihydroperoxide [109] und

der Alkenylradikale sind noch nicht genau erforscht. Hier kann nur auf Grund der gemessenen Produktverteilung der stabileren Spezies, wie der Alkylradikale, Ketone, Aldehyde, etc., auf mögliche Reaktionswege geschlossen werden. Eine ausführlichere Beschreibung der einzelnen Reaktionen des Mechanismus für die Hoch- und Niedertemperaturoxidation und ihrer dazugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten erfolgt in den anschließenden Unterkapiteln 3.2.1 und 3.2.2.

3.2.1 Implementierte Reaktionsregeln der Hochtemperatur-Oxidation

Die Verbrennung von langkettigen Kohlenwasserstoffen kann durch ein relativ einfaches Schema beschrieben werden (Abb. 3.2). Der Abbau des Brennstoffes erfolgt hauptsächlich über die H-Abstraktion durch reaktive Radikale. Aus den entstandenen Alkylradikalen werden durch β -Spaltung schnell kleinere Alkene und Alkylradikale gebildet, bis die relativ stabilen Methyl- und Ethylradikale entstehen. Eine detailliertere Auflistung der Elementarreaktionen der C_5 - C_n -Spezies und ihrer Geschwindigkeitskoeffizienten enthalten die anschließenden Paragraphen. Zusammen mit einem detaillierten C_4 -Mechanismus [34, 97] kann dieser Satz von Elementarreaktionen zur Beschreibung der Verbrennungsvorgänge in Flammen herangezogen werden.

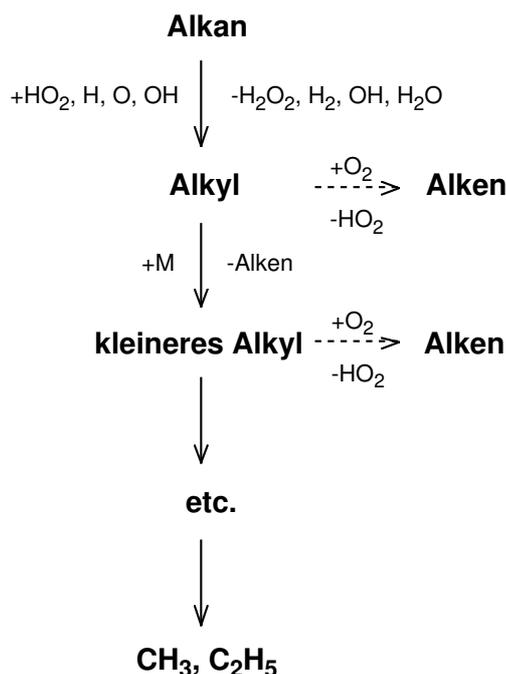
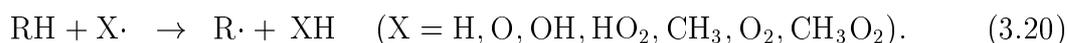


Abbildung 3.2: Schematischer Reaktionsmechanismus für die Hochtemperaturoxidation von langkettigen Kohlenwasserstoffen [198]

Reaktionen der Alkane

Der Abbau der höheren Kohlenwasserstoffe erfolgt überwiegend durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms durch aktive Radikale oder Moleküle. Dies sind überwiegend Spezies des Knallgassystems (H , O , OH und HO_2) und kleinere Alkylradikale (CH_3). Bei niedrigen Temperaturen greifen zusätzlich noch molekularer Sauerstoff und das CH_3O_2 -Radikal an:



Der Angriff der Teilchen ist unselektiv, so daß alle möglichen isomeren Alkylradikale entstehen. Nur die Verteilung der Alkylradikale unterscheidet sich. Sie hängt von der Art der zu spaltenden C–H-Bindung und der Anzahl äquivalenter C–H-Bindungen, d.h. nicht unterscheidbarer Bindungen im Molekül, ab. Die Spaltung einer primären C–H-Bindung erfordert eine höhere Aktivierungsenergie als die einer sekundären und letztere wiederum mehr Energie als die einer tertiären C–H-Bindung. Die Geschwindigkeit der H-Atomabstraktion wird zusätzlich durch die unterschiedliche Reaktivität und Konzentration der angreifenden Teilchen bestimmt; OH-Radikale sind zum Beispiel reaktiver als CH₃-Radikale. Dahingegen ist die Abhängigkeit von der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffmoleküls für langkettige Alkane vernachlässigbar klein. Die Werte für die verschiedenen Reaktionstypen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet und wurden aus experimentellen Untersuchungen, in denen Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Anteilen primärer, sekundärer und tertiärer C–H-Bindungen eingesetzt wurden, ermittelt. Zu bemerken ist, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten der H- und OH-Radikale eine starke Temperaturabhängigkeit besitzen, die durch den Temperaturexponenten ausgedrückt wird.

Tabelle 3.2: Arrheniusparameter A , n , E_a für die H-Abstraktion $\text{RH} + \text{X}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{XH}$, wobei A in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben ist [120, 204, 195].

Radikal	Typ der C–H-Bindung								
	primär			sekundär			tertiär		
	A	n	E_a	A	n	E_a	A	n	E_a
H	$9,4 \cdot 10^6$	2	32,2	$4,5 \cdot 10^6$	2	20,9	$1,3 \cdot 10^{14}$	0	30,6
O	$1,7 \cdot 10^{13}$	0	32,9	$1,4 \cdot 10^{13}$	0	21,8	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	13,7
OH	$1,4 \cdot 10^9$	1,1	7,6	$6,5 \cdot 10^8$	1,3	2,9	$4,0 \cdot 10^{12}$	0	1,9
HO ₂	$1,9 \cdot 10^{12}$	0	81,2	$1,7 \cdot 10^{12}$	0	71,2	$1,0 \cdot 10^{12}$	0	60,3
CH ₃	$2,2 \cdot 10^{11}$	0	48,6	$2,0 \cdot 10^{11}$	0	39,8	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	33,1
CH ₃ O ₂	$4,2 \cdot 10^{12}$	0	85,7	$1,5 \cdot 10^{12}$	0	71,2	$3,0 \cdot 10^{12}$	0	62,8
O ₂	$4,2 \cdot 10^{12}$	0	205,2	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	199,3	$2,0 \cdot 10^{12}$	0	192,6

Neben der Wasserstoffabspaltung spielt vor allem in der Anfangsphase der Oxidation, wenn die Konzentration der angreifenden Radikale für die Wasserstoffabspaltung sehr niedrig ist, der unimolekulare Zerfall der Kohlenwasserstoffe eine Rolle. Im Prinzip ist ein Bindungsbruch durch unimolekularen Zerfall an jeder Stelle des Moleküls möglich, jedoch hat der Bindungsbruch der C–H-Bindung gegenüber dem Aufbrechen einer C–C-Bindung eine wesentlich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten des C-H-Bindungsbruchs werden aus analogen Reaktionen der C₄–C₆-Kohlenwasserstoffe abgeleitet, und es wird unterschieden zwischen welchen Kohlenstoffatomen – primär, sekundär, tertiär oder quartär – der Bindungsbruch erfolgt (Tab. 3.3). Für die Aufspaltung einer C-H-Bindung wurde eine Reaktionsgeschwindigkeit von $1,0 \cdot 10^{15} \exp(-418.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ nach der Literatur [202] gewählt.

Tabelle 3.3: Arrheniusparameter A , n , E_a für den unimolekularen Zerfall der Alkane $RH \rightarrow R\cdot + R'\cdot$ [2, 120] und für die β -Spaltung der Alkylradikale $R \rightarrow \text{Alkyl} + \text{Alken}$ [2, 120], wobei A in s^{-1} und E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Art der C–C-Bindung	unimolekularer Zerfall			β -Spaltung		
	A	n	E_a	A	n	E_a
primär-sekundär	$3,2 \cdot 10^{16}$	0	355,6	$8,0 \cdot 10^{12}$	0	138,2
primär-tertiär	-	-	-	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	108,9
primär-quartär	-	-	-	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	124,7
sekundär-sekundär	$3,2 \cdot 10^{16}$	0	339,2	$2,0 \cdot 10^{13}$	0	119,6
sekundär-tertiär	$2,0 \cdot 10^{16}$	0	326,6	$1,3 \cdot 10^{13}$	0	123,5
sekundär-quartär	$2,0 \cdot 10^{16}$	0	326,6	$1,3 \cdot 10^{13}$	0	123,5

Reaktionen der Alkylradikale

Die Reaktionskanäle der Alkylradikale hängen stark von der Temperatur ab. Bei hohen Temperaturen zerfallen die Alkylradikale schnell zu kleineren Alkylradikalen und Alkenen. Hierbei erfolgt die Bindungsspaltung der C–C-Bindung vorzugsweise in β -Stellung zur Position der Radikalstelle:



Die C–H-Bindung ist wie beim unimolekularen Zerfall der Alkane schwerer zu spalten und kann vernachlässigt werden. Die Geschwindigkeitskoeffizienten hängen von der Art der zu spaltenden C–C-Bindung ab (Tab. 3.3).

Tabelle 3.4: Arrheniusparameter A , n , E_a für die Isomerisierung der Alkylradikale pro äquivalenter C–H-Bindung (A in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [18, 148].

Umlagerung	Typ der C–H-Bindung								
	primär			sekundär			tertiär		
	A	n	E_a	A	n	E_a	A	n	E_a
$1 \rightarrow 4$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	88,3	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	75,7	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	67,4
$1 \rightarrow 5$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	59,0	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	46,4	–	–	–
$1 \rightarrow 6$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	88,3	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	75,7	–	–	–

Während die Alkylradikale durch β -Zerfall abgebaut werden, halten Isomerisationsreaktionen bei hohen Temperaturen ein quasi-Gleichgewicht unter den verschiedenen isomeren Alkylradikalen. Diese intramolekulare Wasserstoffumlagerung findet über einen zyklischen Übergangszustand statt. Die favorisierten Pfade sind Reaktionen über fünf-, sechs- und siebenatomige Ringe [18]. Die Geschwindigkeitskoeffizienten hängen von der Art der zu spaltenden C–H-Bindung, der Anzahl äquivalenter Bindungen und der Größe des Übergangszustand ab (Tab. 3.4). Bei hohen Temperaturen ist der β -Zerfall so schnell, daß

andere Abbaureaktionspfade der Alkylradikale nicht stattfinden. Somit werden die Alkylradikale schnell zu kleineren Alkylradikalen (CH_3 und C_2H_5) abgebaut, deren Oxidation den Verbrennungsprozeß kontrolliert. Bei mittleren Temperaturen ($T \approx 1000$ K) ist zusätzlich noch die Reaktion mit Sauerstoff zu einem Alken und HO_2 für den weiteren Verlauf der Umsetzung entscheidend. Diese Reaktion ist irreversibel und führt zur Bildung der konjugierten Alkene. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden aus analogen Reaktionen der C_5 -Spezies abgeleitet. Bei der Spaltung einer H-C-Bindung eines primären C-Atoms wird $k = 1,0 \cdot 10^{12} \exp(-8,4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ verwendet, für die Spaltung einer H-C-Bindung eines sekundären C-Atoms $k = 2,0 \cdot 10^{12} \exp(-18,8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und für die Spaltung einer H-C-Bindung eines tertiären C-Atoms $k = 4,8 \cdot 10^{11} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [120].

Reaktionen der Alkene

Alkene können analog zu den Alkanen durch thermischen Zerfall oder durch den Angriff eines Radikals des Knallgassystems (H, O, OH, O_2 und HO_2) oder kleiner Alkylradikale (CH_3) mit anschließender Wasserstoffatomabspaltung abgebaut werden. Die thermische Spaltung erfolgt in β -Position zur Doppelbindung. Für die Wahl des Geschwindigkeitskoeffizienten ist die Art der aufzubrechenden C-C-Bindung entscheidend (siehe Tab. 3.5). Die Abhängigkeit der Arrheniusparameter für die H-Atomabspaltung ist an die entsprechenden Reaktionen der C_4 -Verbindungen angelehnt, hierbei wird die Art des angreifenden aktiven Teilchens und die Anzahl der äquivalenten Bindungen berücksichtigt (Tab. 3.6).

Tabelle 3.5: Arrheniusparameter A , n , E_a für den unimolekularen Zerfall der Alkene (A in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [120].

Bindungstyp	A	n	E_a	Bindungstyp	A	n	E_a
primär - sekundär	$2,5 \cdot 10^{16}$	0	299,0	sekundär - sekundär	$2,5 \cdot 10^{16}$	0	299,0
primär - tertiär	$2,5 \cdot 10^{16}$	0	299,0	sekundär - tertiär	$2,5 \cdot 10^{16}$	0	299,0

Tabelle 3.6: Arrheniusparameter A , n , E_a für die H-Abstraktion von Alkenen, wobei A in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben ist [202].

Radikal	A	n	E_a	Radikal	A	n	E_a
H	$5,5 \cdot 10^{13}$	0	16,3	HO_2	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	71,4
O	$1,3 \cdot 10^{13}$	0	18,8	O_2	$4,0 \cdot 10^{12}$	0	167,4
OH	$1,8 \cdot 10^{14}$	0	29,1	CH_3	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	30,6

Aufgrund der Doppelbindung weisen Alkene noch einen weiteren Reaktionstyp auf. O- und OH-Radikale sind infolge der großen Elektronegativität des Sauerstoffs in der Lage, die Doppelbindung anzugreifen. Intermediär entstehen epoxidische Verbindungen, die aber bei hohen Temperaturen instabil sind und deshalb in ein Alkylradikal und eine Carbonylverbindung zerfallen:



Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten wurde die Art des Radikals bzw. Atoms berücksichtigt, das die Doppelbindung angreift. Abgeleitet wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten aus den analogen Reaktionen der C₄-Verbindungen. Für den Angriff eines O-Radikals wurde $k = 6.0 \cdot 10^{12} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ gewählt und für die Reaktion mit OH-Radikalen $k = 6.5 \cdot 10^{12} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Reaktionen der Alkenylradikale

Die gebildeten Alkenyl-Radikale dissoziieren der β -Elimination folgend in ein Olefin und ein kleineres Alkenyl-Radikal oder ein Alkin und ein kleineres Alkyl-Radikal. Die dazugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten wurden aus den analogen Reaktionen der C₄-C₆-Reaktionen abgeschätzt:



$$k = 2,5 \cdot 10^{13} \exp(-125,5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (RT)) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



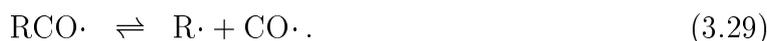
$$k = 1.0 \cdot 10^{13} \exp(-125,5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (RT)) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Reaktionen der Aldehyde und deren Radikale

Die gebildeten Aldehyde werden durch H-Atomabstraktion abgebaut. Die reaktiven Radikale (OH, HO₂, O₂, CH₃O₂) spalten das aldehydische H-Atom ab:



Die Arrheniusparameter wurden aus den entsprechenden Reaktionen des Acetaldehydes abgeleitet (Tab. 3.7). Bei hohen Temperaturen zerfallen die Ketylradikale in Kohlenmonoxid und das entsprechende Alkylradikal:



Für den Zerfall wurden für die Hin- und Rückreaktionen folgende Geschwindigkeiten angenommen: $k_h = 1.58 \cdot 10^{13} \exp(-72 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (RT)) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_r = 1.58 \cdot 10^{11} \exp(-25 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (RT)) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [199].

Tabelle 3.7: Arrheniusparameter A , n , E_a für die H-Abstraktion $\text{RCHO} + \text{X}\cdot \rightarrow \text{RCO}\cdot + \text{XH}$, wobei A in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben ist. [96, 103].

Radikal	A	n	E_a	Radikal	A	n	E_a
OH	$1,75 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0	O ₂	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,5	175,0
HO ₂	$1,00 \cdot 10^{12}$	0,0	42,0	CH ₃ O ₂	$1,00 \cdot 10^{12}$	0,0	42,0

Brennstoffmischungen

Bei Brennstoffmischungen können auch H-Atomabspaltungen durch große Alkylradikale erfolgen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden mangels experimenteller Daten durch Parameter der CH₃-Radikale angenähert (Tab. 3.8).

Tabelle 3.8: Arrheniusparameter A , n , E_a für die H-Abstraktion $\text{RH} + \text{X} \rightarrow \text{R} + \text{XH}$ höherer Alkylradikale, wobei A in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben ist. [120, 195, 204].

Radikal	Typ der C-H-Bindung								
	primär			sekundär			tertiär		
	A	n	E_a	A	n	E_a	A	n	E_a
n-C ₇ H ₁₆	$9,4 \cdot 10^6$	2	32,2	$4,4 \cdot 10^6$	2	20,9	$1,3 \cdot 10^{14}$	0	30,6
i-C ₈ H ₁₈	$1,7 \cdot 10^{13}$	0	32,9	$1,4 \cdot 10^{13}$	0	21,8	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	13,7

3.2.2 Implementierte Reaktionsregeln der Niedertemperatur-Oxidation

Bei niedrigen Temperaturen erlangt ein weiterer Reaktionskanal zum Abbau der Alkylradikale Bedeutung: die Bildung von Peroxyradikalen:



Er stellt den Hauptpfad bei Temperaturen unter 800 K dar. Die weiteren Reaktionswege des RO_2 -Abbaus und der hieraus gebildeten Produkte sind hauptsächlich Isomerisationsreaktionen, Sauerstoffadditionen und OH-Abspaltungen und somit Reaktionen, die die Kettenlänge erhalten (Abb. 3.3). Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind somit wesentlich brennstoffspezifischer als die der Hochtemperatur-Oxidation. Auch die Mechanismen umfassen wesentlich mehr Elementarreaktionen, da die verschiedenen Isomerenstrukturen zur Beschreibung des Oxidationsprozesses berücksichtigt werden müssen. In den nachfolgenden Paragraphen werden die speziell für niedrige und mittlere Temperaturen (500-1000 K) relevanten Verbindungen und ihre Reaktionen vorgestellt. Gemeinsam mit dem Reaktionssystem der Verbrennung bei hohen Temperaturen werden sie zur Berechnung der Zündprozesse in Diesel- und Ottomotoren verwendet.

Reaktionen der Alkylradikale

Bei niedrigen und mittleren Temperaturen sind zwei Reaktionen der Alkylradikale mit Sauerstoff von entscheidender Bedeutung:



Bei niedrigen Temperaturen überwiegt die Bildung der Peroxyalkylradikale, die Vorläufer der Verzweigungsreaktionen des Niedertemperaturmechanismus sind und die entscheidene Schnittstelle zwischen Hoch- und Niedertemperaturmechanismus darstellen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht der reversiblen Reaktion in Richtung der Alkylradikale, und der Produktkanal (3.32) wird wichtiger. Jedoch sind die kettenverzweigenden Reaktionen dieses Kanals bei den Temperaturen noch zu langsam und die Kettenverzweigungsreaktionen des Peroxyradikalzweiges bekommen keinen Nachschub, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Dieser Effekt ist als „degenerierte Verzweigung“ bekannt. Die Temperatur bei der sich das Gleichgewicht von einer auf die andere Seite verlagert, ist bei höheren Alkylradikalen sehr ähnlich und liegt bei etwa 700-800 K. Bei der Zuordnung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die verschiedenen Radikale wird unterschieden, an welches C-Atom die Anlagerung erfolgt. Für

die primären und sekundären Alkylradikale wird für die Bildung der Peroxyalkylradikale ein Wert von $2,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [19] angenommen und für die Rückreaktion $2,0 \cdot 10^{15} \exp(-117,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (RT)) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [137]. Die Parameter der tertiären Radikale orientieren sich an den experimentellen Werten des tert-Butylradikals [165]: $k_{\text{hin}} = 2,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_r = 2,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

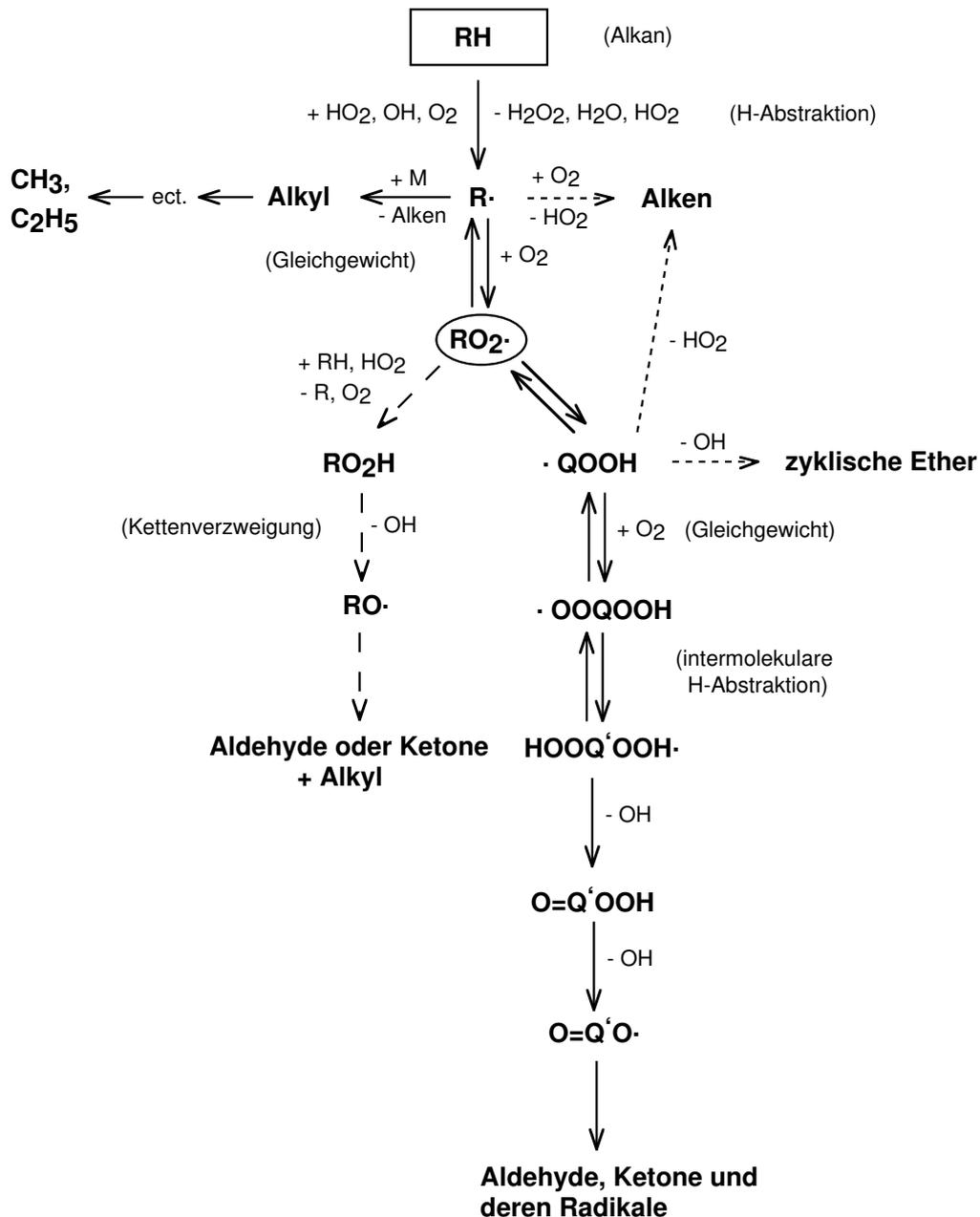
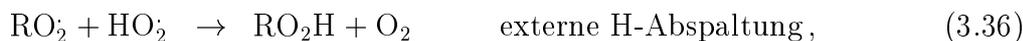


Abbildung 3.3: Schematischer Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von großen aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von 500-800 K. Die Symbole R, Q, Q' stehen für C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n} und C_nH_{2n-1} .

Durch Bildung der konjugierten Alkene entstehen die isomeren Alkene des Brennstoffes. Die Arrheniusparameter für diese Reaktionen werden aus den entsprechenden Reaktionen der C₄-Alkylradikale abgeschätzt (Unterkapitel 3.2.1).

Reaktionen der Alkylperoxyradikale RO_2

In der Literatur [46] werden fünf Reaktionspfade angegeben:



Der Zerfall der Alkylperoxyradikale in das Alkyl und Sauerstoff ist die Rückreaktion der reversiblen Reaktion (3.31) und wird erst bei Temperaturen um 700-800 K interessant. Für höhere Kohlenwasserstoffe stellt die intramolekulare H-Abstraktion (3.34) über einen zyklischen Übergangszustand den wichtigsten Abbaupfad des Alkylperoxyradikals dar. Dieser Reaktion wird eine besondere Bedeutung bei der Erklärung des verschiedenen Zündverhaltens zwischen kleineren und höheren Kohlenwasserstoffen zugeschrieben [60, 45].

Tabelle 3.9: Arrheniusparameter A , n , E_a für die intramolekulare Wasserstoffabstraktion $\text{RO}_2 \rightarrow \text{QOOH}\cdot$ pro äquivalenter C-H-Bindung (A in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [60].

Umlagerung	Typ der C-H-Bindung								
	primär			sekundär			tertiär		
1 → 4	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	85,7	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	71,0	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	56,5
1 → 5	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	61,0	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	46,4	—	—	—
1 → 6	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	62,7	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	50,2	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	37,6
1 → 7	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	100,3	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	85,7	—	—	—

In dieser Arbeit wurden die Übergangszustände (1,4), (1,5), (1,6) und (1,7) berücksichtigt. Kleinere Übergangszustände sind aufgrund der auftretenden Ringspannung ungünstig. Nach dem Vorschlag von *Pollard 1977* [148] wird zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit die Art der zu spaltenden C-H-Bindung und die Größe des Übergangsrings berücksichtigt. Die verwendeten Werte beruhen auf den Empfehlungen von *Baldwin et al. 1982* [9] und *Hughes et al. 1992* [94] (Tab. 3.9). Zur Bestimmung der Rückreaktion wird beachtet, daß die Bindungsenergie der O-H-Bindung eines Hydroperoxides um 33 J/mol schwächer ist als die einer C-H-Bindung (Tab. 3.10).

Einen weiteren Reaktionskanal zum Abbau der Alkylperoxyradikale stellt die externe H-Abspaltung (Reaktionen 3.35 und 3.36) dar. Er hat zwar nur einen geringen Anteil am Alkylperoxyabbau, führt aber zu einer Kettenverzweigung (siehe nächster Paragraph). Bei niedrigen Temperaturen spielen nur Brennstoffmoleküle und HO_2 als H-Donator eine Rolle (Gleichungen 3.35 und 3.36). Kleinere Alkane etc. liegen bei diesen Bedingungen in zu kleinen Konzentrationen vor. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktion mit HO_2 -Radikalen werden aus analogen Reaktionen der C_3 - und C_4 -Spezies abgeleitet (Tab. 3.11). Die Aktivierungsenergien für die Reaktionen mit Alkanen entstammen thermodynamischen Überlegungen [18] und beziehen wiederum die unterschiedliche Reaktivität primärer, sekundärer und tertiärer C-H-Bindungen ein; für den präexponentiellen Faktor

wurde ein Wert von $1.0 \cdot 10^{12} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pro äquivalenter C–H-Bindung angenommen (Tab. 3.11).

Tabelle 3.10: Arrheniusparameter A , n , E_a für die intramolekulare Wasserstoffabstraktion $\text{QOOH}\cdot \rightarrow \text{RO}_2$ pro äquivalenter C–H-Bindung (A in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [60].

Umlagerung	Typ der C–H-Bindung								
	primär			sekundär			tertiär		
	A	n	E_a	A	n	E_a	A	n	E_a
1 → 4	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	52,3	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	52,3	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	43,4
1 → 5	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	27,6	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	27,6	–	–	–
1 → 6	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	29,3	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	31,4	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	30,6
1 → 7	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	66,9	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	67,0	–	–	–

Tabelle 3.11: Arrheniusparameter A , n , E_a für die externe H-Abstraktion $\text{RO}_2 + \text{XH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{X}\cdot$ pro äquivalenter C–H-Bindung (A in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, bzw. E_a kJ mol^{-1}) [16].

Typ der C–H-Bindung	RH			HO_2		
	A	n	E_a	A	n	E_a
primär	$1,0 \cdot 10^{12}$	0	58,6	$1,0 \cdot 10^{12}$	0	58,6
sekundär	$1,0 \cdot 10^{12}$	0	46,1	$1,0 \cdot 10^{12}$	0	46,1
tertiär	$1,0 \cdot 10^{12}$	0	33,5	$1,0 \cdot 10^{12}$	0	33,5

Abbau der Alkylhydroperoxide RO_2H

Die Alkylhydroperoxide zerfallen durch einen Bindungsbruch der O–O-Bindung in Alkoxyradikale ($\text{RO}\cdot$) und OH-Radikale:



Diese Reaktion ist ein kettenverzweigender Schritt, der unter anderem zur Erhöhung der reaktiven Radikale im System führt und somit die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die Geschwindigkeitsparameter der thermischen Spaltung der O–O-Bindung orientieren sich an den Reaktionen für 1-Heptylperoxid, 2-Heptylperoxid [153] und tert-Butylperoxid [17, 155] (Tab. 3.12). Der Verbrauch der Alkoxyradikale erfolgt durch β -Spaltung in Carbonylverbindungen und Alkylradikale mit einem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von $2.0 \cdot 10^{13} \exp(-62,8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Abbau der Alkylhydroperoxyradikale $\text{QOOH}\cdot$

Die Alkylhydroperoxyradikale können entweder durch zwei Zerfallsreaktionen oder durch eine weitere Sauerstoffaddition weiter reagieren:

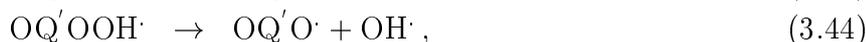
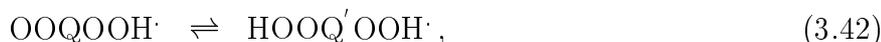


Beide Zerfallsreaktionen laufen über einen ringförmigen Übergangszustand ab, wodurch die Aktivierungsenergien niedrigere Werte annehmen als das bei einem rein thermischen Zerfall der Fall wäre. Die Abspaltung eines OH-Radikals führt zu einer heterocyclischen Verbindung (QO) und die Abspaltung eines HO₂-Radikals zu einem Alken (Q). Beide Radikale OH und HO₂ sind wichtige Produkte in der Kohlenwasserstoffverbrennung, da sie durch H-Atomabstraktion den Brennstoff abbauen. Bei experimentellen Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von n-Heptan, Isooctan und n-Decan konnten Derivate des Tetrahydrofurans und des Oxetans festgestellt werden [131, 47]. Demzufolge kommt es zur Bildung von sieben- und sechs-atomigen Übergangsringsen, die dann einen fünf- und vier-atomigen Ethernring erzeugen. Die Aktivierungsenergien der heterocyclischen Reaktion (3.39) hängt von der Größe des entstehenden Ringes und somit vom Abstand zwischen der OOH-Gruppe und der Radikalstelle ab; für die ringspannungsarmen Tetrahydrofuran-Derivate wird $E_a = 12,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gewählt, für die Oxetan-Derivate $E_a = 54,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Als präexponentieller Faktor wurde bei allen Reaktionen $3,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ angenommen. Für die HO₂-Abspaltung vom Alkylhydroperoxyradikal wird einheitlich ein Geschwindigkeitskoeffizient von $2,0 \cdot 10^{13} \exp(-83,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ gewählt. Diese Reaktion konkurriert mit der Reaktion (3.32), wenn es um die Bildung der konjugierten Alkene geht.

Tabelle 3.12: Arrheniusparameter A , n , E_a für den thermischen Zerfall $\text{RO}_2\text{H} \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{OH} \cdot$ (A in s^{-1} , bzw. E_a kJ mol^{-1}) [17, 153, 155].

Typ der C–OOH-Bindung	A	n	E_a
primär	$1,26 \cdot 10^{16}$	0	182,0
sekundär	$7,94 \cdot 10^{15}$	0	174,0
tertiär	$4,47 \cdot 10^{15}$	0	177,5

Die weitere Sauerstoffanlagerung an das Alkylhydroperoxyradikal, das das Dihydroperoxyalkylradikal bildet, ist ein wichtiger Schritt in der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Der weitere Reaktionsverlauf dieses Kanals führt zu Kettenverzweigungsreaktionen und OH-Abspaltungen:



Analog zur ersten Sauerstoffaddition (3.31) wird ein temperaturabhängiges Gleichgewicht für die Reaktion angenommen, $k_h = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die Hinreaktion und $k_r = 1,0 \cdot 10^{13} \exp(-117,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die Rückreaktion. Für die nachfolgende intramolekulare Wasserstoffabspaltung (Reaktion 3.42) werden die Reaktionsgeschwindigkeiten von der analogen RO₂-Isomerisation übernommen (Tab. 3.9 und 3.10). Die erste OH-Abspaltung erfolgt unter Bildung einer Carbonylgruppe [148] mit einem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von $1,0 \cdot 10^{09} \exp(-31,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$. Die nächste OH-Abspaltung gleicht dem Zerfall eines Hydroperoxides, weshalb auch die-

selben Arrheniusparameter angenommen werden (Tab. 3.12). Der Abbau der OQ'O-Verbindung wird durch einen β -Zerfall mit einem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von $2,0 \cdot 10^{13} \exp(-62,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ beschrieben.

Abbau der zyklischen Ether

Für den Abbau der Tetrahydrofuran- und Oxetan-Derivate werden Zerfallreaktionen angenommen, die zur Bildung von Alkenen und Aldehyden führen. Die Arrheniusparameter wurden jeweils für die beiden Derivate unterschieden und von den Reaktionen des Tetrahydrofurans und Oxetans übernommen;

Tetrahydrofuran-Derivate: $k = 3,6 \cdot 10^{13} \exp(-263,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [120]
 und Oxetan-Derivate: $k = 2,6 \cdot 10^{16} \exp(-263,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [44].

3.2.3 Grundmechanismus: C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe

In diesem Unterkapitel wird der verwendete C₁-C₄-Grundmechanismus beschrieben, der zu den automatisch generierten C₅-C_n-Mechanismen hinzugefügt wurde. Als Ausgangsmechanismus diente der überarbeitete C₁-C₄-Mechanismus von *Karbach* [97], der den Mechanismus von *Chevalier* [34] unter Berücksichtigung neuer Kenntnisse über die thermodynamischen Daten modifiziert hat. Die thermodynamischen Daten wurden für folgende Spezies geändert: HO₂, CH₃, CH₂OH, CH₃O₂H, C₂H₅O, CH₃CHOH, CH₂CHO, C₃H₄, C₃H₅ [97]. Der Mechanismus von *Karbach* weist einige Schwächen in der Reproduktion der Flammgeschwindigkeiten für C₃-C₄-Kohlenwasserstoffe bei leicht fetten Bedingungen auf [97]. Dies führt auch bei den höheren Kohlenwasserstoffen (C > 5) zu erhöhten Flammgeschwindigkeiten. Den Einfluß des Basismechanismus auf die Flammgeschwindigkeiten von n-Pentan/Luft-Flammen zeigt Abbildung 3.4. Die Elementarreaktionen der C₅-Spezies sind für beide Mechanismen die gleichen. Für Äquivalenzverhältnisse von 1,05 bis 1,25 zeigt die Rechnung mit dem Basismechanismus von *Karbach* deutlich höhere Flammgeschwindigkeiten. Dieser Effekt ist mehr oder weniger ausgeprägt bei allen Flammen höherer Kohlenwasserstoffe zu sehen.

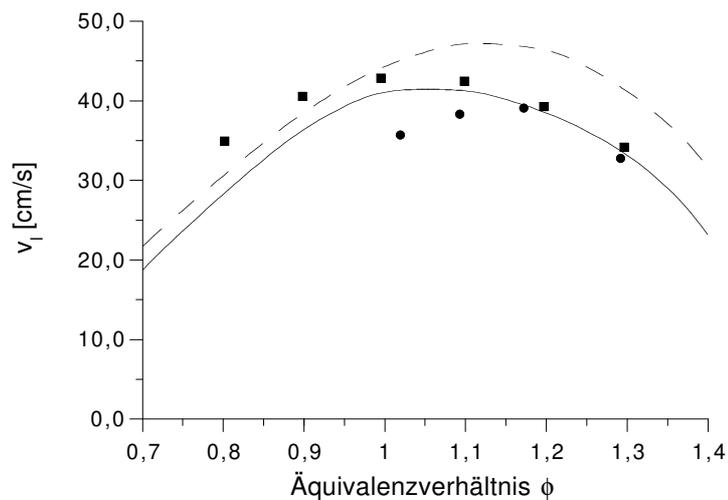


Abbildung 3.4: Einfluß des C₄-Mechanismus auf die Flammgeschwindigkeiten von n-Pentan/Luft-Flammen ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$). Experimente: Symbole, Linien: Simulation; ●: *Gibbs und Calcote* [70], ■: *Gerstein et al.* [69], —: C₄-Mechanismus von *Chevalier* [34], - - -: C₄-Mechanismus von *Karbach* [97].

Eine bessere Übereinstimmung der Flammgeschwindigkeiten mit den experimentellen Daten ist nicht über eine Variation der Geschwindigkeitskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen für die Reaktionen der C₅-Spezies möglich. Ihr Einfluß auf die Flammgeschwindigkeit ist minimal im Vergleich zu den Reaktionen im C₄-Bereich. Reaktionen mit den größten Sensitivitäten liegen bei allen untersuchten Flammen im H₂-CO-C₂-Bereich (Abb. 3.5).

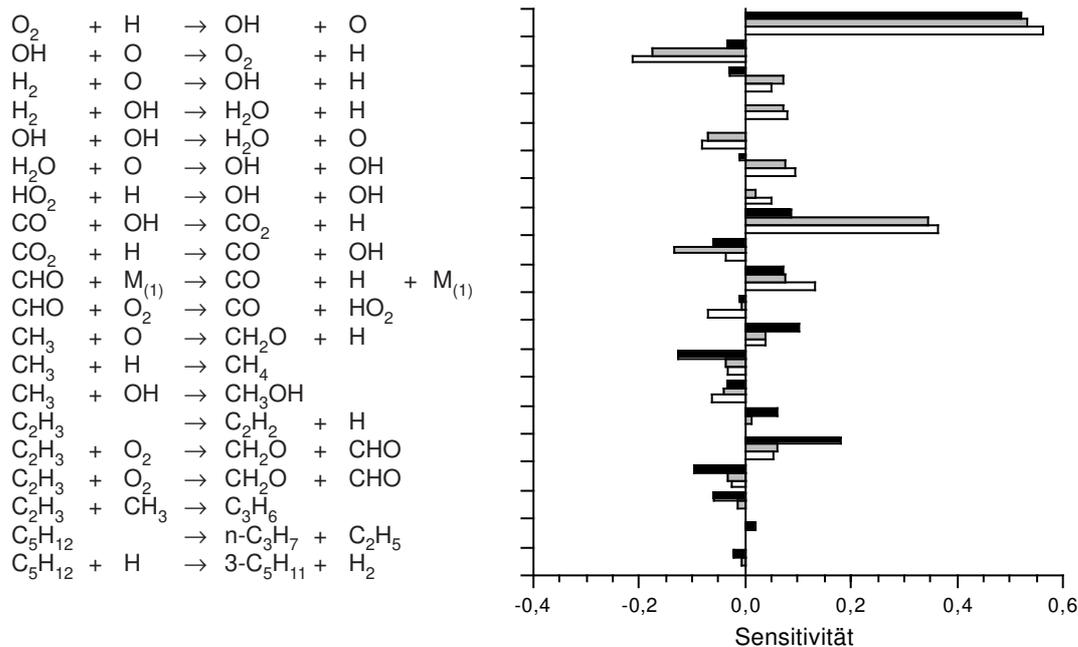
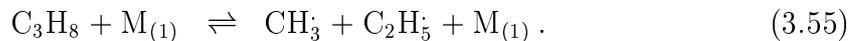
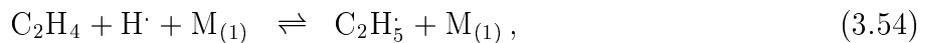
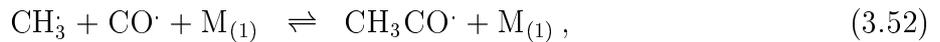
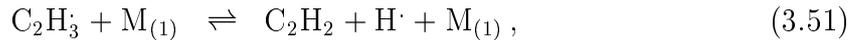
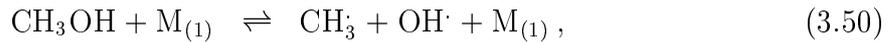
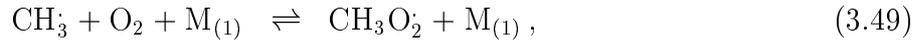


Abbildung 3.5: Vergleich der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen bezüglich der Flammgeschwindigkeit für n-Pentan/Luft-Flammen ($T = 298$ K und $p = 1$ bar) bei denen der C₄-Mechanismus von *Karbach* [97] verwendet wurde. Weiße Balken: Äquivalenzverhältnis $\phi = 0,6$, graue Balken: $\phi = 1,0$, schwarze Balken: $\phi = 1,4$.

Aus diesem Grund wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten des C₄-Mechanismus nochmals überprüft. Hierzu wurden hauptsächlich die gesammelten Daten von Geschwindigkeitskoeffizienten des CEC-Reports [14] und der NIST-Datenbank [120] berücksichtigt. In dem Zusammenhang wurde die Modellierung der druckabhängigen Reaktionen von der Arrheniusdarstellung in eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten nach dem Troe-Formalismus (Unterkapitel 4.1.3) umgewandelt. Dieses hat den Vorteil, daß keine Änderung der Arrheniusparameter für die druckabhängigen Reaktionen beim Wechsel des Druckbereiches nötig ist. Für die Berechnung laminarer eindimensionaler Flammen ist dies nicht so entscheidend, aber für nichtisobare Prozesse wie dem Motorklopfen ist es vorteilhaft.

Im folgenden werden die wesentlichen Änderungen im Mechanismus beschrieben. Im Anhang B sind die einzelnen Elementarreaktionen mit den zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten aufgelistet und durch Fußnoten vermerkt, welche Reaktionen gegenüber dem Ausgangsmechanismus verändert wurden. Auf eine detaillierte Beschreibung aller Reaktionswege und deren Geschwindigkeitskoeffizienten für die unterschiedlichen Brennstoffe wurde hier verzichtet, da dies bereits in früheren Arbeiten [34, 195] ausführlich dargelegt wurde und keine neuen Erkenntnisse bringt.

Die Änderungen orientieren sich an den Empfehlungen des CEC-Reports [14]. Nach Möglichkeit wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten nach den in den CEC-Empfehlungen angegebenen gewählt oder innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen variiert. Es liegen aber nicht für alle Reaktionen CEC-Empfehlungen vor. In diesen Fällen wurde in der NIST-Datenbank nach Literaturquellen gesucht oder Werte aus analogen Reaktionen abgeleitet. Des Weiteren wurde versucht, eine getrennte Angabe von Hin- und Rückreaktionen zu vermeiden, um keine thermodynamischen Inkonsistenzen zu erzeugen. Eine komplette Aufstellung der geänderten Reaktionen und ihrer Geschwindigkeitskoeffizienten ist dem Anhang B zu entnehmen. Bei der Modellierung der druckabhängigen Reaktionen wurde die Arrheniusabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten durch die Troe-Formulierung ersetzt. Für die folgende Elementarreaktionen sind die Geschwindigkeitskoeffizienten in Troe-Form angegeben:

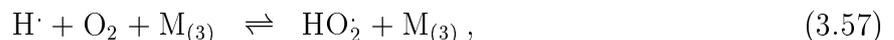


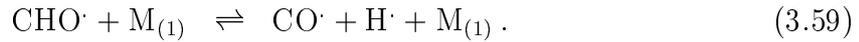
Species	H ₂	H ₂ O	O ₂	Ar	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄
$\eta_{M(1),i}$	1.0	6.5	0.4	0.35	0.4	0.75	1.5	3.0
$\eta_{M(4),i}$	1.0	6.5	0.4	0.35	0.4	0.75	1.5	0.66

Für die Reaktion 3.53 wurden die k_0 und k_∞ -Werte an den Literaturwerten [120] angelehnt, während für die restlichen Reaktionen die vorhandenen CEC-Empfehlungen zur Festlegung der Troe-Parameter Verwendung fanden. Insbesondere die Umstellung des Methanzerfalls und der Ethanrekombination führte zu einem geänderten kinetischen Verhalten des Mechanismus unter fetten Bedingungen.

Außer den Reaktionen des H₂-CO-Systems wurden hauptsächlich die Elementarreaktionen des C₁- und C₂-Systems geändert, da diese unter den Bedingungen wie sie in Flammen herrschen besonders wichtig sind. Durch den Wechsel der Modellierung der druckabhängigen Reaktionen war auch eine Überarbeitung der unter brennstoffreichen Bedingungen relevanten Reaktionen notwendig. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um die C₂- und C₃-Reaktionen.

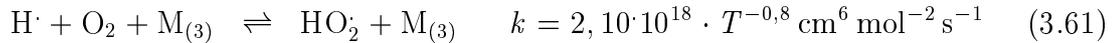
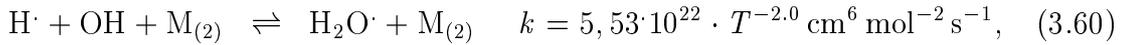
H₂-O₂ und CO-Reaktionen Die wesentlichsten Änderungen wurden im H₂-CO-System vorgenommen (Anhang B), da es die wichtigsten geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen für alle untersuchten Flammen enthält:





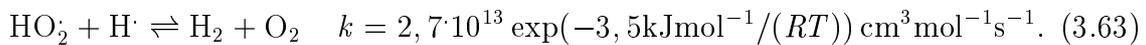
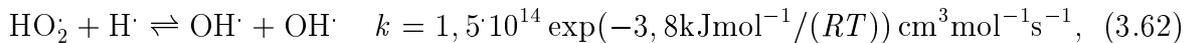
Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Rückreaktion der wichtigsten Kettenverzweigungsreaktion (3.56) streuen stark, und die Übereinstimmung der errechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion aus denen der Hinreaktion mit den experimentellen ist nicht sehr gut. Dieses Verhalten ist mit einem einfachen Arrheniusverhalten nur schwer zu beschreiben. In dieser Arbeit wurde für die Hinreaktion die CEC-Empfehlung [14] gewählt.

Für die Reaktion 3.58 waren im alten Mechanismus [34, 97] aufgrund alter Messungen der Flammgeschwindigkeiten in CO-H₂O-Flammen zu hohe Werte gewählt worden, die über den experimentellen Ergebnissen lagen. Nach dem Vergleich von berechneten Flammgeschwindigkeiten in H₂-CO/Luft-Mischungen mit neueren experimentellen Werten konnte die Reaktionsgeschwindigkeit gesenkt werden. Der gewählte Wert entspricht dem Arrheniusausdruck im GRI-Mechanismus [62]. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Hin-/Rückreaktion und die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen der Oxidation von Kohlenwasserstoffen – O₂ + H ⇌ OH + O und CHO + M₍₁₎ ⇌ CO + H + M₍₁₎ – durch experimentelle Studien zu ermitteln. Weiterhin wurden die Geschwindigkeits- und Stoßkoeffizienten der dritten Stoßpartner der beiden Rekombinationsreaktionen



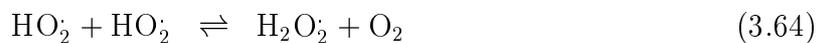
Species	H ₂	H ₂ O	O ₂	Ar	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄
$\eta_{M(2),i}$	1.0	2.55	0.4	0.15	0.4	0.75	1.5	3.0
$\eta_{M(3),i}$	1.0	6.5	0.4	0.29	0.67	0.75	1.5	3.0

verändert. Es liegen für beide Reaktionen Messungen der Geschwindigkeitskoeffizienten für verschiedene Stoßpartner vor. Die gewählten Stoß- und Geschwindigkeitskoeffizienten berücksichtigen die unterschiedlichen Ergebnisse und orientieren sich an den CEC-Empfehlungen. Neben der Bildungsreaktion von HO₂ (3.57) wurden die Arrheniusparameter der wichtigsten Abbaupfade den CEC-Empfehlungen weiter angenähert:



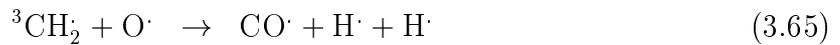
Die gewählten Parameter liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Sobald genügend H-Atome vorhanden sind, werden über die beiden Reaktionen die HO₂-Radikale abgebaut. Eine Erhöhung der Geschwindigkeitskoeffizienten bewirkt in Flammen für die OH bildende Reaktion eine Beschleunigung der Flammgeschwindigkeit, während die Rekombinationsreaktion eine Abbruchreaktion ist.

Weiterhin wurde den CEC-Empfehlungen folgend für die Reaktion



die Beschreibung des Geschwindigkeitskoeffizienten durch zwei additiv verbundene Arrheniusausdrücke dargestellt.

CH₂-Reaktionen Für die Reaktion des Triplettmethylenradikals mit Sauerstoff sind in der Literatur [13, 120] zwei Produktkanäle bekannt:



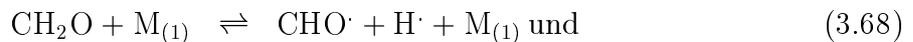
Bisher wurde nur der Produktkanal zu CO + H + H berücksichtigt. Auch die im alten Mechanismus gewählten Arrheniusparameter liegen um einen Faktor 14 niedriger als die für die Gesamtumwandlung im CEC-Report empfohlenen. Die hier gewählten Werte berücksichtigen die CEC-Empfehlung sowohl für die Gesamtumsetzung als auch für das Verteilungsverhältnis.

Weiterhin wurde für die Reaktion des Singulettmethylenradikals mit molekularem Wasserstoff die Empfehlung der Rückreaktion anstelle der Hinreaktion verwendet:



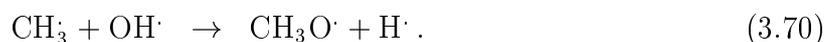
Dies hat den Vorteil, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für einen größeren Temperaturbereich 200 bis 2000 K gültig ist, auch wenn die Fehlertoleranz größer ist als für die in der Rückreaktion angegebenen. Außerdem erscheint im Hinblick auf die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Thermodynamik dies der bessere Weg zu sein.

CH₂O-Reaktionen Für den thermischen Zerfall von Formaldehyd existieren zwei Produktkanäle:



Bislang enthielt der Oxidationsmechanismus nur den Pfad zum Formylradikal und Wasserstoffradikal. Da das Verhältnis der Produktkanäle jedoch in der Literatur mit $k_{(3.68)}/k = 0.7 \pm 0.4$ angegeben wird, scheint eine Vernachlässigung des zweiten Reaktionsweges nicht begründbar zu sein. Weiterhin wurden die H-Abstraktionsreaktionen durch H, OH und CH₃ den CEC-Empfehlungen angeglichen.

CH₃-Reaktionen Für die Reaktion von Methyl mit einem Sauerstoffradikal konnte die Reduzierung des Arrheniuswertes gegenüber der zitierten Literatur fast ganz zurück genommen werden:



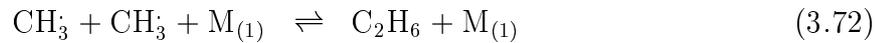
Für die Reaktion



wurde die getrennte Angabe der Arrheniusparameter durch eine Formulierung einer Gleichgewichtsreaktion ersetzt. Jedoch mußte der Geschwindigkeitskoeffizient um einen Faktor 2 gegenüber dem im CEC-Report angegebenen reduziert werden, das liegt aber innerhalb der angegebenen Fehlergrenze von $d \log = \pm 0,5$.

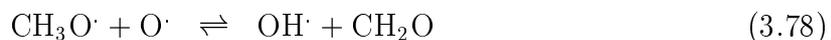
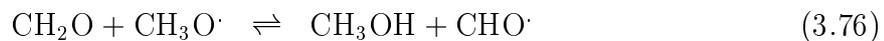
Weiterhin wurde für die H-Abstraktion vom Methan durch molekularen Sauerstoff der im CEC-Report empfohlene Reaktionsgeschwindigkeitsausdruck für die Berechnungen verwendet. Für die Rückreaktion sind keine experimentellen Daten im Report erfaßt worden.

Im alten Mechanismus wurde zur Erfüllung der Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit der Reaktion zweier Methylradikale ein zusätzlicher fiktive Pfad (3.74) eingebaut:



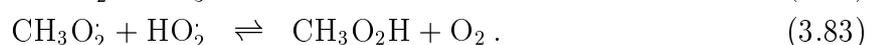
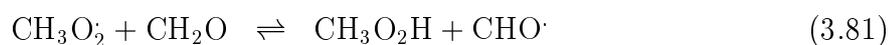
Dieser konnte durch die Änderung der Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Rekombinationsreaktion in eine Troe-Formulierung herausgenommen werden.

CH₃O-Reaktionen Für die Reaktion (3.75) konnte der Vorfaktor gesenkt und somit der CEC-Empfehlung angenähert werden. Die Wahl der Arrheniusformulierung von *Konnov* [104] für Reaktion (3.76) erlaubte eine Gleichgewichtsformulierung anstelle einer getrennten Angabe der Arrheniusparameter für Hin- und Rückreaktion. Jedoch mußte für die Reaktionen (3.77) und (3.79) eine getrennte Angabe erfolgen, um die Selbstzündung für Methan-Mischungen wiedergeben zu können. Für die Reaktionen (3.77) und (3.78) konnte die CEC-Empfehlung verwendet werden, nur für Reaktion (3.79) wurde der empfohlene Wert um einen Faktor Zwei reduziert; das liegt aber innerhalb der angegebenen Fehlertoleranz $d \log \pm 0,7$. Die Reduzierung hat nur eine Auswirkung auf die Selbstzündung von Methan-Mischungen und zeigt keinen Einfluß auf die Flammgeschwindigkeit. Weiterhin wurde die H-Abstraktion durch ein Hydroxylradikal als neuer Reaktionspfad eingeführt. Die Arrheniusparameter sind der Datensammlung von *Tsang* [179] entnommen:



CH₂OH-Reaktionen Für die Reaktion von Hydroxymethylenradikal mit molekularem Sauerstoff ist eine additive Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet worden, um dem in experimentellen Untersuchungen festgestellten Verhalten Rechnung zu tragen. Als neuer Reaktionspfad ist die Reaktion mit einem Wasserstoffradikal zu Methyl und Hydroxylradikal hinzugefügt worden. Diese Reaktion stellt einen Konkurrenzpfad zu der bisherigen H-Abstraktion zu Formaldehyd und einem Wasserstoffmolekül dar.

CH₃O₂-Reaktionen Im Bereich der Reaktionen des Methylperoxyradikals waren im alten Mechanismus für jede Reaktion die Geschwindigkeitskoeffizienten für Hin- und Rückreaktion getrennt angegeben worden. Für alle H-Abstraktionsreaktionen konnte eine Gleichgewichtsformulierung angegeben werden:



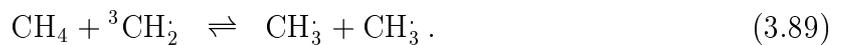
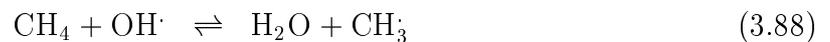
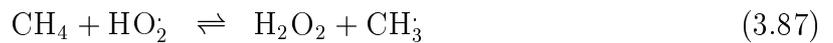
Für die Reaktionskanäle der Disproportionierung des Methylperoxyradikals





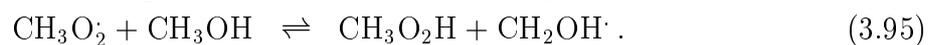
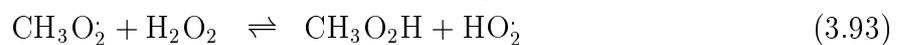
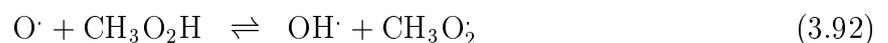
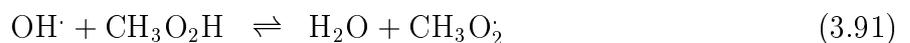
wurden die empfohlenen Arrheniusparameter des CEC-Reports gesetzt.

CH₂OH-Reaktionen Im Bereich der Methanreaktionen sind die Geschwindigkeitskoeffizienten für die H-Abstraktionen durch H und HO₂ den CEC-Werten angenähert worden und für OH etwas erniedrigt. Die Erniedrigung liegt in derselben Größenordnung um die der alte Wert über der CEC-Empfehlung lag. Beides liegt innerhalb der angegebenen Fehlertoleranz. Für die Reaktion des Methans mit Triplettmethylenradikal wurde der Geschwindigkeitskoeffizient nach *Bohland* [20] gewählt:

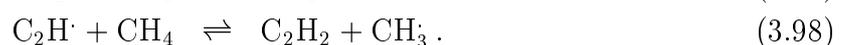


CH₃OH-Reaktionen Im alten Mechanismus wurde nur das Hydroxymethylenradikal berücksichtigt. Jetzt wurde versucht beide Isomere in den Oxidationsprozeß zu integrieren. Eine große Hilfe waren dabei die Veröffentlichungen von *Konnov*, da der CEC-Report hier nur sehr wenige Angaben macht. Die Aufnahme dieser Reaktionen in die Sammlung wäre wünschenswert, da Methanol im Hinblick auf die Energiesituation eine nicht unbedeutende Rolle hat. Außerdem sind die Reaktionen in mageren Bedingungen für die Oxidation in Flammen wichtig. Außer der Umwandlung der H-Abstraktionen durch H, O, OH, HO₂ und CH₃ wurde als neuer Pfad die H-Abstraktion durch O₂ eingeführt. Auch für diese Reaktion wurden die Arrheniusparameter von *Konnov* [104] übernommen.

CH₃O₂H-Reaktionen Für die Reaktionen (3.90) und (3.91) wurden die Arrheniusparameter auf die CEC-Empfehlungen gesetzt und zusätzlich die im CEC-Report angegebene Reaktion (3.92) eingefügt. Weitere H-Abstraktionsreaktionen für die HO₂, CH₃ und CH₂OH als aktive Teilchen wurden mit Geschwindigkeitskoeffizienten nach *Konnov* eingeführt:



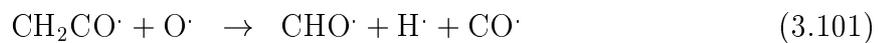
C₂H-Reaktionen Im Bereich der Ethinylradikal-Oxidation sind zwei Pfade (3.97) und (3.98) hinzugefügt worden. Die Reaktion stellt einen Konkurrenzpfad zur Reaktion (3.96) dar. Die Summe der beiden Kanäle entspricht dem angegebenen Wert im CEC-Report. Über das Verzweigungsverhältnis wird in der Literatur nicht angegeben:



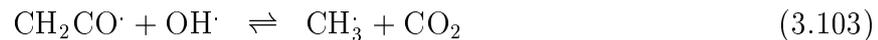
HCCO-Reaktionen Hier wurde ein neuer Pfad eingebaut. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind dem CEC-Report entnommen:



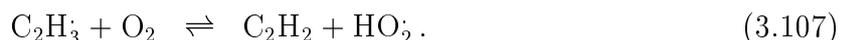
CH₂OH-Reaktionen Für die Reaktion von Keten mit Sauerstoff wurde bislang nur ein Produktkanal (3.102) berücksichtigt. In der Literatur sind aber noch zwei weitere bekannt. Aus Mangel über die Angabe eines Verzweigungsverhältnisses wurde jeweils ein Drittel gewählt:



Die Reaktion von Keten mit Hydroxylradikal wurde ebenfalls um einen neuen Produktpfad mit CH₃ und CO₂ erweitert:

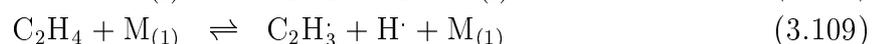
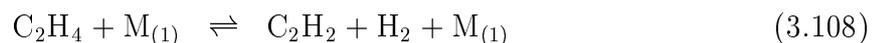


C₂H₃-Reaktionen Aus der Literatur [126, 21] sind drei mögliche Reaktionswege für die Oxidation des Vinylradikals mit molekularem Sauerstoff bekannt:

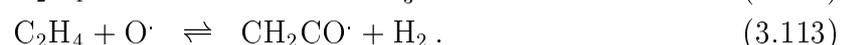
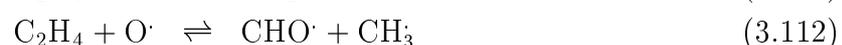


Der Einfluß der verschiedenen Reaktionen ist stark von der jeweiligen Temperatur abhängig. Da die untersuchten Oxidationsprozesse sich auf einen großen Druck- und Temperaturbereich beziehen, sind alle drei Produktbildungen berücksichtigt worden. Der Einfluß auf das Oxidationsverhalten insbesondere in Flammen ist aufgrund der großen Sensitivität der drei Reaktionen hoch.

C₂H₄-Reaktionen Im Bereich der Ethen-Reaktionen konnten folgende Reaktionen auf CEC-Empfehlungen reduziert werden:



Für die Reaktion mit Sauerstoffradikalen wurden alle im CEC-Report angegebenen Reaktionspfade zu jeweils ein Drittel in den Reaktionsmechanismus aufgenommen:

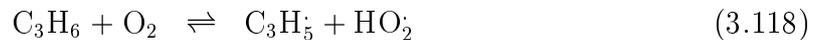


Bislang waren nur die ersten beiden Gleichungen im Mechanismus vorhanden. Um die Oxidation unter brennstoffreichen Bedingungen besser beschreiben zu können, wurden die folgenden drei Reaktionen hinzu genommen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten entsprechen denen im CEC-Report empfohlenen:



C₂H₅-Reaktionen Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ mußte um einen Faktor 2 gegenüber der CEC-Empfehlung erhöht werden, um die Flammgeschwindigkeiten für Ethan, insbesondere im Äquivalenzbereich um 1,1, beschreiben zu können. Die im CEC-Report angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich mit der verwendeten Thermodynamik nicht reproduzieren. Eine Überprüfung der angegebenen thermodynamischen Daten oder der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten wäre hier wünschenswert.

C₃H₅- und C₃H₆-Reaktionen Besonders umfangreiche Erweiterungen wurden im Bereich der C₃H₅-Reaktionen vorgenommen. Der alte Mechanismus enthielt nur sehr wenige Reaktionen. In Zuge der immer stärker aufkommenden Forderung auch brennstoffreiche Mischungen simulieren zu können, wurden einige Abbaupfade hinzugefügt. Ihr Einfluß auf das Oxidationsverhalten der C₁-C₂-Spezies ist jedoch sehr gering:

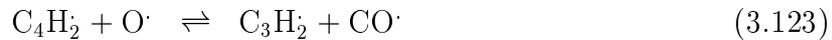


Weiterhin wurden für die Geschwindigkeitskoeffizienten der existierenden Reaktionen CEC-Daten verwendet. Für die wichtigsten C₃H₆-Reaktionen wurden die Arrheniusparameter auf die von *Tsang* [180] angegebenen geändert, um das Oxidationsverhalten in Flammen besser beschreiben zu können:



C₃H₂- und C₄H₂-Reaktionen Im bisherigen Mechanismus waren keine Abbaureaktionen für 1,3-Butadiin enthalten. Der Abbau konnte nur über die Rückreaktion der Bildungsreaktion erfolgen. Um nach der Einführung der Troe-Formulierung für die druckabhängigen Reaktionen die Oxidation unter brennstoffreichen Bedingungen beschreiben zu können, wurden zwei Abbaupfade eingeführt, die zur Bildung von C₃H₂ führen. Für diese neue Spezies wurden auch zwei Abbaupfade bereitgestellt. Diese Pfade reichen aber bei weitem nicht aus, um das Oxidationsverhalten für beliebig brennstoffreiche Mischungen beschreiben zu können. Dies ist gut in dem Vergleich der berechneten Flammgeschwindigkeiten für Ethin/Luft-Mischungen zu sehen. Für Äquivalenzverhältnisse bis 1,8 wird

das Oxidationsverhalten sehr gut wieder gegeben. Danach liegen die berechneten Simulationsergebnisse leicht über den gemessenen, was auf ein Fehlen von Reaktionspfaden hinweist:



Oxidationsreaktionen des Isobutans Für die Oxidation von höheren verzweigten Kohlenwasserstoffen wie Isooctan ist eine Hinzunahme der Reaktionen des Isobutans notwendig. Isobutan ist der kleinste Vertreter der verzweigten Kohlenwasserstoffe. Die Reaktionstypen zur Beschreibung des Oxidationsverhaltens gleichen aber denen der unverzweigten Kohlenwasserstoffe. Isobutan zerfällt thermisch einmal durch Spaltung einer C-C-Bindung und zum anderen durch das Aufbrechen einer C-H-Bindung, wobei die beiden Butylisomere t-C₄H₉ und i-C₄H₉ entstehen:



Die beiden Butylisomere reagieren wiederum durch thermische Spaltung einer C-C- oder C-H-Bindung. Zusätzlich wird die Reaktion mit molekularem Sauerstoff zu Isobuten und Hydroperoxyradikal zur Beschreibung des Oxidationsverhaltens heran gezogen:



Das gebildete Isobuten zerfällt durch thermische Spaltung in



oder wird durch H-Abstraktion durch H, O, OH und CH₃ zu Isobutenyl umgewandelt. Für den Abbau des Isobutenyl ist die Zerfallsreaktion eingeführt worden:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden größten Teils aus der kinetischen Datensammlung von *Tsang* [180] entnommen. Detaillierte Angaben sind dem Anhang B zu entnehmen.

4 Numerische Simulation und experimentelle Methoden

Zur Erlangung detaillierter Kenntnisse von Prozessen stehen prinzipiell zwei Vorgehensweisen zur Verfügung: die experimentelle Untersuchung der Probleme und die mathematische Beschreibung der Vorgänge.

Die Durchführung von Experimenten ist sehr zeitaufwendig und teuer, um alle vorhandenen Abhängigkeiten zu ermitteln. Hinzu kommt, daß nicht alle interessanten Größen aus meßtechnischen Gründen ermittelbar sind und aus Sicherheitsgründen nicht alle Prozeßzustände realisiert werden können. Mit Hilfe von Experimenten kann man aber einfache empirische Zusammenhänge über die Phänomene gewinnen, obwohl der genaue physikalische Vorgang nicht vollständig verstanden ist.

Mit Hilfe der mathematischen Beschreibung von Prozessen gewinnt man einen Einblick in die physikalischen Vorgänge. Man erhält eine zeitliche und/oder örtliche Auflösung aller betrachteten Größen. Diese Informationen können für eine optimalere Steuerung des Prozesses, eine günstigere Wahl der Einsatzstoffe bzw. Brennstoffzusätze oder eine verbesserte Konstruktion der verwendeten Apparate benutzt werden.

Beide Methoden sind zum Verständnis von Prozessen notwendig und können voneinander profitieren. Experimentelle Daten sind zur Validierung von mathematischen Modellen unerlässlich und Ergebnisse aus mathematischen Simulationen können durch qualitative Vorhersagen zur gezielten Auslegung von neuen Apparaturen und zur Wahl eines interessanten Untersuchungsbereiches verwendet werden. In dieser Arbeit werden nur Simulationen durchgeführt und die erforderlichen experimentellen Daten zur Verifikation der berechneten Größen aus der Literatur entnommen.

4.1 Numerische Simulation

Die Grundlage für die theoretische Betrachtung von technischen Prozessen bilden die Bilanzgleichungen der Stoffmenge bzw. Masse, der Energie und des Impulses, wodurch die Bestimmung der Temperatur, des Druckes, der Geschwindigkeit und der Konzentrationen möglich wird. Bilanzgleichungen lassen sich für jede extensive Größe aufstellen. Sie beziehen sich auf das von den Systemgrenzen eingeschlossene Kontrollgebiet, das frei nach den Gesichtspunkten der Zweckmäßigkeit definierbar ist und erfassen die drei Grundvorgänge: Speichern, Transportieren und Wandeln. Die zeitliche Änderung einer extensiven Größe entspricht hierbei der Zu- bzw. Abnahme der über die Systemgrenzen zu- und abfließenden Ströme der Größe und der im Volumen erzeugten oder vernichteten Menge der Größe.

$$\begin{array}{l} \text{Geschwindigkeit der} \\ \text{Änderung der Größe } M \\ \text{im System} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Differenz der über die} \\ \text{Systemgrenze zu- und} \\ \text{abfließenden Ströme der} \\ \text{Größe } M \end{array} + \begin{array}{l} \text{Differenz der Quell- und} \\ \text{Senkenströme der Größe} \\ M \text{ im System} \end{array}$$

Diese drei Grundvorgänge sind i.allg. immer miteinander verknüpft, wie z.B. bei der Verbrennung, bei der Stoff-, Energie- und Impulswandlungs- und Transportvorgänge gemeinsam auftreten. Bilanzgleichungen lassen sich für Kontinuen einerseits für ein endliches Volumen (in integraler Form), andererseits für einen Punkt im Strömungsfeld (in differentieller Form) schreiben. Die integrale Bilanzgleichung der Ströme dient entweder der theoretischen Analyse über das Zeitverhalten von Systemen, bei denen nur die Ströme

selbst bekannt sind, oder zur theoretischen Beschreibung des zeitlichen Verhaltens einer Größe (Temperatur, Druck, Geschwindigkeit). Die Differentialbilanz am Volumenelement dV dient zur Berechnung des örtlichen und zeitlichen Verlaufes der Größen. Sie wird i.allg. für technisch bzw. geometrisch einfache Systeme angesetzt. Die Berechnung von Feldern (Druck, Temperatur, Konzentration und Geschwindigkeit) erfolgt durch Lösung der Differentialgleichungen mit entsprechenden Randbedingungen (siehe Abschnitt 4.1.2). In dieser Arbeit wird die Differentialbilanz verwendet.

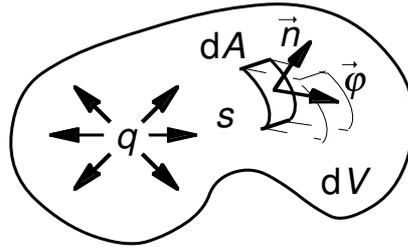


Abbildung 4.1: Bilanziertes Volumenelement dV

Betrachtet man ein kleines, beliebig geformtes Volumenelement dV , so ist die zeitliche Änderung der betrachteten Größe s im Volumen dV gleich der Summe der Flüsse $\vec{\phi} \cdot \vec{n}$ durch die Oberfläche dA und der Bildungs- bzw. Abbaugeschwindigkeit q im Volumen

$$\frac{d}{dt} \int s dV = - \oint \vec{\rho} \cdot \vec{n} dA + \int q dV. \quad (4.1)$$

Setzt man konstantes Volumen voraus und wendet auf den Transportterm den Gaußschen Satz an, der das Flächenintegral in ein Volumenintegral überführt, so ergibt sich

$$\int \frac{\partial s}{\partial t} dV = - \int \operatorname{div} \vec{\rho} dV + \int q dV. \quad (4.2)$$

Die Differentiation der Integrale nach der oberen Grenze führt auf die Beziehung

$$\frac{\partial s}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{\rho} + q. \quad (4.3)$$

Für eine vektorielle Größe erhöht sich der tensorielle Charakter der einzelnen bezogenen Größen um eine Stufe.

Durch Einsetzen der physikalischen Gesetzmäßigkeiten für die Speicherung, den Transport und die möglicherweise verschiedenen Wandlungsvorgänge sowie die Angabe von Randbedingungen kann das zeitliche und örtliche Verhalten der betrachteten Größe ermittelt werden. Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten sind meist empirisch ermittelte Gleichungen, wie z.B. das I. und II. Fouriersche Gesetz, das I. und II. Ficksche Gesetz und das Newtonsche Schubspannungsgesetz [3, 22, 90, 160]. Sie haben meist den Ansatz, daß der Vorgang, z.B. die Transportstromdichte $\vec{\rho}_L$, proportional einem Transportkoeffizienten A und insbesondere einem Gradienten der Dichte s der betrachteten Menge gesetzt wird:

$$\vec{\rho}_L = -A \operatorname{grad} s. \quad (4.4)$$

Die dazugehörigen Transportkoeffizienten können meist mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus molekularen Daten abgeleitet werden [90].

Je nach dem speziell betrachteten System brauchen einzelne Glieder der Bilanzgleichung nicht berücksichtigt zu werden. Bei geschlossenen Systemen entfällt der Transport der Größe über die Systemgrenze. Die Quell- und Senkströme werden Null, wenn für die betrachtete Größe ein Erhaltungssatz gilt, wie zum Beispiel für die Gesamtmasse und die Energie.

Prozesse realer Systeme, wie z.B. des Dieselmotors, sind sehr komplex und sind bei detaillierter Betrachtungsweise zu rechenzeitintensiv, so daß nur mit einfachen Modellen oder einfachen Teilsystemen gearbeitet werden kann. Ist man an den kinetischen Vorgängen interessiert, wie z.B. den Reaktionsmechanismen der Kohlenwasserstoffverbrennung [34] und der Schadstoffbildung [101], empfiehlt es sich, Systeme mit möglichst einfachen Strömungsverhältnissen und einfacher Geometrie zu untersuchen, da für jede betrachtete Verbindung im Reaktionsmechanismus eine partielle Bilanzgleichung gelöst werden muß. Viele instationäre Verbrennungssysteme können durch einfache Modelle beschrieben werden, indem man das reagierende Gemisch als ein homogenes Reaktionssystem betrachtet. Durch diese räumlich homogenen Modelle kann man die chemische Kinetik von Zündvorgängen oder Verlöschung der Flammen untersuchen [34, 57, 66, 118], die bei der motorischen Verbrennung von großem Interesse sind. Die zur Validierung benötigten vergleichenden Werte werden durch Experimente in „idealen“ Rührkesseln, „idealen“ Strömungsreaktoren, in Stoßwellenrohren [66] und Verdichtungsmaschinen [132] erhalten (siehe Kapitel 4.2). Auch das Zündverhalten des Endgases in Ottomotoren (das sogenannte Motorklopfen) kann durch ein homogenes Modell beschrieben werden [57].

Ein weiteres einfaches Beispiel für die mathematische Behandlung von Verbrennungsprozessen sind laminare flache Vormischflammen [143, 187, 188]. Das beinhaltet sowohl die Messung von laminaren Flammengeschwindigkeiten als auch die experimentelle Bestimmung von Konzentrations- und Temperaturprofilen in laminaren Flammenfronten, die auf einem gekühlten porösen Brenner stabilisiert sind. Ist der Durchmesser der Flamme groß genug und wird durch eine geeignete Vorrichtung am Brenner die Geschwindigkeit am Auslaß nahezu gleichmäßig verteilt, können die Randeffekte vernachlässigt werden. Nur die Änderung der Größen in axialer Ausbreitungsrichtung, vom Brennerkopf weg, sind für die Modellierung wichtig. Die Vorgänge in radialer Richtung sind vernachlässigbar [143, 187, 190, 193], d.h. man benötigt nur eine Ortskoordinate zur Beschreibung des Problems.

Für die Modellierung der beiden eben beschriebenen Modellsysteme, instationäre homogene Systeme und stationäre laminare flache Vormischflammen, wurden in dieser Arbeit zwei Programmpakete verwendet:

- ein nulldimensionales, instationäres Programm (HOMREA) zur Berechnung der zeitlichen Verläufe homogener gasförmiger Mischungen und der Zündverzugszeit [115, 118] und
- ein eindimensionales, stationäres Programm (MIXFLA) zur Berechnung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen von laminaren vorgemischten Flammen und deren Flammengeschwindigkeiten [188, 190, 193].

In beide Programme wurde eine zusätzliche Methode zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten druckabhängiger Reaktionen eingebaut (siehe Kapitel 4.1.3). In den folgenden Abschnitten werden für die beiden Programme die zugehörigen Bilanzgleichungen

beschrieben und die dabei auftretenden Terme näher erläutert. Im Anschluß erfolgt noch eine kurze Erläuterung der Methoden, die zur Analyse von Reaktionsmechanismen sehr hilfreich sind.

4.1.1 Homogene instationäre Reaktionssysteme

Zur eindeutigen Charakterisierung des Zustandes eines homogenen instationären Systems wird die zeitliche Änderung des Drucks, der Temperatur und der Zusammensetzung des Gemisches benötigt. Diese Größen lassen sich aus der Gesamtmassen-, der Teilchenmassen-, der Energiebilanz und dem idealen Gasgesetz ermitteln. Die mathematische Modellierung des Systems vereinfacht sich gegenüber der allgemeinen Bilanzgleichung (4.3) wesentlich, da für ein homogenes System keine Ortsabhängigkeit der Größen besteht und somit die Transportterme in den Bilanzgleichungen entfallen. Des weiteren werden Strahlungsphänomene als vernachlässigbar klein angenommen und ideales Verhalten des Gases vorausgesetzt. Die sich daraus ergebenden Bilanzgleichungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Gesamtmassenbilanz (Kontinuitätsgleichung) Die Gesamtmasse des Systems ist konstant, weder ein Austausch von Materie mit der Umgebung des Systems findet statt, noch wird Materie im Systemvolumen gebildet oder vernichtet (Erhaltungssatz):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 . \quad (4.5)$$

Teilchenmassenbilanz Während die Gesamtmasse des Systems konstant ist, ändern sich die Massenanteile der einzelnen Verbindungen im System durch chemische Umsetzungen. Der Quellterm läßt sich aus dem Produkt der molaren Masse des Stoffes i und dessen Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ errechnen:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \dot{\omega}_i . \quad (4.6)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit wird durch den verwendeten Reaktionsmechanismus bestimmt und kann positiv (Bildung) oder negativ (Verbrauch) sein und wird in Abschnitt 4.1.3 näher beschrieben. Bei reaktiven Gemischen muß für jeden Stoff des Gemisches eine Teilchenmassenbilanzgleichung aufgestellt werden. Die einzelnen Gleichungen sind über die Quellterme miteinander gekoppelt, wodurch sich die Lösung des Gleichungssystems erschwert.

Energiebilanz Die Bilanzgleichung der Energie läßt sich aus der Betrachtung der inneren, kinetischen und potentiellen Energie herleiten. Für homogene Systeme mit kleiner räumlicher Ausdehnung ändern sich weder die kinetische noch die potentielle Energie. Die Änderung der inneren Energie läßt sich dann nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik beschreiben durch

$$dU = \delta q - p dV . \quad (4.7)$$

Hierbei ist U die innere Energie, q eine Wärmemenge, die dem System zugeführt oder entzogen wird, und das Produkt $p dV$ die Volumenänderungsarbeit. Mit der Beziehung $H = U + pV$, wobei H die Enthalpie ist, ergibt sich

$$dH = \delta q + V dp . \quad (4.8)$$

Die Enthalpie ist eine Funktion der Temperatur T , des Druckes p und der Stoffmengen n_i des Gemisches. Somit gilt für eine Änderung der Enthalpie

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i . \quad (4.9)$$

Unter der Voraussetzung, daß ideales Verhalten der Gase angenommen werden kann, lassen sich die partiellen Ableitungen in Gleichung (4.9) bestimmen zu

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \tilde{c}_p , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} = 0 , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \tilde{h}_i , \quad (4.10)$$

wobei \tilde{c}_p die molare Wärmekapazität der Mischung bezeichnet und \tilde{h}_i die molare Enthalpie der Komponente i . Durch die folgenden Beziehungen können die molaren Größen in spezifische Größen umgewandelt werden, was bei der Lösung des gesamten Differentialgleichungssystems für das Problem vorteilhaft ist,

$$\tilde{c}_p = mc_p = \sum_{i=1}^{N_s} m_i c_{p,i} , \quad \tilde{h}_i = M_i h_i , \quad dn_i = V \dot{\omega}_i dt . \quad (4.11)$$

M_i ist hierbei die molare Masse, m_i die Masse, $\dot{\omega}_i$ die Bildungsgeschwindigkeit, $c_{p,i}$ die spezifische Wärmekapazität und h_i die spezifische Enthalpie der Komponente i . Setzt man die Beziehungen der Gleichungen (4.9, 4.10, 4.11) in Gleichung (4.8) ein, ergibt sich

$$mc_p dT + M_i h_i V \dot{\omega}_i dt = \delta q + V dp . \quad (4.12)$$

Die zeitliche Änderung in einem Volumenelement wird dann durch

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + M_i h_i \dot{\omega}_i = \dot{q} + \frac{\partial p}{\partial t} \quad (4.13)$$

beschrieben. Bei adiabaten Systemen ist \dot{q} gleich Null.

Ideales Gasgesetz Um das bisher aufgestellte Gleichungssystem lösen zu können, fehlt noch eine Gleichung, welche die Zustandsvariablen Druck p , Temperatur T und Dichte ρ miteinander verknüpft. Für ideale Gase kann hierfür die thermische Zustandsgleichung, auch ideales Gasgesetz genannt, verwendet werden:

$$p = \frac{\rho}{M} RT . \quad (4.14)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante ($8.314 \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$) und M die molare Masse des Gases, die sich aus dem Massenbruch w_i der einzelnen Komponenten des Gemisches i und deren molaren Massen M_i berechnen läßt,

$$M = \left(\sum_{i=1}^{N_s} \frac{w_i}{M_i} \right)^{-1} . \quad (4.15)$$

Zur Berechnung des nulldimensionalen instationären Problems ergibt sich somit ein differential-algebraisches Gleichungssystem, bestehend aus der Gesamtmassenbilanz (4.5), den N_{s-1} Teilchenmassenbilanzen (4.6), der Energiebilanz (4.13) und dem idealen Gasgesetz (4.15). Durch implizite Verwendung der idealen Gasgleichung erhält man ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem mit der Zeit als unabhängiger Variablen, das durch Vorgabe von Anfangswerten numerisch gelöst werden kann.

Lösung der Erhaltungsgleichungen Zur Lösung des Differentialgleichungssystem werden implizite Verfahren verwendet, da die Zeitkonstanten der chemischen Bildungsgeschwindigkeiten sehr stark differieren. Sie können sich zwischen einer Sekunde (NO-Bildung) und Nanosekunden bewegen. In diesem Programm sind zwei implizite Lösungsverfahren mit unterschiedlicher Vorgehensweise implementiert:

- der DASSL [144], der mit der Methode der Rückwärtsdifferenzen arbeitet, und
- der LIMEX [48, 210], der auf einem Extrapolationsverfahren beruht.

In der vorliegenden Arbeit wird dieses Programm zur Untersuchung des Selbstzündverhaltens homogener Brennstoff/Luft-Gemische verwendet. Dies schließt die experimentelle Ermittlung der Zündverzugszeit in Stoßrohren, Kompressionsmaschinen und im Endgas eines Ottomotors als auch das zeitliche Verhalten der Konzentrationen einzelner Verbindungen in statischen Apparaturen ein (Unterkapitelteil 4.2).

4.1.2 Laminare flache vorgemischte Flammen

Die Simulation laminarer flacher Flammenfronten von vorgemischten Brennstoff/Luft-Gemischen ist, wie oben bereits erwähnt wurde, mit einer eindimensionalen Betrachtungsweise möglich [187, 188, 193]. Im Gegensatz zu dem im vorherigen Kapitel 4.1.1 behandelten instationären homogenen Reaktionssystem müssen nun Transportprozesse in axialer Richtung, wie Diffusion und Konvektion, bei der Berechnung berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung der mathematischen Behandlung werden in diesem Programm zusätzliche Annahmen getroffen [188, 197]:

- Es gilt das ideale Gasgesetz.
- Es wirken keine äußeren Kräfte auf die Flamme (z.B. Gravitation).
- Die freien Weglängen der Teilchen sind klein gegenüber den Abmessungen der Flamme, d.h. das System ist kontinuierlich.
- Es herrscht konstanter Druck, d.h. Viskositätseffekte werden vernachlässigt.
- Die aus der Strömung des Gases resultierende kinetische Energie ist unwesentlich.
- Die Thermodiffusion (Dufour-Effekt) ist vernachlässigbar klein.
- Die Wärmeflüsse aufgrund von Strahlung (z.B. Strahlung von glühenden Rußteilchen) werden nicht berücksichtigt.
- In der Flamme herrscht lokales thermisches Gleichgewicht.
- Die Flamme ist stationär.

Die getroffenen Annahmen sind für die laminaren flachen Vormischflammen, die in dieser Arbeit berechnet werden, recht gut erfüllt [65, 68, 91].

Obwohl das Problem ein stationäres ist, werden die instationären Bilanzgleichungen für die Gesamtmasse, die Teilchenmasse und der Energie zur Modellierung verwendet, da dies eine bessere Stabilität der Lösungsmethode gewährleistet [187, 189].

Bilanzgleichung der Gesamtmasse Die Änderung der Gesamtmasse des Systems ist gleich dem Austausch von Materie mit der Umgebung des Systems, der sich aus dem Produkt der mittleren Dichte ρ des Gemisches und der Strömungsgeschwindigkeit v (auch Konvektionsgeschwindigkeit genannt) ergibt. Es finden keine Prozesse statt, bei denen Masse gebildet oder verbraucht wird (Erhaltungssatz):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v)}{\partial z}. \quad (4.16)$$

Im stationären Fall ist der Massenfluß ortsunabhängig, d.h. $\rho v = \text{const.}$

Bilanzgleichung der Teilchenmassen Die Teilchenmasse der einzelnen Verbindungen ändern sich durch Transport und durch chemische Reaktionen:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_i v_i}{\partial z} + M_i \dot{\omega}_i. \quad (4.17)$$

Die mittlere Teilchenmassengeschwindigkeit v_i des Stoffes i setzt sich aus einem konvektiven Anteil, der auf Grund von Kräften bzw. Druckdifferenzen hervorgerufen wird, und einem konduktiven Anteil, der aufgrund der Eigenbeweglichkeit der Materie im mikroskopischen bzw. atomaren Bereich erfolgt, zusammen:

$$v_i = v + V_i. \quad (4.18)$$

Hierbei ist v die Massengeschwindigkeit des Schwerpunktes des Gemisches und V_i die Diffusionsgeschwindigkeit relativ zum Schwerpunkt, die aufgrund des Gradienten der Konzentration des Stoffes i zustande kommt (Abschnitt 4.1.5). Somit ergibt sich aus Gleichung (4.17)

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_i v}{\partial z} - \frac{\partial \rho_i V_i}{\partial z} + M_i \dot{\omega}_i. \quad (4.19)$$

Die Summe aller Diffusionsströme $j_i = \rho_i V_i$ ist Null, was sich durch Einsetzen der Gleichung (4.16) in Gleichung (4.19) ergibt.

Bilanzgleichung der Enthalpie Die Gesamtenthalpie des Systems ist unter obigen Annahmen konstant. Bei der Bilanzierung der Enthalpie müssen sowohl konvektive, diffusive als auch konduktive Terme berücksichtigt werden:

$$\sum_{i=1}^{N_s} \frac{\partial \rho_i h_i}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{N_s} \frac{\partial(\rho_i v_i h_i + j_q)}{\partial z}. \quad (4.20)$$

Dabei ist h_i die spezifische Enthalpie der Komponente i und j_q ein Wärmefluß, der durch den Transport von Wärme aufgrund eines Temperaturgradienten zustande kommt (Abschnitt 4.1.5). Wird für v_i wieder Gleichung (4.18) eingeführt und werden die Terme der Gleichung (4.20) ausdifferenziert und die Beziehungen der Teilchengeschwindigkeit (4.17) berücksichtigt, ergibt sich

$$\sum_{i=1}^{N_s} \rho_i \frac{\partial h_i}{\partial t} = -v \sum_{i=1}^{N_s} \rho_i \frac{\partial h_i}{\partial z} - \sum_{i=1}^{N_s} h_i \dot{\omega}_i - \sum_{i=1}^{N_s} j_i \frac{\partial h_i}{\partial z} - \frac{\partial j_q}{\partial z}. \quad (4.21)$$

Mit der Beziehung $\partial h_i = c_{p,i} \partial T$ erhält man eine Differentialgleichung zur Berechnung der Temperatur, in der zusätzlich noch die Beziehungen $\rho_i = \rho w_i$ und $c_{p,i} w_i = c_p$ eingesetzt wurden:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho v c_p \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{i=1}^{N_s} h_i \dot{w}_i - \sum_{i=1}^{N_s} c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial z} - j_q \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (4.22)$$

Zur Lösung des eben beschriebenen Differentialgleichungssystems, bestehend aus der Gesamtmassenbilanz (4.16), N_{s-1} Teilchenmassenbilanzen (4.17) und der Energiebilanz (4.22), werden noch spezielle Randbedingungen benötigt. Die Randbedingungen werden für die beiden unterschiedlichen Anwendungen des Programms einzeln formuliert. Im Fall der Berechnung freier Flammen lauten die Randbedingungen:

$$w_{i,\text{kalte Seite}} = w_{i,\text{Frischgas}}, \quad T_{\text{kalte Seite}} = T_{\text{Frischgas}} \quad \text{auf der Frischgasseite}, \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial w_{i,\text{hei\ss e Seite}}}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T_{\text{hei\ss e Seite}}}{\partial z} = 0 \quad \text{auf der Abgasseite}. \quad (4.24)$$

Das heißt die Teilchenmassen und die Temperatur am kalten Rand entsprechen den Bedingungen des Frischgases und auf der heißen Seite laufen die Profile mit konstanter Steigung in die Randwerte (adiabate Flammentemperatur und Gleichgewichtszusammensetzung) ein. Die Angabe der Randbedingung (4.24) anstelle der analogen Randbedingung (4.23) ist im Hinblick auf die Größe des zu betrachtenden Rechengebietes günstiger, da die Gleichgewichtseinstellung über relativ langsame Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen verläuft.

Zur Berechnung von Konzentrations- und Temperaturprofilen in Flammen, die auf einem ebenen Brenner stabilisiert sind, werden für die Abgasseite die Bedingungen (4.24) verwendet und am Brennerkopf:

$$w_{i,\text{kalte Seite}} = w_{i,\text{Frischgas}} - \frac{j_{i,\text{kalte Seite}}}{\rho v} \quad (\text{au\ss er f\u00fcr H und H}_2), \quad (4.25)$$

$$w_{\text{H},\text{kalte Seite}} = w_{\text{H},\text{Frischgas}} = 0, \quad (4.26)$$

$$w_{\text{H}_2,\text{kalte Seite}} = w_{\text{H}_2,\text{Frischgas}} + \frac{j_{\text{H}_2,\text{kalte Seite}}}{\rho v} - \frac{j_{\text{H},\text{kalte Seite}}}{\rho v}, \quad (4.27)$$

$$T_{\text{kalte Seite}} = T_{\text{Frischgas}}. \quad (4.28)$$

Das heißt, ein ideal gek\u00fchlter por\u00f6ser Brenner dient als W\u00e4rmesenke und verhindert die R\u00fcckdiffusion der Verbrennungsprodukte. Nur die relativ schnell diffundierenden H-Atome werden durch katalytische Rekombination am Brenner in H₂-Molek\u00fcle umgewandelt.

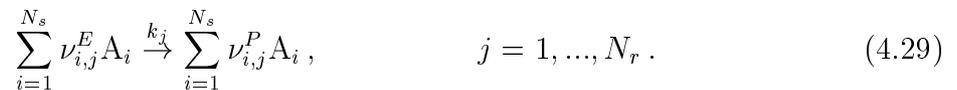
L\u00f6sung der instation\u00e4ren Erhaltungsgleichungen Um den Rechenaufwand zur L\u00f6sung des vorliegenden steifen Differentialgleichungssystems zu vereinfachen, werden die Gleichungen f\u00fcr die Teilchenmassen und die Temperatur getrennt nacheinander f\u00fcr einen Zeitpunkt gel\u00f6st. Dieses Verfahren ist f\u00fcr die station\u00e4re L\u00f6sung zul\u00e4ssig und l\u00e4\u00dft die \u00dcberf\u00fchrung der Differentialquotienten in Differenzenquotienten zu, indem jeweils drei St\u00fctzpunkte des Gitterpunktsystems durch Parabelst\u00fccke interpoliert werden. Dieses Verfahren f\u00fchrt zu einem tridiagonalen System von linearen Gleichungen, zu dessen L\u00f6sung im Programm zwei Verfahren zur Verf\u00fcgung stehen, zum einen ein semi-implizites Integrationsverfahren [187] und zum anderen ein Newton-Verfahren [171]. Mit dem semi-impliziten Verfahren gelangt man relativ schnell in die N\u00e4he der station\u00e4ren L\u00f6sung,

während das Newton-Verfahren ein gutes Konvergenzverhalten in der Nähe der stationären Lösung zeigt.

Das beschriebene mathematische Modell ist zum einen dazu geeignet, die Flammgeschwindigkeit und die Struktur von freien Flammen zu berechnen und zum anderen die Konzentrations- und Temperaturprofile in Flammen zu bestimmen, die auf einem ebenen Brenner stabilisiert sind. Die Simulation von brennerstabilisierten Flammen ermöglicht einen quantitativen Vergleich der errechneten Molekül- und Radikalkonzentrationen mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen, was im Hinblick auf die Beschreibung der Schadstoffkonzentration und Produktverteilung sehr nützlich ist [34, 97, 101, 193].

4.1.3 Kinetische Größen

Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ wird durch den verwendeten Reaktionsmechanismus bestimmt. Dieser besteht aus N_r Reaktionen, an denen N_s Stoffe A_i beteiligt sind:



Hierbei bezeichnen $\nu_{i,j}^E$ und $\nu_{i,j}^P$ die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte und Produkte der jeweiligen Stoffe A_i in der Gleichung j . Die Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes i ist die Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten r_j aller N_r Reaktionen des Systems multipliziert mit der Differenz der jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,j}$:

$$\dot{\omega}_i = \sum_{j=1}^{N_r} (\nu_{i,j}^P - \nu_{i,j}^E) r_j. \quad (4.30)$$

Unter der Voraussetzung, daß es sich um Elementarreaktionen handelt, gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit r_j

$$r_j = k_j \prod_{i=1}^{N_s} c_i^{\nu_{i,j}}. \quad (4.31)$$

Hierbei sind c_i die Konzentrationen der Edukte und k_j die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, für deren Berechnung im einfachsten Fall der erweiterte Arrheniusansatz verwendet wird:

$$k_j = A_j T^{n_j} \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{RT}\right). \quad (4.32)$$

Hierbei ist A_j der präexponentielle Faktor, $E_{a,j}$ die Aktivierungsenergie, n_j der Temperaturexponent und R die allgemeine Gaskonstante. Die Arrheniusparameter A_j , $E_{a,j}$, n_j der verschiedenen Reaktionen j lassen sich durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse für die Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten [2, 13, 14, 120], aus analogen Reaktionen ableiten oder aus den Gruppenadditivitätsregeln von *Benson* [18] berechnen.

Das Arrheniusgesetz beschreibt nur die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten, nicht aber die Druckabhängigkeit. Dieser Ansatz ist deshalb für Reaktionen zulässig, bei denen keine Änderung der Teilchenzahl während der Reaktion stattfindet.

Bei Zerfalls- und Rekombinationsreaktionen ist dieser Ansatz nicht generell anwendbar. Die Geschwindigkeit solcher Reaktionen, wie z.B. der Zerfallsreaktion



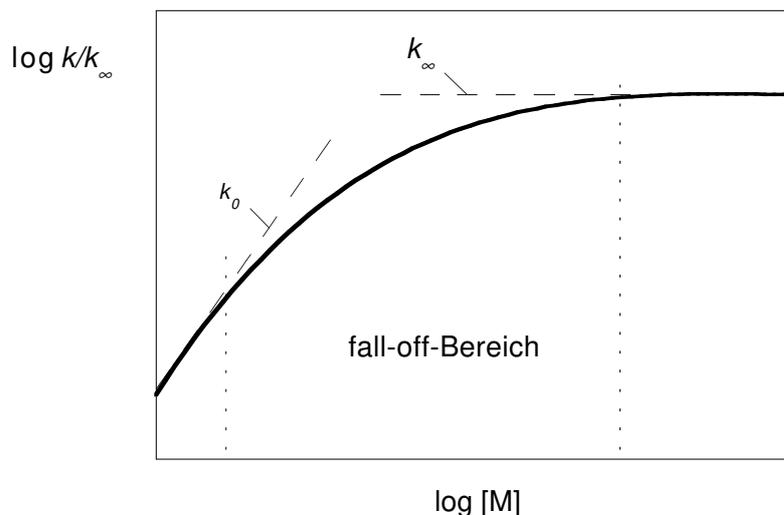
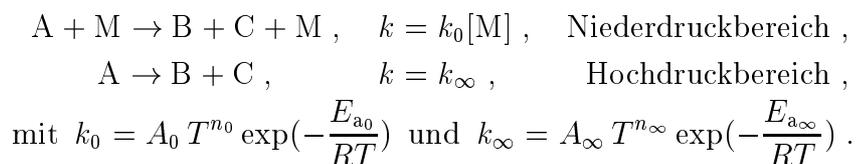


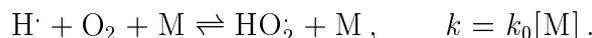
Abbildung 4.2: Charakteristische Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k einer Zerfallsreaktion von der Konzentration eines Stoßpartners; Niederdruckbereich $k \sim k_0[M]$, Fall-off-Bereich $k = f(T, [M])$ und Hochdruckbereich $k = k_\infty \neq f([M])$.

ist unter anderem von der Konzentration des Stoßpartners $[M]$ abhängig, der die zum Bindungsbruch erforderliche Energie auf das dissoziierende Molekül überträgt bzw. die freiwerdende Bindungsenergie aufnimmt. Ein typischer Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit solcher Reaktionen ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Bei niedrigem Druck ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Stoßpartners ($k \sim [A] \cdot [M]$, bimolekular), bei hohem Druck unabhängig davon ($k \sim [A]$, unimolekular). Die Lage und Form des Übergangsbereiches wird von der Natur der reagierenden Verbindungen bestimmt. Für kleine Teilchen ist der Übergangsbereich zu höheren Drücken verschoben, für vielatomige Teilchen ist er breiter.

Befindet man sich im betrachteten Druckbereich in einem der beiden Grenzbereiche, Niederdruck oder Hochdruck, so kann der oben beschriebene Arrheniusansatz wie folgt verwendet werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Rekombinations- und Dissoziationsreaktionen des H_2 - O_2 -Systems können für den hier betrachteten Druckbereich (0,01 bar-40 bar) als von $[M]$ abhängig behandelt werden, wie z.B.



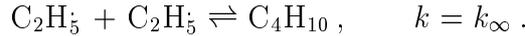
Die unterschiedliche Wirksamkeit eines Moleküls als Stoßpartner M wird durch die Angabe einer Stoßeffectivität $\eta_{M,i}$ berücksichtigt [195]:

Spezies	H_2	N_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	CH_3OH	Ar	He
$\eta_{M,i}$	1.0	0.4	0.4	0.75	1.5	3.0	3.0	0.35	0.35

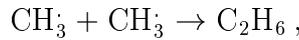
Die Konzentration des Stoßpartners c_M berechnet sich dann aus der Summe der Stoßeffektivitäten eines Stoffes multipliziert mit der jeweiligen Konzentration c_i :

$$c_M = \sum_{i=1}^{N_s} \eta_{M,i} c_i. \quad (4.33)$$

Beim thermischen Zerfall der höheren Kohlenwasserstoffe ($C > 3$) ist die Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten vernachlässigbar klein, so daß nur der Hochdruckwert berücksichtigt wird:



Fällt die Reaktionsgeschwindigkeit im betrachteten Druckbereich in den Übergangsbereich, wie z.B. bei der Rekombination von Methylradikalen CH_3 ,



so ist es möglich, die Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten nach einem quantenmechanischen Kassel-Modell [61, 194] zu berechnen:

$$\frac{k_{uni}}{k_\infty} = (1 - \alpha)^s \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\alpha^p (p + s - 1)! / [p! (s - 1)!]}{1 + \frac{A_\infty}{k_{coll}[\text{M}]} (p + m)! (p + s - 1)! / [(p + m + s - 1)! p!]} \quad (4.34)$$

mit: $p = n - m$, $m = E_\infty / h\bar{\nu}$, $\alpha = \exp(-h\bar{\nu}/kT)$, A_∞ und E_∞ sind Arrheniusparameter des Geschwindigkeitskoeffizienten k_∞ bei hohem Druck, sowie $\bar{\nu}$ als geometrischem Mittel der s Schwingungsfrequenzen des dissoziierenden Moleküls. Der Term $k_{coll}[\text{M}]$ läßt sich über das Produkt der bimolekularen Stoßzahl Z und der Stoßeffektivität λ beschreiben:

$$k_{coll}[\text{M}] = \lambda Z. \quad (4.35)$$

Die Stoßeffektivität wird zum Anpassen der gerechneten an gemessene Geschwindigkeitskoeffizienten benutzt. Die bimolekulare Stoßzahl Z wird unter der Annahme eines Lennard-Jones-Potentials berechnet nach:

$$Z = 2,078 N_A \pi \sigma^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{0,5} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{0,5}, \quad (4.36)$$

wobei σ und ϵ die Potentialtiefe bzw. der Stoßdurchmesser des Lennard-Jones-Potentials ist, μ die reduzierte Masse des reduzierten Stoßkomplexes und N_A die Avogadro-Zahl.

Obwohl diese Berechnungsmethode weniger Rechenzeit benötigt als RRKM-Rechnungen (Ramsberger, Rice, Kassel, Marcus), quasiklassische Trajektorien-Rechnungen und quantenmechanische Streurechnungen, ist sie jedoch zu rechenzeitintensiv, um sie bei jedem Zeitschritt zu verwenden. Aus diesem Grund werden für einen bestimmten Druck die entsprechenden Arrheniusparameter ermittelt. Der Nachteil der Methode ist die Beschränkung der Angabe des Geschwindigkeitskoeffizienten für einen begrenzten Druckbereich. Bei Prozessen, bei denen sich der Druck mit der Zeit ändert, wie z.B. dem Motorklopfen, wäre eine kontinuierliche Beschreibung des Geschwindigkeitskoeffizienten wünschenswert.

Eine weitere einfache Berechnungsmethode zur Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten solcher Reaktionen ist der von Troe entwickelte Formalismus [72, 176], der in dieser Arbeit zusätzlich in die beiden bestehenden Programme (HOMREA, MIXFLA) implementiert wurde. Er stellt eine Erweiterung des Lindemann-Hinshelwood-Ansatzes [111] dar und wird folgendermaßen berechnet:

$$\begin{aligned}
k &= \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_0 [M] + k_\infty} F, \\
k_0 &= A_0 T^{n_0} \exp\left(-\frac{E_{a_0}}{RT}\right), \\
k_\infty &= A_\infty T^{n_\infty} \exp\left(-\frac{E_{a_\infty}}{RT}\right).
\end{aligned}$$

F ist der Verbreiterungsfaktor, der die Form des Übergangsbereiches bestimmt. Im Lindemann-Hinshelwood-Ansatz ist F gleich eins. In der Formulierung von Troe [72, 176] erfolgt die Bestimmung über:

$$\begin{aligned}
\log F &= F_{\text{cent}} \left(1 + \left\{\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)}\right\}^2\right)^{-1}, \\
\text{wobei } P_r &= \frac{k_0 [M]}{k_\infty}, \\
c &= -0.4 - 0.67 \log F_{\text{cent}}, \\
n &= 0.75 - 1.27 \log F_{\text{cent}}, \\
d &= 0.14 \\
\text{und } F_{\text{cent}} &= (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^{**}}\right).
\end{aligned}$$

Die ersten beiden Terme in der Berechnungsformel von F_{cent} sind unter atmosphärischen Bedingungen wichtig, während der letzte Term hauptsächlich bei hohen Temperaturen relevant wird. Theoretische Berechnungen von F_{cent} können aus dem „rigid RRKM-type“ Modell abgeleitet werden [141]. Die vier Parameter a , T^{***} , T^* , T^{**} sind, neben den beiden triplen Paaren A_0 , n_0 , E_{a_0} , A_∞ , n_∞ , E_{a_∞} für die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten für den Hoch- und Niederdruckbereich, Eingabeparameter zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion und sind für verschiedene Reaktionen in der Literatur angegeben [13, 14, 92].

Jede Elementarreaktion kann nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität auch in umgekehrter Richtung ablaufen:



Die Angabe der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Rückreaktionen kann wie oben beschrieben erfolgen oder mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus der Gleichgewichtskonstante $K_{C,j}$ und dazugehörigem Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion $k_{H,j}$ berechnet werden:

$$K_{C,j}(T) = \frac{k_{H,j}}{k_{R,j}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,j}^0}{RT}\right) \left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_s} (\nu_{i,j}^P - \nu_{i,j}^E)}. \quad (4.38)$$

Dabei ist $\Delta G_{f,j}^0$ die Änderung der freien Reaktionsenthalpie pro Formelumsatz unter Standardbedingungen ($p^0 = 10^5$ Pa, $T = 298,15$ K) und wird über die Beziehung $\Delta G_{f,j}^0 = \Delta H_j^0 - T \Delta S_j^0$ aus den thermodynamischen Daten berechnet. Sind die thermodynamischen Daten jedoch zu unsicher, werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion explizit angegeben.

4.1.4 Thermodynamische Größen

Die molaren thermodynamischen Größen $C_{p,i}^0$, H_i^0 und S_i^0 sind für ideale Gase als eine Funktion der Temperatur darstellbar [23]. Für die einzelnen Stoffe sind die Werte in verschiedenen Werken tabelliert [33] oder können mit Hilfe der Gruppenadditivität nach

Benson [18] abgeschätzt [170] werden. Zur effizienten numerischen Berechnung der thermodynamischen Größen werden die tabellierten Daten durch Polynomansätze angenähert. Hierbei hat sich die Darstellung der molaren Wärmekapazität $C_{p,i}^0$ (J/(mol·K)) durch ein Polynom 4. Grades durchgesetzt [26, 99]:

$$\frac{C_{p,i}^0}{R} = a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3 + a_{5,i}T^4. \quad (4.39)$$

Die molare Enthalpie H_i^0 (J/mol) und die molare Entropie S_i^0 (J/(mol·K)) lassen sich unter Zuhilfenahme der Standardbildungsenthalpien H_{i,T^0}^0 und -entropien S_{i,T^0}^0 aus der molaren Wärmekapazität berechnen,

$$H_i^0(T) = H_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T C_{p,i}^0(T) dT, \quad (4.40)$$

$$S_i^0(T) = S_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}(T)}{T} dT, \quad (4.41)$$

oder in Polynomschreibweise ausgedrückt,

$$\frac{H_i^0}{RT} = a_{1,i} + \frac{a_{2,i}}{2}T + \frac{a_{3,i}}{3}T^2 + \frac{a_{4,i}}{4}T^3 + \frac{a_{5,i}}{5}T^4 + \frac{a_{6,i}}{T}, \quad (4.42)$$

$$\frac{S_i^0}{R} = a_{1,i} \ln T + a_{2,i}T + \frac{a_{3,i}}{2}T^2 + \frac{a_{4,i}}{3}T^3 + \frac{a_{5,i}}{4}T^4 + a_{7,i}. \quad (4.43)$$

T^0 ist hierbei die Bezugstemperatur. Überlicherweise werden die Standardbildungsenthalpie und -entropie für eine Bezugstemperatur $T = 298$ K bei $p = 10^5$ Pa angegeben. In den Polynomansätzen ist die Bezugstemperatur jedoch 0 K. Um eine höhere Genauigkeit für den großen Temperaturbereich (300-4000 K) zu erhalten, wird der Temperaturbereich in zwei Intervalle mit unterschiedlichen Koeffizienten unterteilt [23, 76, 98]. Bei den meisten Stoffen ist die Übergangstemperatur zwischen beiden Datensätzen 1000 K.

Die in dieser Arbeit verwendeten thermodynamischen Daten werden entweder aus der Datenbank der *Sandia National Laboratories* [99], der Datenbank des *TECHNION-Israel Institute of Technology, Faculty of Aerospace Engineering* [26] entnommen oder aus den Additivitätsregeln von *Benson* abgeleitet bzw. mit dem Programm *NIST Structure and Properties* [170] berechnet. Für die in dieser Arbeit verwendeten Brennstoffe und deren Homologe sind die thermodynamischen Daten bei der Standardreferenztemperatur von $T = 298,15$ K in Tabelle A.1 im Anhang A aufgelistet. Den berechneten thermodynamischen Daten werden zum Vergleich vorhandene experimentelle Daten gegenübergestellt, wobei eine gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen festzustellen ist.

4.1.5 Transportprozesse

Diffusionsfluß Der Diffusionsfluß $j_i = \rho_i V_i$ einer Spezies i setzt sich aus dem Transport von Masse aufgrund eines Konzentrationsgradienten (Ficksche Diffusion) und eines Temperaturgradienten (Thermoeffusion, auch Soret-Effekt genannt) zusammen. Die Thermoeffusion ist nur bei tiefen Temperaturen und Teilchen mit geringer Masse (H, H₂, He)

von Bedeutung. Zur Berechnung des Diffusionsflusses wird ein semi-empirischer Ansatz verwendet [90, 187]:

$$\frac{\partial \rho_i V_i}{\partial z} = D_{i,M} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} + \frac{D_{i,T}}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4.44)$$

$$\text{mit } D_{i,M} = \frac{1 - w_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{i,j}}} . \quad (4.45)$$

Hierbei ist $D_{i,M}$ der Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i in der Mischung der restlichen Teilchen, $D_{i,T}$ der Thermodiffusionskoeffizient des Stoffes i und $D_{i,j}$ die binären Diffusionskoeffizienten der Spezies i in die Spezies j . Dieser Ansatz ist gültig für binäre Mischungen und für Stoffe, die nur in geringen Konzentrationen im gasförmigen Mehrstoffgemisch auftreten. Für Verbrennungssysteme mit Luft als Oxidationsmittel ist die Annahme starker Verdünnung gut erfüllt. Die binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ der Spezies i in der Spezies j werden aus den molekularen Parametern berechnet [91, 100].

Wärmefluß Für den Transport einer Wärmemenge wird nur der Effekt aufgrund eines Temperaturgradienten berücksichtigt, der Dufour-Effekt wird vernachlässigt. Der Wärmefluß j_q läßt sich somit aus dem Fourierschen Wärmeleitungsgesetz ermitteln:

$$j_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} . \quad (4.46)$$

Dabei ist λ der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient; das negative Vorzeichen bedeutet, daß der Wärmefluß von einem Gebiet hoher Temperatur in ein Gebiet niedriger Temperatur erfolgt. Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ der Mischung läßt sich aus den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten λ_i der einzelnen Stoffe i berechnen, die wiederum aus molekularen Daten zu ermitteln sind [91]:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_i x_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{x_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] . \quad (4.47)$$

4.1.6 Methoden zur Analyse von Reaktionsmechanismen

Die Reaktionsmechanismen zur Verbrennung von Kohlenwasserstoffen sind sehr umfangreich, sie umfassen z.B. für n-Heptan 1500 Elementarreaktionen mit mehr als 200 Spezies. Um das Wechselspiel der einzelnen Elementarreaktionen solcher Mechanismen besser zu verstehen und die Elementarreaktionen zu identifizieren, welche die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, stehen drei mathematische Hilfsmittel zur Verfügung: die Reaktionsflußanalyse [198], die Sensitivitätsanalyse (Empfindlichkeitsanalyse) [115, 198] und die Eigenvektoranalyse [116, 198]. In den in dieser Arbeit verwendeten Simulationsprogrammen sind die Sensitivitätsanalyse und die Reaktionsflußanalyse implementiert. Die Eigenvektoranalyse ermittelt die charakteristischen Zeitskalen und Richtungen der chemischen Reaktionen und wird hauptsächlich zur Reduktion von Mechanismen verwendet [157].

Reaktionsflußanalyse Die Reaktionsflußanalyse gibt an welche Spezies durch welche Reaktionen gebildet oder verbraucht werden. Man unterscheidet zwei Arten von Reaktionsflußanalysen: die integrale und die lokale. Bei der integralen Analyse wird der

Verbrauch bzw. die Bildung einer Spezies über eine Zeitspanne bei instationären Problemen und über ein bestimmtes Gebiet bei stationären Problemen ermittelt. Bei der Durchführung der lokalen Analyse wird der Verbrauch bzw. die Bildung einer Spezies i nur zu einem bestimmten Zeitpunkt bzw. an einem Ort betrachtet. Die lokale Analyse kann somit zum besseren Verständnis der Produktverteilung im Verlauf der Verbrennung herangezogen werden, während die integrale Analyse einen Einblick in die globalen Vorgänge vermittelt.

Sensitivitätsanalyse Obwohl große Mechanismen aus mehreren tausend Elementarreaktionen bestehen, sind nur wenige davon geschwindigkeitsbestimmend. Diese zu ermitteln, ist für die Erstellung und Charakterisierung des Reaktionsmechanismus sehr wichtig, da die Qualität des Reaktionsmechanismus davon abhängt, wie gut die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen bekannt sind. Zur Ermittlung der Sensitivitäten werden die Zeitgesetze

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1, \dots, c_{N_s}; k_1, \dots, k_{N_r}), \quad (4.48)$$

$$c_i(t = t_0) = c_i^0 \quad i = 1, \dots, N_s. \quad (4.49)$$

herangezogen, wobei c_i die Konzentrationen der einzelnen Stoffe sind, c_i^0 die Anfangskonzentrationen, k_{N_r} die Geschwindigkeitskoeffizienten und t die Zeit. Als Parameter des Systems werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionen betrachtet, da hier nur der Aspekt betrachtet wird, wie sich die Konzentrationen ändern, wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten variiert werden. Mathematisch formuliert heißt das

$$E_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad \text{bzw.} \quad E_{i,r}^{(\text{rel})} = \frac{k_r}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r}. \quad (4.50)$$

Hierbei bezeichnen $E_{i,r}$ die absoluten Sensitivitäten, $E_{i,r}^{(\text{rel})}$ die relativen Sensitivitäten, c_i die Konzentrationen der einzelnen Stoffe und k_r die Geschwindigkeitskoeffizienten.

4.2 Experimentelle Methoden

Im folgenden werden einige experimentelle Anordnungen der Verbrennungstechnik etwas näher erläutert, die sich mit den beiden oben beschriebenen mathematischen Modellen behandeln lassen und die in dieser Arbeit zum Vergleich zwischen berechneten Größen und experimentell ermittelten herangezogen werden. Bekannte Beispiele durch die sich Zündprozesse von Brennstoff/Luft-Gemischen durch räumlich homogene Modelle beschreiben lassen sind sowohl Messungen in Stoßwellenrohren, Verdichtungsmaschinen, Rührkesseln und „idealen“ Strömungsreaktoren als auch die Untersuchung des Verhaltens des unverbrannten Gases im Ottomotor (Motorklopfen).

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Flammenfront in einem Brennstoff/Luft-Gemisch kann mit Hilfe des eindimensionalen stationären Programms ermittelt werden. Sie ist eine charakteristische Größe des Brennstoffes und ist von der Temperatur, dem Druck und der Gemischzusammensetzung abhängig. Zur experimentellen Bestimmung dieser sogenannten laminaren Flammengeschwindigkeit gibt es im wesentlichen folgende Methoden [4, 53]: die Brennermethode (Bunsen-, Düsenbrenner und Brenner mit porösen Metallplatten), die Seifenblasenmethode, die Flammenausbreitung in festen Behältern und die Rohrmethode.

Ebensogut wie die Bewegung einer ebenen Flammenfront in einem unverbrannten Gasgemisch kann eine Flammenfront, die auf einem Brenner sitzt, betrachtet werden. Hier strömt das Frischgas mit einer konstanten Geschwindigkeit ein und die Flammenfront ist in Ruhe. Aus meßtechnischer Sicht ist dies günstig für die quantitative Bestimmung der Temperatur- und Konzentrationsverläufe.

4.2.1 Stoßwellenrohr

Ein einfaches Stoßwellenrohr (Abb. 4.3) besteht aus einem sogenannten Hochdruckteil (HD) und einem Niederdruckteil (ND). Das Treibgas, das unter einem hohen Druck steht, wird durch eine Membran von dem Testgas, das einen geringen Druck aufweist und dessen Zustand (p_1, T_1, ρ_1) bekannt ist, getrennt. Wird der Berstdruck der Membran (M) erreicht, läuft ein Verdichtungsstoß (ES) in den Niederdruckteil, wird an der Endwand des Niederdruckteils reflektiert (RS) und erhöht sprunghaft den Druck und die Temperatur des Testgases. Nun ist das Testgas relativ gesehen zum Rohr in Ruhe (homogener Zustand p_5, T_5, ρ_5) und die Beobachtungszeit für die Untersuchung der Vorgänge im Testgas beginnt. Die erreichbaren Aufheizraten liegen in der Größenordnung von 10^7 K/s. Somit eignet sich das Stoßwellenrohr zur Untersuchung von instationären Vorgängen bei hohen Temperaturen.

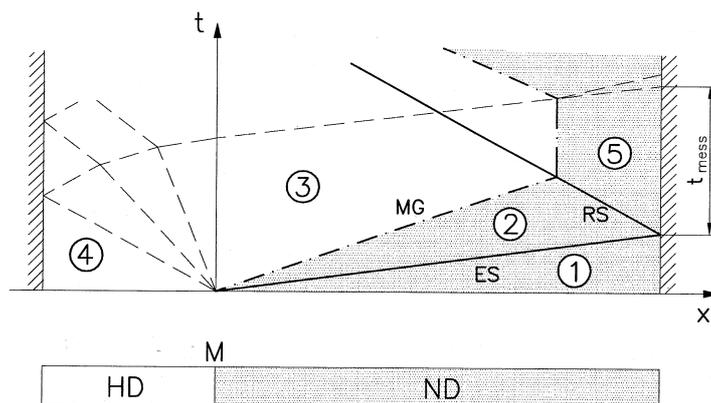


Abbildung 4.3: Stoßwellenrohr mit Wellendiagramm [58]

Während der Verdichtungsstoß in das Testgas eindringt, wird gleichzeitig der hohe Druck p_4 des Treibgases über eine Expansionswelle und die Ausbreitung des Treibgases in den Niederdruckteil abgebaut. Erreicht die an der Endwand des Hochdruckteils reflektierte Stoßwelle die Mediengrenze ist die Meßzeit beendet, da nun der Zustand des Testgases durch die Expansionswelle gestört wird. Die maximale Meßzeit ist somit durch Länge des Hochdruckteils und die jeweilige Meßmethode bestimmt und variiert zwischen Bruchteilen einer Millisekunde bis zu 30 ms [58]. Stoßwellenrohre werden in der Verbrennungstechnik hauptsächlich zur Untersuchung von Selbstzündvorgängen bei hohen Temperaturen [27, 59, 185] und zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten [89] verwendet.

4.2.2 Verdichtungsmaschine

Ein typischer Versuchsaufbau einer Verdichtungsmaschine ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Das zu untersuchende homogene Testgas wird durch einen Kolben adiabatisch kompri-

miert. Die Bewegung des Kolbens erfolgt durch die Schwerkraft, ein Druckreservoir oder die Verbrennung eines Gasgemisches im Treibzylinder. Die Meßzeit beginnt nach der Arretierung des Kolbens am Ende der Kompressionsphase. Um das Abflauen von Vorreaktionen während der Verdichtungsphase zu vermeiden, muß diese relativ kurz sein im Verhältnis zu dem zu beobachtenden Effekt, z.B. der Zündverzugszeit. Aus diesem Grund ist die Meßmethode für Prozesse, die im Millisekundenbereich liegen, nur noch bedingt anwendbar. Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung bei niedrigen Temperaturen und von selbstzündunwilligen Gasgemischen. Es wird zur Untersuchung des Klopfvorganges, der mit dem Auftreten von kalten Flammen eng verbunden ist, und zur Ermittlung von Zündverzugszeiten eingesetzt [80, 132, 133]. Werden die Untersuchungszeiten zu lang, muß der Einfluß von Wärmeverlusten und die damit verbundene Temperatursenkung in der Rechnung berücksichtigt werden.

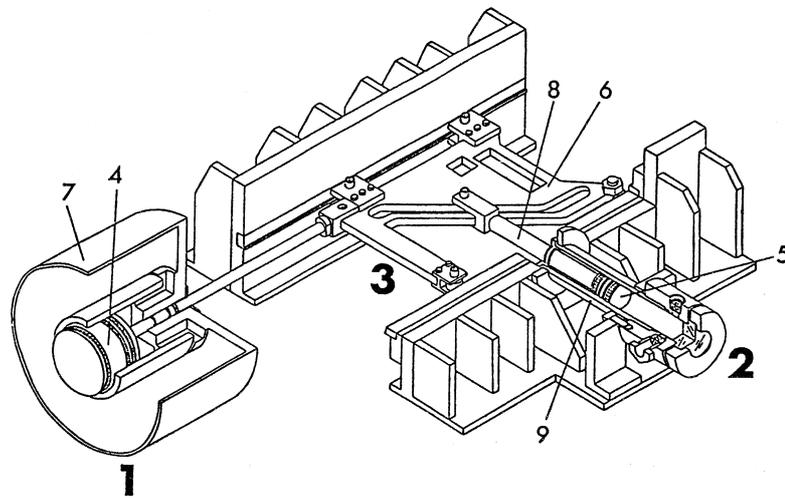


Abbildung 4.4: Versuchsapparatur einer Verdichtungsmaschine [132]; 1: Antriebssystem, 2: Kompressionskammer, 3: Verbindungssystem, 4: Kolben des Antriebssystems, 5: Kolben der Brennkammer, 6: Platinenexzenter, 7: Antriebsgasbehälter, 8: Kolbenpleuelstange des Antriebssystems, 9: beheizter Zylinder.

4.2.3 Rührkessel

Rührkessel wurden bereits gegen Ende des 19. Jahrhunderts verwendet. Traditionell wird das Testgasgemisch in einer Mischkammer vorbereitet und anschließend schnell in den thermostatisierten Behälter eingeleitet. Der Reaktionsfortschritt im geschlossenen Behälter wird durch Druck-, Temperatur- und Konzentrationsmessung verfolgt. Durch Rühren des Gases werden Gradienten der Zustandsgrößen minimiert, so daß das Gasgemisch als homogen angesehen werden kann (Abb. 4.5). Je nach Beschaffenheit der Behälterwand und Temperatur können nicht nur homogene Reaktionen ablaufen, sondern auch Oberflächenreaktionen an der Behälterwand. Deshalb ist dieses Verfahren bei niedrigen Temperaturen nur bedingt geeignet, um die Effekte homogener Reaktionen isoliert von anderen Effekten zu beobachten. Verwendet wird diese Apparatur zur Untersuchung instationärer Prozesse, z.B. der Explosionsgrenzen von Brennstoff/Luft-Gemischen und der Untersuchung kalter Flammen, ein Phänomen, das beim Motorklopfen auftritt.

4.2.4 Idealer Strömungsreaktor

Im hier betrachteten Strömungsreaktor werden kontinuierlich vorgemischte Edukte zugeführt und Produkte entnommen. Die Temperatur und der Druck sind im Reaktor näherungsweise überall gleich und konstant. Weiterhin wird angenommen, daß keine Vermischung der Komponenten im Reaktor infolge Diffusion oder durch Turbulenzen erfolgt, d.h. der Transport der Komponenten erfolgt durch reine Konvektion in Form einer Pfropfenströmung (auch Kolbenströmung genannt). Diese Voraussetzung ist erfüllt, wenn die chemische Reaktion bzw. der konvektive Transport wesentlich schneller ist als die Vermischung der Edukte und Produkte. Demnach ändern sich die Konzentrationen nur in axialer Richtung, sind jedoch radial zur Strömungsrichtung konstant (Abb. 4.5). Der typische Temperaturbereich in dem diese Apparatur verwendet wird, liegt bei 900-1300 K und wird sowohl zur Untersuchung des Stoffmengenumsatzes als auch der Ermittlung reaktionskinetischer Daten verwendet.

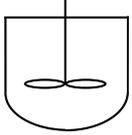
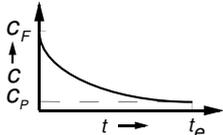
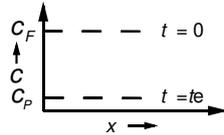
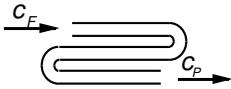
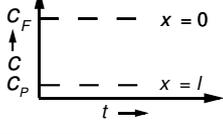
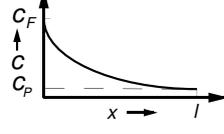
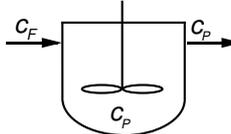
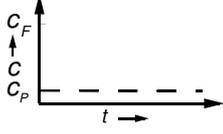
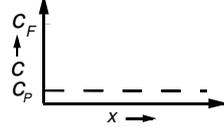
Apparatbezeichnung	Reaktionsführung	Konzentrationsverlauf	
		zeitlich	örtlich
Rührkessel (diskontinuierlicher Reaktor)			
idealer Strömungsreaktor (kontinuierlicher Reaktor)			
kontinuierlicher Rührkessel (kontinuierlicher Reaktor)			

Abbildung 4.5: Zeitlicher und örtlicher Konzentrationsverlauf in kontinuierlichen und diskontinuierlichen Reaktoren

4.2.5 Kontinuierlicher Rührreaktor

Im kontinuierlichen Strömungsreaktor durchströmt ein homogenes Gemisch kontinuierlich in den Reaktor. Der Massenfluß des eingelassenen Frischgases wird durch die Verweilzeit im Reaktor bestimmt. Durch Rühren ist die Mischung von Edukten mit Produkten im Vergleich zu der chemischen Reaktion wesentlich schneller, so daß die Gasphase im Reaktor als homogen betrachtet werden kann. Die Zusammensetzung ist rein durch die Kinetik kontrolliert. Der zeitliche und örtliche Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Anwendungsbereiche sind ähnlich denen des idealen Strömungsreaktors.

4.2.6 Laminare flache Vormischflammen

Die Ausbreitung einer laminaren Flammenfront in einem Brennstoff/Luft-Gemisch erfolgt durch kontinuierliche Aufheizung von den an die Flammenfront angrenzenden Schich-

ten des unverbrannten Gases durch Wärmeleitung, bis bei einer bestimmten Temperatur Zündung eintritt. Zusätzlich zur Wärmeleitung kommen noch Diffusionsvorgänge hinzu, durch die Verbrennungsprodukte in das unverbrannte Gas gelangen und die chemische Reaktion beschleunigen. Ist die Flammenfront eben, kann dieser Prozeß mit einer ein-dimensionalen Betrachtung beschrieben werden. Es gibt zahlreiche Methoden zur Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit, die in einem Überblicksartikel von *Andrews und Bradley* verglichen werden [4].

Zusätzlich zu der Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit ist die Ermittlung der einzelnen Konzentrationsverläufe und des Temperaturverlaufes in der Flamme eines Brenners meßtechnisch möglich. Zur Untersuchung des Ablaufes des chemischen Umsatzes in der Reaktionszone von Flammen werden oft flache Flammen bei überwiegend niedrigen Drücken verwendet. Solche Flammen werden auf gekühlten porösen Brennerflächen durch Wärmeableitung stabilisiert. Um nicht zu viele Effekte wie Mischung, Turbulenz, chemischen Umsatz etc. auf einmal modellieren zu müssen, werden Brennstoff und Oxidationsmittel vorgemischt und die Strömung laminar gewählt. Zusätzlich kann der Druck in stationären Flammen in guter Näherung als konstant angesehen werden und die innere Reibung und die Thermodiffusion sind ebenfalls gering. Weiterhin ist es vorteilhaft, Niederdruckflammen ($0,001 \text{ bar} < p < 0,1 \text{ bar}$) zu untersuchen, da die Flammendicke, d.h. die Zone in der eine chemische Umsetzung stattfindet, mit Senkung des Druckes zunimmt. Die Reaktionszone kann bei Niederdruckflammen somit besser aufgelöst werden. Die Flammendicken betragen bei laminaren Kohlenwasserstoff/Luft-Vormischflammen bei 1 bar etwa 15-40 mm und nehmen bei Brennstoffen mit einer größeren C-Atomanzahl zu.

5 Simulation von laminaren Vormischflammen

Zur Validierung der erstellten Mechanismen wird in diesem Kapitel die Simulation stationärer laminarer Vormischflammen herangezogen. Es erfolgt sowohl ein Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten laminaren Flammengeschwindigkeit in Abhängigkeit von dem Brennstoff/Sauerstoffverhältnis, der Anfangstemperatur und dem Druck als auch ein Vergleich berechneter Konzentrationsprofile mit gemessenen in brennerstabilisierten Flammen. Zur Modellierung der verschiedenen Brennstoffe wurden nur die Hochtemperaturmechanismen (siehe Unterkapitel 3.2.1) verwendet, da diese zur Beschreibung der Oxidationsprozesse in Flammen ausreichen. Die direkte Oxidation der höheren Alkylradikale ($C > 2$) ist bei Temperaturen, wie sie in Flammen vorherrschen, bedeutungslos, da das Gleichgewicht der Reaktion $R\cdot + O_2 \rightleftharpoons RO_2$ unter diesen Bedingungen vollständig auf der linken Seite liegt. In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse für die Homologen der verschiedenen Verbindungsklassen – Alkane, Alkene, Alkine, Alkohole und Aldehyde – dargestellt. Im ersten Unterkapitel werden die Ergebnisse der numerischen Simulation für die Brennstoffe des C_4 -Basismechanismus mit den entsprechenden experimentellen Daten verglichen. Im Anschluß daran werden die Resultate der Validierung für die höheren Kohlenwasserstoffe präsentiert und danach ein Vergleich zwischen den Flammengeschwindigkeiten der verschiedenen Brennstoffe vorgenommen. Zum besseren Verständnis des kinetischen Verhaltens werden Sensitivitäts- und Reaktionsflußanalysen für unterschiedliche Bedingungen gezeigt.

5.1 Grundmechanismus: C_1 – C_4 -Kohlenwasserstoffe

In diesem Unterkapitel wird der verwendete C_1 – C_4 -Grundmechanismus validiert, der zu den automatisch generierten C_5 – C_n -Mechanismen hinzugefügt wurde. Für H_2 -, H_2 -CO-, CH_4 - und CH_3CHO -Flammen erfolgt eine detaillierte Beschreibung des Oxidationsverhaltens, die den Vergleich der experimentellen mit den gemessenen Daten, und Sensitivitätsanalysen beinhaltet. Für die restlichen Systeme - Ethin, Ethen, Ethan, Propen, Propan, But-1-en, n-Butan, Methanol und Ethanol - werden die Ergebnisse der Simulation für die Brennstoff/Luft-Flammen unter Standardbedingungen - $T_u = 298$ K und $p = 1$ bar - ohne weitere Diskussion gezeigt, da das Hauptinteresse dieser Arbeit der Untersuchung des Oxidationsverhaltens von höheren Kohlenwasserstoffen galt. Jedoch werden einige zusätzliche Gegenüberstellungen, die sich auf neue Messungen der Flammengeschwindigkeit stützen und eine weitergehende Information über das Oxidationsverhalten liefern, genauer erläutert. Dies sind die Druckabhängigkeit von Propan-Flammen und der Einfluß des Sauerstoff/Stickstoff-Verhältnisses für Ethin- und Ethen-Flammen.

5.1.1 Flammengeschwindigkeiten von H_2 -Flammen

Der Reaktionsmechanismus für die Wasserstoff-Oxidation besteht aus 38 Elementarreaktionen zwischen 8 Spezies und ist tabellarisch im Anhang B aufgelistet. Er enthält die wichtigsten Reaktionen für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die sowohl in Flammen als auch in Selbstzündprozessen geschwindigkeitsbestimmend sind. Zur Kontrolle des aufgestellten Mechanismus wurden Flammengeschwindigkeiten für Wasserstoff/Luft-Flammen bei 1 bar und einer Temperatur des unverbrannten Gases von $T_u = 298$ K berechnet und mit den entsprechenden experimentellen Daten verglichen (Abb. 5.1). Über den gesamten Äquivalenzbereich ($\phi = 0,6$ bis $5,5$) läßt sich eine recht gute Übereinstimmung der

Rechnungen mit den Messungen feststellen. Die maximale Flammgeschwindigkeit liegt im Gegensatz zu der Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei relativ fetten Mischungen ($\phi = 1,7$) und ist wesentlich höher. Der Grund hierfür ist in der schnellen Diffusion der leichten H-Atome in das kalte Gas zu sehen.

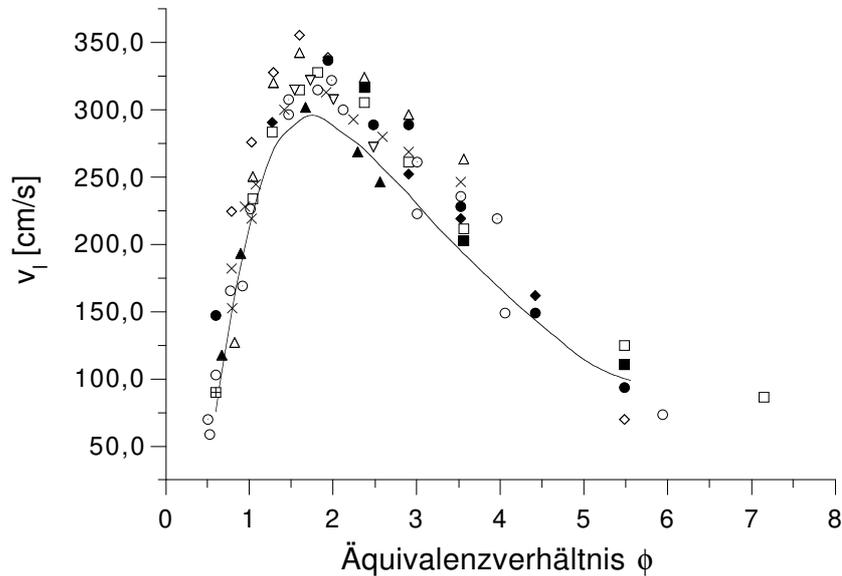
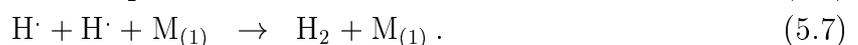
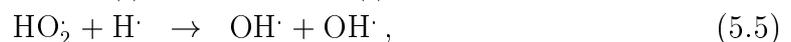
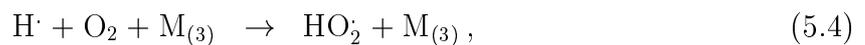


Abbildung 5.1: Flammgeschwindigkeiten von Wasserstoff/Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar) in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis. — : Simulation, Symbole: Experimente; \circ : Miller, Evers und Skinner ($\times 1,10$) [128], \odot : Gibbs und Calcote [70], \boxplus : Senior ($\times 1,10$) [162], \blacktriangle : Smith und Pickering ($\times 1,20$) [168], \triangle : Günther und Janisch [84], \bullet : Andrews und Bradley [5], \times : Burwasser und Pease [30], \diamond : Günther und Janisch [85], \square : Jahn ($\times 1,20$) [95], ∇ : Bartholomé [11], \blacksquare : Scholte und Vaags ($\times 1,20$) [158], \blacklozenge : Edmondson und Heap [49].

Durchgeführte Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammgeschwindigkeit für Äquivalenzverhältnisse von 0,6, 1,0, 1,6 und 4,6 zeigen die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen in Abhängigkeit vom H_2/O_2 -Verhältnis (Abb. 5.2). Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion bedeutet bei positiver Sensitivität eine Beschleunigung der Flammgeschwindigkeit und bei negativer eine Verzögerung. Den größten Einfluß auf die Flammgeschwindigkeit haben die Kettenverzweigungsreaktionen, H-Bildungsreaktionen und Abbruchreaktionen:



Unabhängig vom Äquivalenzverhältnis hat die Verzweigungsreaktion (5.1) einen beschleunigenden Einfluß auf die Flammgeschwindigkeit. Des weiteren ist auffällig, daß unter brennstoffarmen und -reichen Bedingungen einige wenige Reaktionen sehr große Sensitivi-

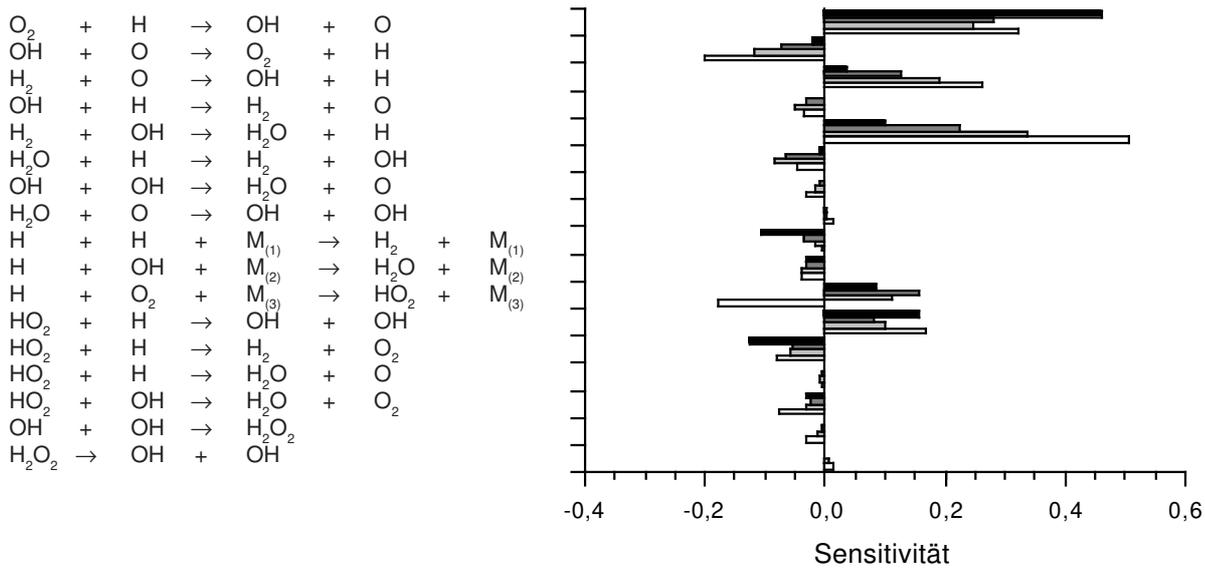


Abbildung 5.2: Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammgeschwindigkeiten einer mageren (weiß, $\phi = 0,6$), einer stöchiometrischen (hellgrau, $\phi = 1,0$) und zweier brennstoffreicher (dunkelgrau, $\phi = 1,6$ und schwarz, $\phi = 4,6$) Wasserstoff/Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar).

vitäten aufweisen. Bei mageren Bedingungen führen Reaktionen, die H-Atome oder OH-Atome bilden zur Beschleunigung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und diejenigen die diese Radikale verbrauchen zur Verzögerung. Unter brennstoffreichen Bedingungen hat die Kettenverzweigungsreaktion (5.1) die größte positive Sensitivität gefolgt von der Kettenverzweigungsreaktion (5.5). Zusätzlich verzögern die Rekombinationsreaktionen (5.4) und (5.7) und die Abbruchreaktion (5.6) die Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

5.1.2 Flammgeschwindigkeiten von H₂-CO-Flammen

Kohlenmonoxid ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Das Oxidationsprodukt CO wird langsam durch die Reaktion



in das Oxidationsprodukt Kohlendioxid unter Wärmefreisetzung umgesetzt. Die CO-, CO₂-, CHO- und CH₂O-Reaktionen stellen zusammen mit den H₂-O₂-Reaktionen einen weiteren wichtigen Teilmechanismus in der Kohlenwasserstoffverbrennung dar. Der Reaktionsmechanismus umfaßt 72 Reaktionen zwischen 13 Spezies. Zur Validierung werden neue Messungen der Flammgeschwindigkeiten in CO-H₂/Luft-Flammen [183] herangezogen. Die Experimente – (95 % CO + 5 % H₂)/Luft-Flammen, (50 % CO + 50 % H₂)/Luft-Flammen, stöchiometrische CO-H₂/Luft-Flammen mit Variation des H₂/CO-Verhältnisses und magere 14% und 20% (CO + H₂)/Luft-Flammen – stellen eine gute Möglichkeit zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion (5.8) dar. Trotz einiger Anstrengungen der Experimentatoren sind diese Koeffizienten für hohe Temperaturen immer noch sehr unsicher. Aufgrund des Vergleiches von Simulationsergebnissen in CO-H₂O/Luft-Flammen mit älteren Messungen [34, 158] wurden für die Koeffizienten der Reaktion (5.8) relativ hohe Werte im CEC-Report 1992 [13] empfohlen: $6,32 \cdot 10^6 T^{1,5} \exp(2,08 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, die 25% über den experimentellen Untersuchungen liegen. Durchgeführte Simulationen zu den neuen Messungen in H₂-CO-Flammen

mit diesen Werten führen zu erhöhten Flammgeschwindigkeiten. Bessere Übereinstimmung erhält man mit $4,76 \cdot 10^7 T^{1,23} \exp(-0,29 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [62] für die Reaktion (5.8). Die Abbildungen 5.3, 5.4 und 5.5 zeigen den Vergleich der berechneten Flammgeschwindigkeiten mit den gemessenen. Die Übereinstimmungen sind für brennstoffarme und -reiche Bedingungen für alle Flammen gut.

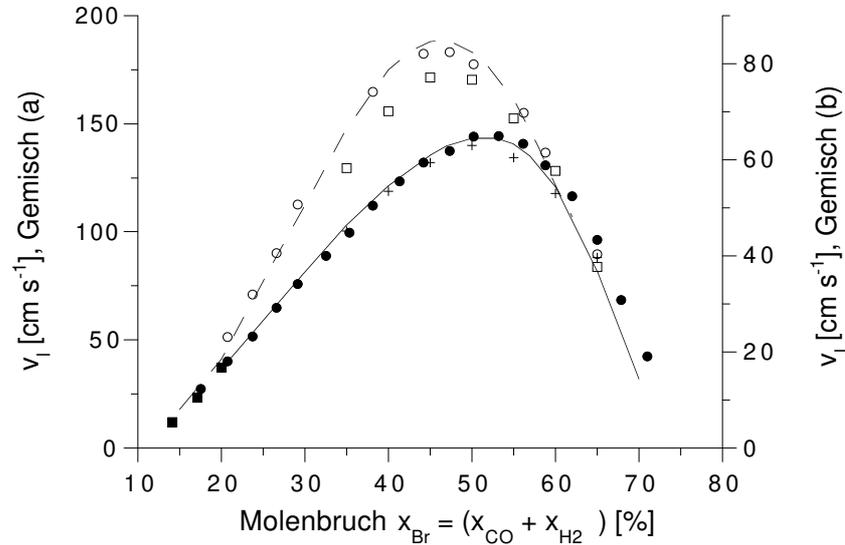


Abbildung 5.3: Flammgeschwindigkeiten von CO-H₂/Luft-Mischungen ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$) in Abhängigkeit vom Brennstoffgehalt. Symbole: Messungen, Linien. Simulation: a) (50 % CO - 50 % H₂)/Luft-Mischung, - - -, \circ : *Mc Lean et al.* [125], \square : *Scholte und Vaags* [158]; b) (95 % CO - 5 % H₂)/Luft-Mischung, —, \bullet : *Mc Lean et al.* [125], +: *Scholte und Vaags* [158], \blacksquare : *Vagelopoulos und Egolfopoulos* [183].

Die ermittelte Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammgeschwindigkeit für die (50 % CO + 50 % H₂)/Luft-Flammen (Abb. 5.7) und stöchiometrische CO-H₂/Luft-Flammen mit Variation des H₂/CO-Verhältnisses (Abb. 5.7) weist deutlich auf den großen Einfluß der Reaktion (5.8) hin. Bei brennstoffreichen Bedingungen hat die Rekombinationsreaktion



eine verzögernde Wirkung auf die Flammenfortpflanzung, da die für Kettenverzweigungsreaktionen wichtigen H-Atome verbraucht werden. Des weiteren haben die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen der Knallgas-Flammen auch im H₂-CO/Luft-Flammen einen großen Einfluß auf die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit.

In Flammen mit einem hohen CO-Anteil hat die Wahl der Arrheniusparameter der wichtigsten Kettenverzweigungsreaktion (5.1) in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und der Hauptabbaureaktion des CO bei hohen Temperaturen, der unter Wärmefreisetzung zu CO₂ führt und dessen Rückreaktion maßgeblich an der Einstellung des Wassergleichgewichtes beteiligt ist, einen entscheidenden Einfluß auf die Flammgeschwindigkeit. Weiterhin zeigen die OH-Radikale produzierenden und verbrauchenden Reaktionen hohe Sensitivitäten. Hierbei sind besonders zu erwähnen die Gleichgewichtsreaktion



und die Abbaureaktion (5.5) von HO_2 . Mit Abnahme des CO-Anteils im Gemisch sind die sensitiven Reaktionen im H_2 -CO/Luft-Gemisch denen einer reinen Knallgasflamme sehr ähnlich.

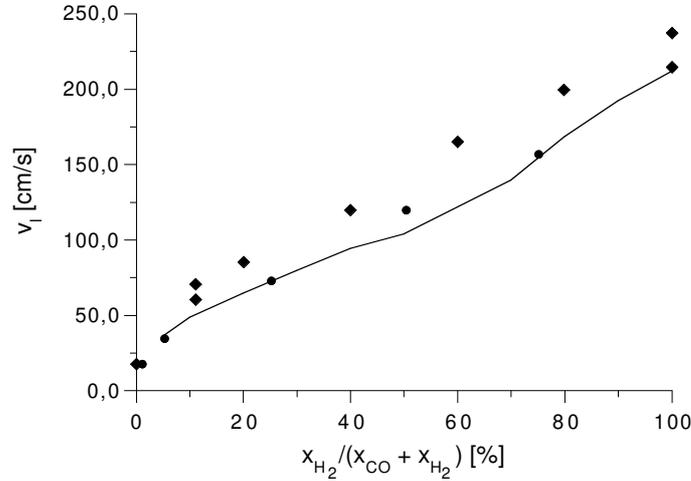


Abbildung 5.4: Flammengeschwindigkeiten von stöchiometrischen CO- H_2 /Luft-Mischungen bei $T_u = 298$ K und $p = 1$ bar. Das Verhältnis der Molenbrüche $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{CO})$ von 0 bis 100 variiert. — : Simulation, •: Messung von *Mc Lean et al.* [125], ◆: Messung von *Günther und Janisch* [84].

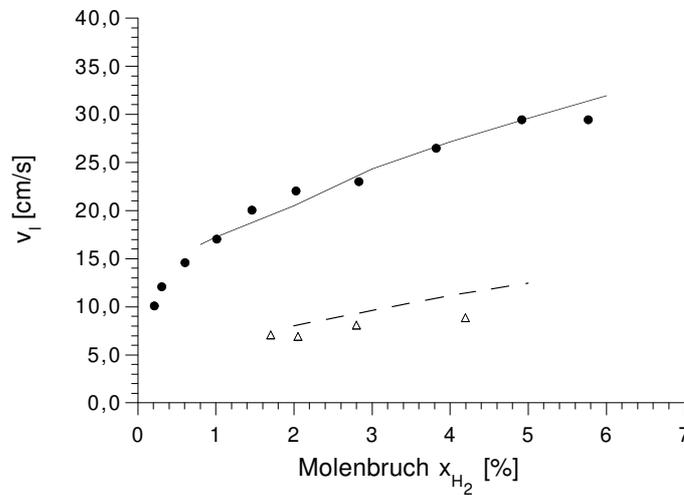


Abbildung 5.5: Flammengeschwindigkeiten von brennstoffarmen CO- H_2 /Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar) in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt. Linien: Simulation, Symbole: Messungen von *Vagelopoulos und Egolfopoulos* [183]; a) 20 % (CO- H_2)/Luft-Mischung, —, •; b) 14 % (CO- H_2)/Luft-Mischung, - - -, Δ .

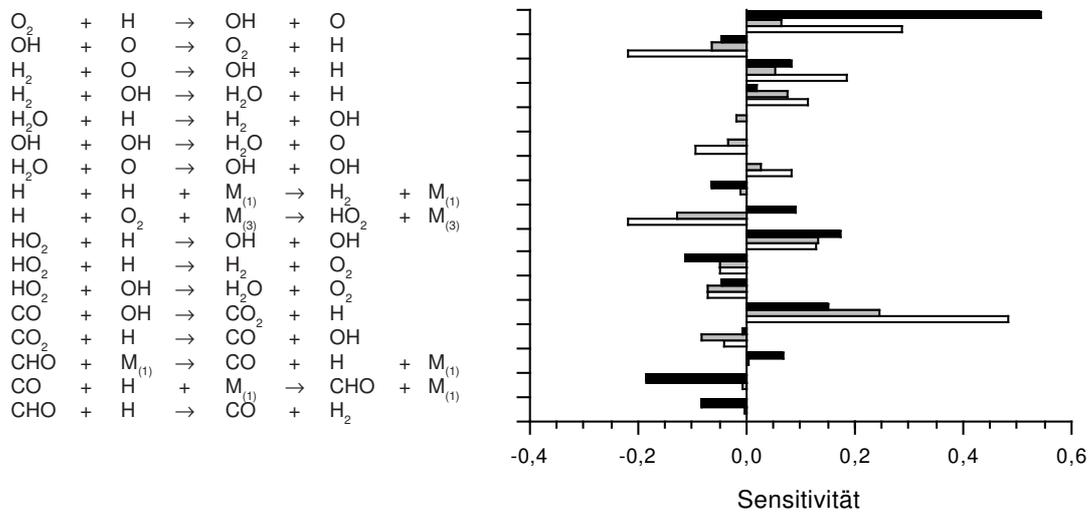


Abbildung 5.6: Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammgeschwindigkeiten einer mageren (weiß, $\phi = 0,6$), einer stöchiometrischen (grau) und einer brennstoffreichen (schwarz, $\phi = 3,5$) (50 % CO - 50 % H₂)-Luft-Mischung ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar). Sensitivitäten, deren Beträge kleiner als 0,05 sind, wurden nicht dargestellt.

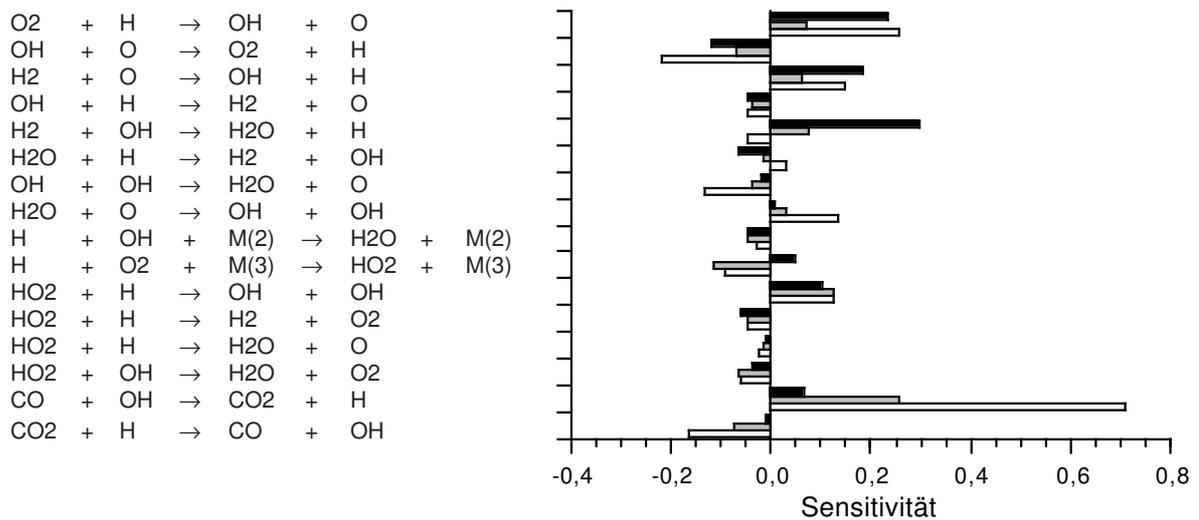


Abbildung 5.7: Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammgeschwindigkeiten für H₂/(CO+H₂) Verhältnisse von 10% (weiß), einer 50% (hellgrau) und 90% (schwarz) CO-H₂-Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar). Sensitivitäten, deren Beträge kleiner als 0,02 sind, wurden nicht dargestellt.

5.1.3 Flammengeschwindigkeiten von Methan-Flammen

Im folgenden wird der C_4 -Mechanismus anhand der Berechnung von Flammengeschwindigkeiten für Methan-Mischungen überprüft. Hierzu standen zahlreiche Messungen für Methan/Luft-Mischungen bei $T_u = 298$ K und $p = 1$ bar zur Verfügung und ein Experiment, in dem das Inertgas der Luft (Stickstoff) durch Argon ausgetauscht wurde. Den Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten für Äquivalenzverhältnisse von $\phi = 0,6$ bis $1,6$ zeigt Abbildung 5.8. Die Lage der maximalen Flammengeschwindigkeit bei $\phi = 1,1$ stimmt gut mit den Experimenten überein. Für die Größe der maximalen Flammengeschwindigkeit schwanken die existierenden Meßergebnisse für Methan/Luft-Flammen von $38,4$ cm/s bis $44,5$ cm/s. Neue Messungen [51, 184, 183] bestätigen die Feststellung von *Williams* [169], daß unter diesen Bedingungen von den anderen Autoren leicht zu hohe Meßwerte ermittelt wurden. Diese Erkenntnis beruht auf der Entwicklung einer neuen Meßmethode – der „counterflow flame technique“ [52, 209] – zur Bestimmung der Flammengeschwindigkeit. Im brennstoffreichen Bereich zeigen die berechneten Flammengeschwindigkeiten eine sehr gute Übereinstimmung mit den neuen Meßwerten. Für magere Bedingungen liegen die errechneten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zwischen den neuen und alten Messungen.

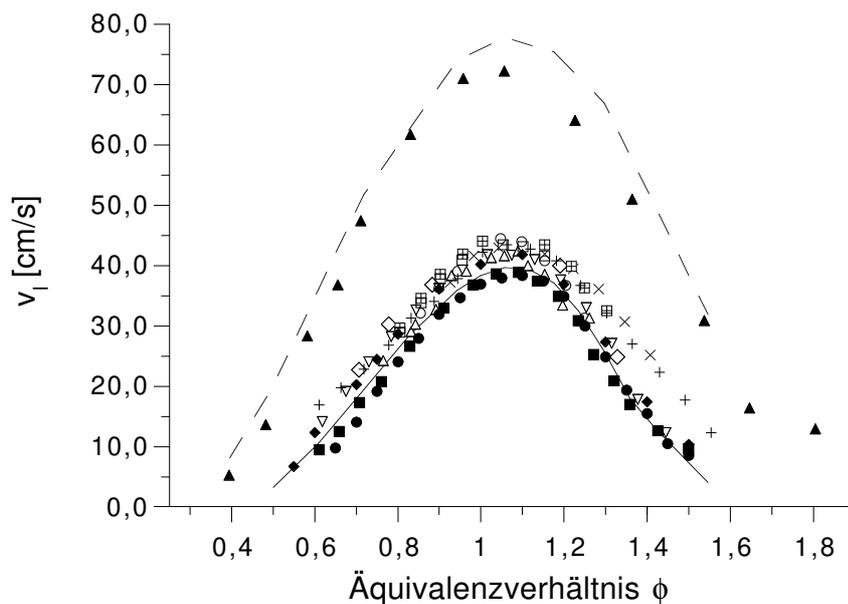


Abbildung 5.8: Vergleich von gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten von a) Methan/Luft-Flammen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar, — : Simulation, Symbole: Messungen, \boxplus : *Gibbs und Calcote* [70], \square : *Caldwell* [31], \circ : *Singer et al.* [163], \triangle : *Clingman* [40], \diamond : *Rosser et al.* [152], \times : *Lindow* [112], $+$: *Andrews und Bradley* [4], ∇ : *Günther und Janisch* [85] \bullet : *Maaren und de Goey* [184], \blacksquare : *Vagelopoulos et al.* [183], \blacklozenge : *Egolfopoulos et al.* [51], b) Methan/Sauerstoff/Argon-Flammen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar), - - -: Simulation, \blacktriangle : *Vagelopoulos et al.* [183].

Der Einfluß des Inertgases auf die Flammengeschwindigkeit ist durch den Vergleich der Messungen von Methan/Luft- und Methan-Sauerstoff-Argon-Mischungen zu sehen. Die Flammengeschwindigkeiten für Mischungen mit Stickstoff als Inertgas sind um 50% niedriger als die für Argon. Dies resultiert aus den verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten der druckabhängigen Reaktionen – das Verhältnis der Stoßeffectivitäten von Stickstoff und

Argon ist 1,14 – und aus unterschiedlicher Wärmekapazität ($c_{p,N_2}/c_{p,Ar} \approx 1,6$). Unter Berücksichtigung, das die Meßwerte des Autors für Methan/Luft-Flammen zu den niedrigsten gehörten, zeigen die Flammengeschwindigkeiten für brennstoffarme und -reiche Methan-Sauerstoff-Argon-Mischungen eine gute Übereinstimmung. Lediglich für Äquivalenzverhältnisse von 1,0 bis 1,2 sind die errechneten Geschwindigkeiten etwas erhöht.

Sensitivitätsanalysen bezüglich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v_1 für eine magere, eine stöchiometrische und eine fette Methan/Luft-Flamme (Abb. 5.9) zeigen bei allen Flammen, daß die Reaktionen des H_2 -CO- O_2 -System die größten Sensitivitäten aufweisen. Dies betrifft insbesondere die Reaktionen

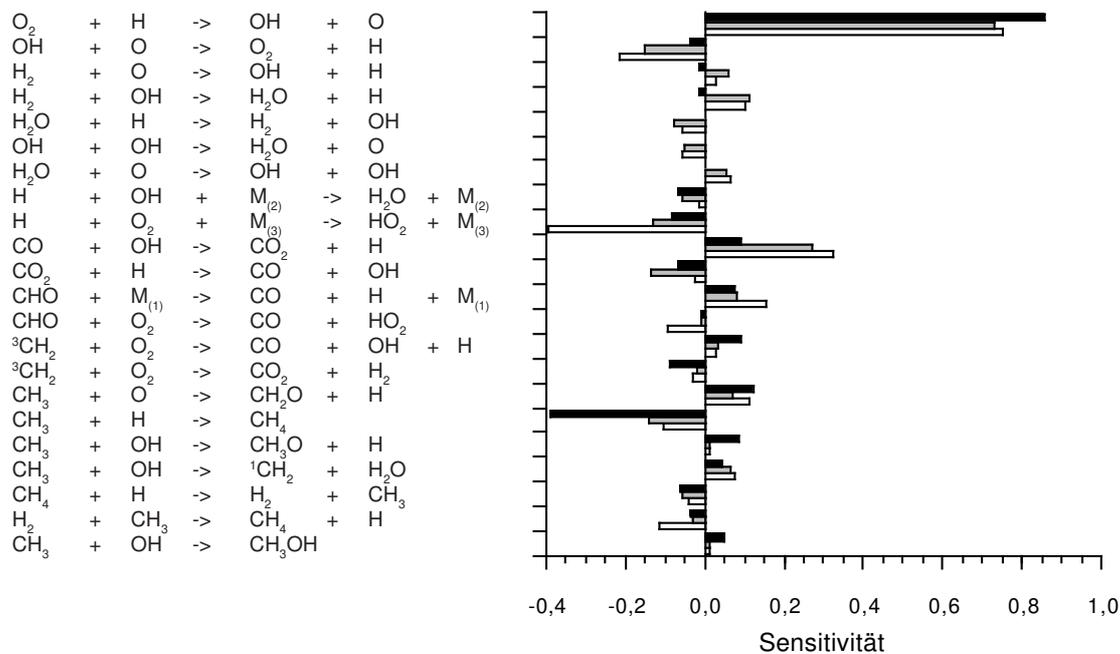
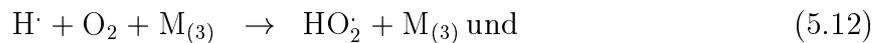
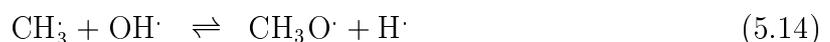


Abbildung 5.9: Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammengeschwindigkeiten für eine magere (weiß, $\phi = 0,6$), stöchiometrische (grau) und brennstoffreiche (schwarz, $\phi = 1,3$) Methan/Luft-Mischung ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar). Sensitivitäten, deren Beträge kleiner als 0,05 sind, wurden nicht dargestellt.

Weiterhin wurden für die CH_3 -Reaktionen – insbesondere diejenigen mit OH-Radikalen – große Sensitivitäten berechnet:



Die Abbruchreaktion (5.15) verzögert die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und steht in Konkurrenz zu der Reaktion (5.14), die durch die Produktion von H-Atome und Methoxyradikalen die Methan-Oxidation beschleunigen. Die CH_3O -Radikale zerfallen schnell in weitere

H-Atome und Formaldehyd. Unter brennstoffreichen Bedingungen hat die Rekombinationsreaktion von Methylradikalen und H-Atomen eine stark negative Sensitivität, deren Betrag nur durch die wichtigste Kettenverzweigungsreaktion (5.20) übertroffen wird.

5.1.4 Flammengeschwindigkeit von Ethanal-Flammen

Ethanal wird neben dem Formaldehyd in größeren Mengen während der Oxidation bei tiefen Temperaturen (kalten Flammen) gebildet. Zur Kontrolle der Elementarreaktionen der Ethanal-Oxidation wurden Messungen von Ethanal/Luft-Flammen unter Standardbedingungen – $p = 1$ bar und $T_u = 298$ K – für Äquivalenzverhältnisse von 0,7 bis 1,4 herangezogen (Abb. 5.10). Leider sind aus der Literatur nur Meßwerte von einem Autor aus dem Jahre 1959 bekannt. Der Vergleich der berechneten und experimentellen Daten zeigt, daß der Mechanismus hier noch einige Schwächen hat. Jedoch weisen Vergleichsrechnungen (Abb. 5.10) mit den Reaktionsmechanismen von *Chevalier* [34] und *Karbach* [97] Abweichungen in gleicher Größenordnung auf, wobei das Oxidationsverhalten des Reaktionsmechanismus von *Chevalier* [34] dem in dieser Arbeit vorgestellten Mechanismus sehr ähnlich ist.

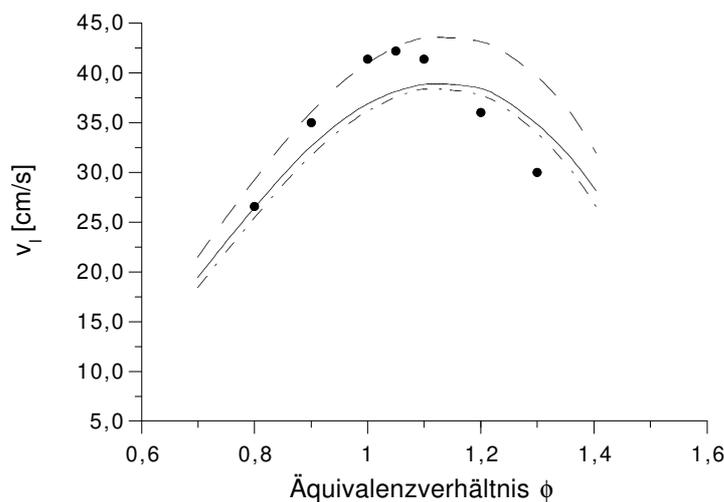


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeiten von Ethanal/Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar) vom Äquivalenzverhältnis. •: Messungen von *Gibbs und Calcote* [70], Linien: Simulation mit verschiedenen Mechanismen; —: vorgestellte Mechanismus dieser Arbeit, - - -: Mechanismus von *Karbach* [97] - · -: Mechanismus von *Chevalier* [34].

Sensitivitätsanalysen bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der beteiligten Elementarreaktionen für die laminare Flammgeschwindigkeit von mageren, stöchiometrischen und fetten Ethanal/Luft-Flammen sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die größte berechnete positive Sensitivität hat für alle Brennstoffgemische die wichtigste Kettenverzweigungsreaktion der Kohlenwasserstoff-Flammen und die wichtigste CO-Abbaureaktion:



Verzögernden Einfluß auf die Flammenfortpflanzung zeigen die H-Atom verbrauchenden Reaktionen. Hierzu zählen insbesondere die Rückreaktion der eben erwähnten Reaktionen, die Bildungsreaktion von HO_2 -Radikalen, die Rekombinationsreaktion von CH_3 -Radikalen und H-Atomen zu Methan und die H-Abstraktion von Ethanal zu CH_2CHO

und Wasserstoff. Die H-Abstraktion von Ethanal zu CH_3CO und Wasserstoff beschleunigt die Oxidation von Ethanal.

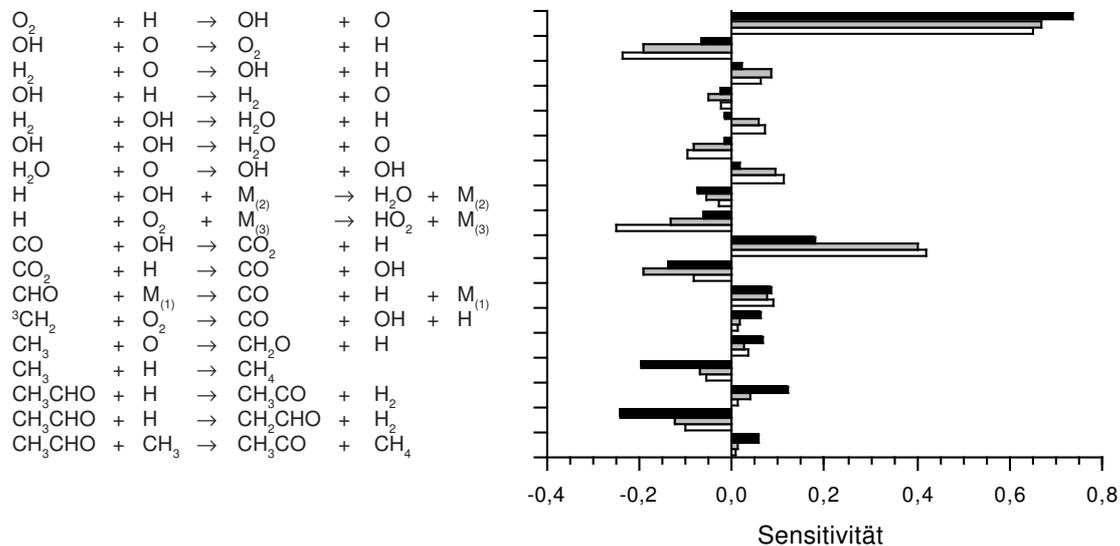


Abbildung 5.11: Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammgeschwindigkeiten für magere (weiß, $\phi = 0,7$), stöchiometrische (grau) und brennstoffreiche (schwarz, $\phi = 1,4$) Ethanal/Luft-Mischungen ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$). Sensitivitäten, deren Beträge kleiner als 0,05 sind, wurden nicht dargestellt.

5.1.5 Flammgeschwindigkeiten von Alkohol- und C_2 - C_4 -Brennstoff-Flammen

Es werden Simulationsergebnisse für Flammgeschwindigkeiten von Methanol-, Ethanol-, Ethin-, Ethen-, Ethan-, Propen-, Propan-, But-1-en- und n-Butan-Flammen präsentiert. Die Untersuchung der Oxidation von Methanol und Ethanol ist im Hinblick auf die Verwendung als Ersatzbrennstoff in Ottomotoren an Stelle von Benzin interessant. Für Temperaturen unter 900 K hat Methanol im Vergleich zu höheren Kohlenwasserstoffen wie Heptan einen späteren Zündpunkt [59], so daß es weniger zum Kopfen neigt. Für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom unter hohen Temperaturen ist die Bildung von Methanol und Ethanol von geringer Bedeutung.

Ethin ist neben Ethen eines der Hauptzwischenprodukte bei der Oxidation von höheren Kohlenwasserstoffen. Ethen entsteht überwiegend bei der β -Spaltung der Alkylradikale und Ethin aus den Abbaureaktionen des Ethens. Weiterhin steigt die Bedeutung der Ethin-Reaktionen unter brennstoffreichen Bedingungen. Die Ethanreaktionen sind insbesondere unter sauerstoffarmen Bedingungen bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen von Bedeutung, da die Rekombination zweier Methylradikale zu Ethan im Vergleich zu den anderen Konkurrenzreaktionen des Methylradikals einen immer größeren Anteil einnimmt. Propen, But-1-en und die C_3 - und C_4 -Alkylradikale sind wichtige Zwischenprodukte bei der Oxidation von höheren Kohlenwasserstoffen. Über ihre Reaktionspfade erfolgt der Abbau zu C_1 - und C_2 -Spezies. Außerdem sind in ihren Mechanismen Elementarreaktionen enthalten, die für die Rußbildung unter brennstoffreichen Bedingungen verantwortlich sind. Einige ihrer Elementarreaktionen sind nicht nur bei Zündprozessen von höheren

Kohlenwasserstoffen geschwindigkeitsbestimmend, sondern auch in Flammen.

In den folgenden Abbildungen werden die Simulationsergebnisse der einzelnen Stoffe für Brennstoff/Luft-Mischungen bei Normaldruck ($p = 1$ bar) und einer Frischgastemperatur von $T_u = 298$ K mit den experimentell ermittelten verglichen. Für die Brennstoffe Ethin, Ethen, Ethan und Propan standen hierfür auch experimentelle Daten, die nach neuen Meßmethoden ermittelt wurden, zur Verfügung. Diese Messungen wurden durch gefüllte Symbole in den Abbildungen gekennzeichnet. Die Resultate der Ethin- (Abb. 5.14), Ethen- (Abb. 5.15) und Propan-Mischungen (Abb. 5.18) geben das Oxidationsverhalten gut wieder. Für Äquivalenzverhältnisse größer als 1,8 sind die Ergebnisse der Simulation für Ethin-Flammen leicht größer als die gemessenen: dies liegt an der Vernachlässigung der Rußbildungspfade. Der Vergleich für Methanol (Abb. 5.12), Ethanol (Abb. 5.13), Ethan- (Abb. 5.16), Propen- (Abb. 5.17), But-1-en- (Abb. 5.19) und n-Butan-Flammen (Abb. 5.20) ist unter Berücksichtigung der differierenden gemessenen Werte zufriedenstellend. Es werden etwas zu hohe Flammengeschwindigkeiten für leicht brennstoffreiche Bedingungen errechnet. Bei Methanol/Luft-Flammen ist für die höhere Frischgastemperatur $T_u = 373$ K die Kurve zu der brennstoffreichen Seite verschoben. Die Höhe der maximalen Flammengeschwindigkeit kann jedoch gut reproduziert werden. Die Ergebnisse für Ethan geben für Äquivalenzverhältnisse um 1,1 leicht erhöhte Werte der Flammengeschwindigkeiten. In diesem Bereich weisen die Reaktionen



hohe Sensitivitätskoeffizienten auf. Für diese Reaktionen streuen die verfügbaren gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten erheblich. Bessere kinetische Daten hierfür wären wünschenswert.

Weiterhin zeigt Abbildung 5.18, daß auch der Einfluß des Druckes auf die Propan-Oxidation für alle Stöchiometrien wiedergegeben werden kann. Die Flammengeschwindigkeit nimmt mit Erhöhung des Druckes ab. Durch die Variation des Druckes ist die Überprüfung der Geschwindigkeitskoeffizienten der druckabhängigen Reaktionen möglich.

Zuletzt wird ein Vergleich mit experimentellen Daten für Ethin und Ethen gezeigt, wobei das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis variiert wurde. In beiden Fällen ist der Inertgasanteil des brennbaren Gemisches erhöht worden. Der Sauerstoffanteil im verwendeten Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch liegt für Ethin bei 13% und für Ethen bei 18%. Der Vergleich der numerischen Simulation mit den gemessenen Daten (Abb. 5.21) ergibt für Ethen eine gute Übereinstimmung während für Ethin die berechneten Werte für Äquivalenzverhältnisse von 1,3 bis 1,5 über den experimentell ermittelten liegen. Ähnliche Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten für Ethin wurden auch von *Egolfopoulos et al.* [51] festgestellt. Im Vergleich zu den Ethin/Luft-Flammen ist bei diesen Flammen der Inertgasanteil höher, wodurch die Flammentemperatur niedriger ist und die druckabhängigen Reaktionen stärkeren Einfluß auf das Oxidationsverhalten haben.

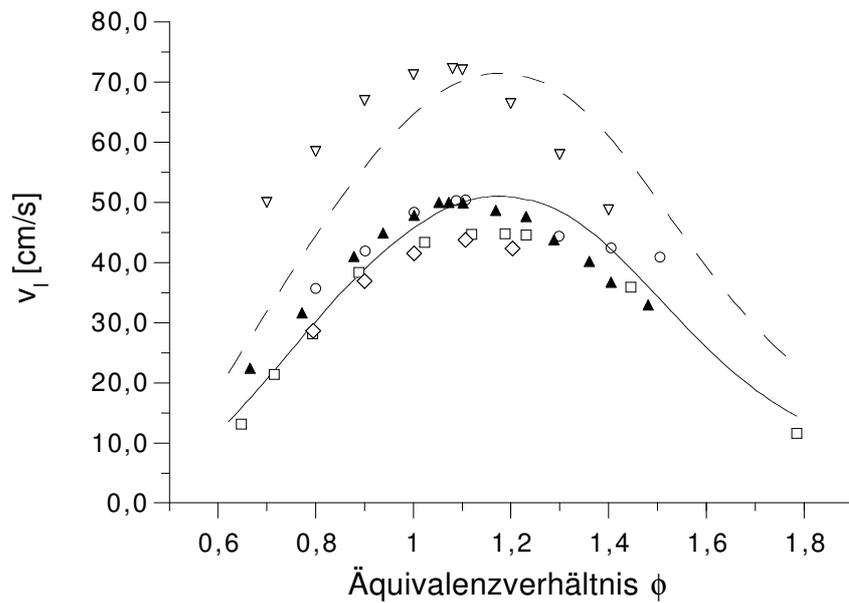


Abbildung 5.12: Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeiten von Methanol/Luft-Mischungen vom Äquivalenzverhältnis. Symbole: Messungen, Linien: Simulation; a) $T_u = 298$ K, $p = 1$ bar, —, \circ : Gibbs und Calcote [70], \square : Wisser und Hill [206]; \diamond : Metghalchi und Keck [127], \blacktriangle : Gülder [83] b) $T_u = 373$ K, $p = 1$ bar, ---, ∇ : Gibbs und Calcote [70].

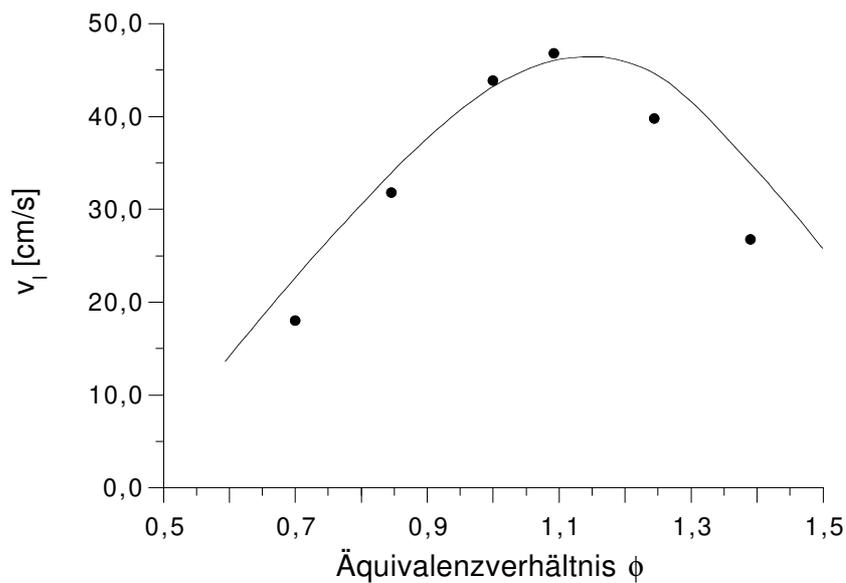


Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeiten von Ethanol/Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar) vom Äquivalenzverhältnis. —: Simulation, \bullet : Gülder [83].

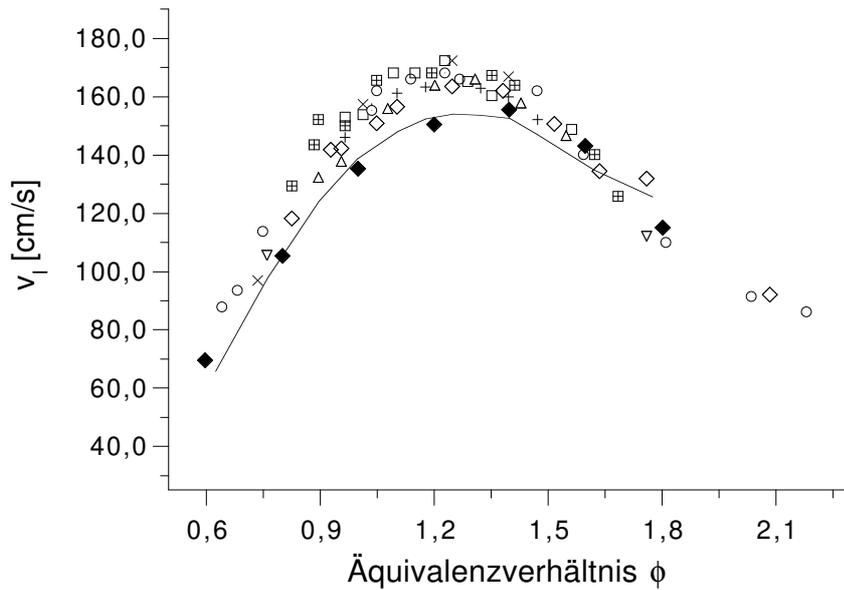


Abbildung 5.14: Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeiten von Ethin/Luft-Mischungen bei verschiedenen Drücken und Äquivalenzverhältnissen; Linie: Simulation, Symbole: Messungen, $T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1,0 \text{ bar}$, — : Simulation, \boxplus : *Friedman und Burke* ($\times 1,10$) [64], \square : *Bartholomé* [11], \circ : *Smith* ($\times 1,15$) [167], \triangle : *Linnet et al.* ($\times 1,05$) [113], \diamond : *Gilbert* ($\times 1,05$) [71], \times : *Gibbs und Calcote* ($\times 1,10$) [70], $+$: *Scholte und Vaags* ($\times 1,10$) [158], ∇ : *Rallis* [150], \odot : *Günther und Janisch* [84], \blacklozenge : *Egolfopoulos et al.* [51].

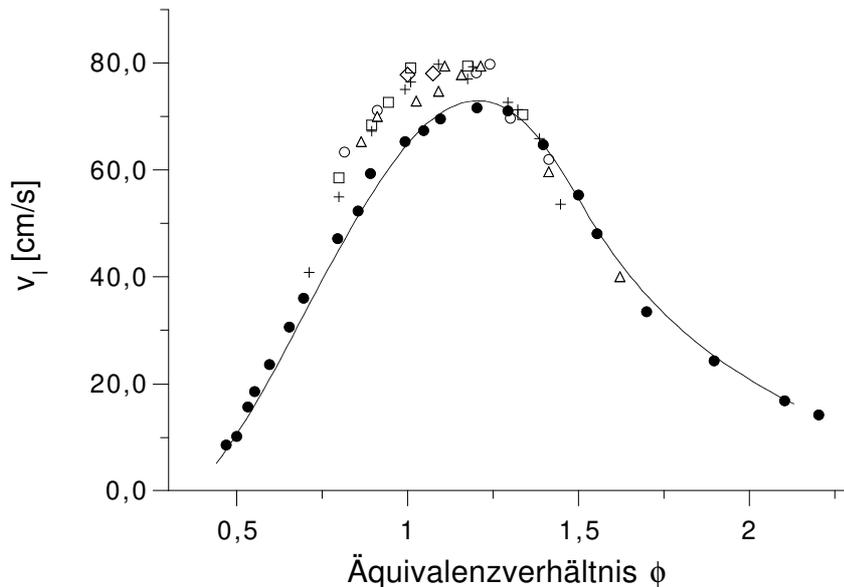


Abbildung 5.15: Flammgeschwindigkeiten von Ethen/Luft-Mischungen ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1,0 \text{ bar}$). — : Simulation, Symbole: Messungen; \triangle : *Bartholomé* [11], \square : *Smith* ($\times 1,15$) [167], $+$: *Gibbs und Calcote* ($\times 1,10$) [70], \circ : *Raezer und Olsen* [149], \diamond : *Günther und Janisch* [84], \bullet : *Egolfopoulos et al.* [51].

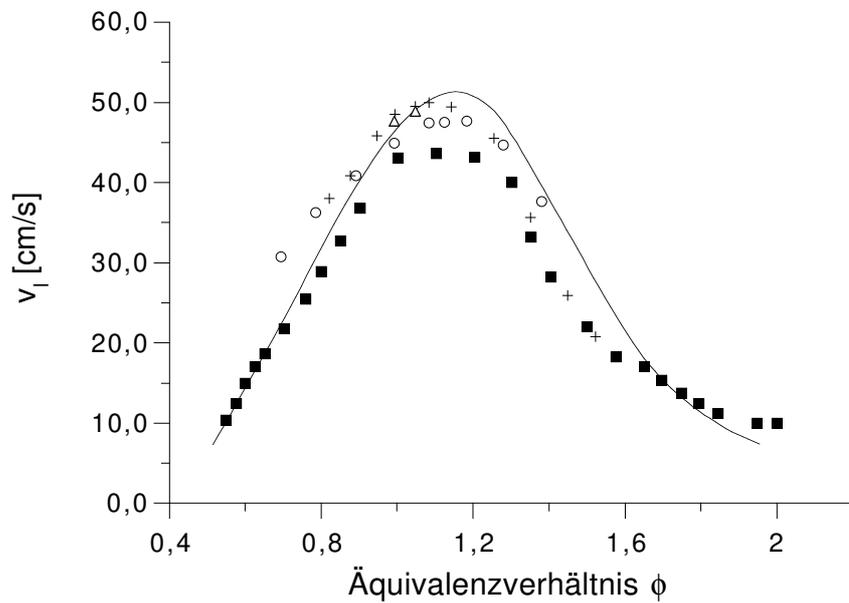


Abbildung 5.16: Flammgeschwindigkeiten von Ethan/Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1,0$ bar). —: Simulation, Symbole: Messungen; \circ : Gibbs und Calcote [70], $+$: Scholte und Vaags ($\times 1,10$) [158], Δ : Lindow [112], \blacksquare : Egolfopoulos et al. [51].

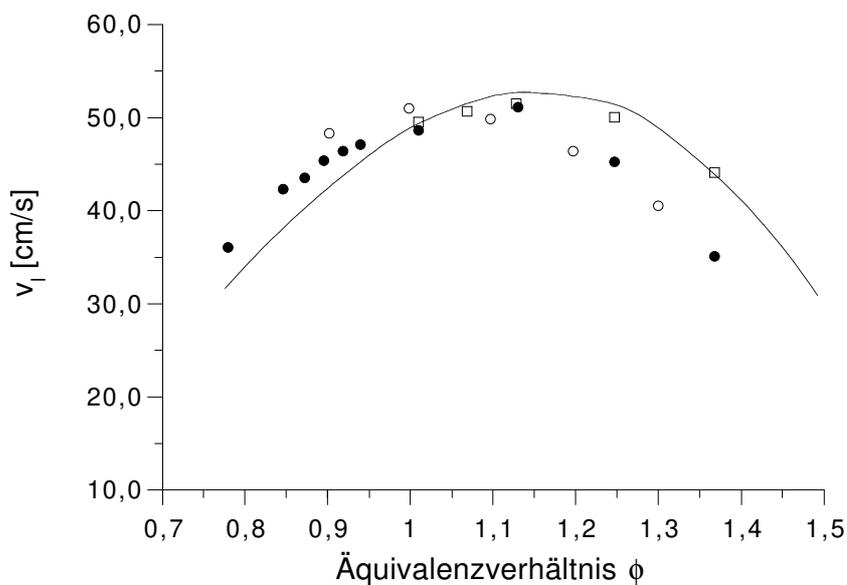


Abbildung 5.17: Flammgeschwindigkeiten von Propen/Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar). —: Simulation, Symbole: Messungen; \circ : Gibbs und Calcote [70], \bullet : Scholte und Vaags ($\times 1,14$) [158], \square : Gerstein ($\times 1,18$) [69].

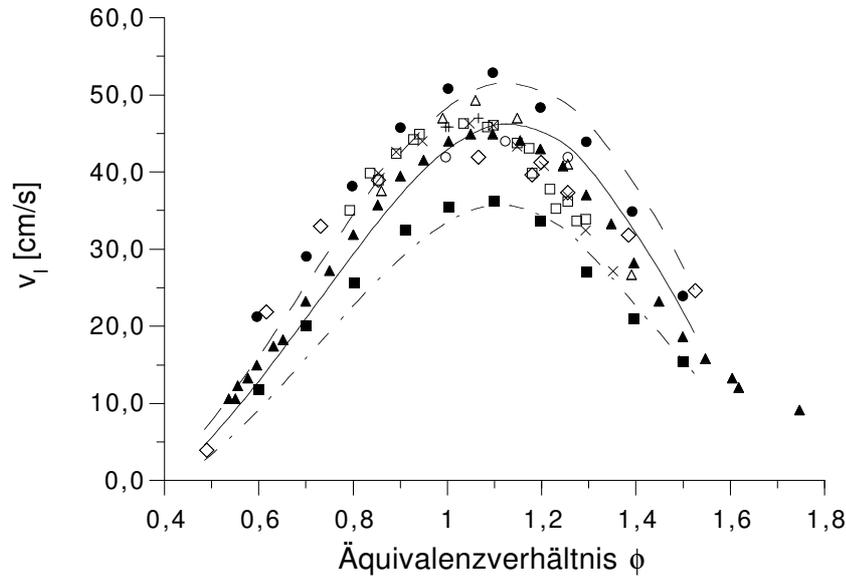


Abbildung 5.18: Flammgeschwindigkeiten von Propan/Luft-Mischungen bei verschiedenen Drücken. Linien: Simulation, Symbole: Experimentelle Daten; a) $T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1,0 \text{ bar}$, —, \square : Gibbs und Calcote [70], \triangle : Scholte und Vaags ($\times 1,14$) [158], \circ : Gerstein ($\times 1,18$) [69], $+$: Günther und Janisch [84], \diamond : Egerton [50], \times : Singer [163], \blacktriangle : Egolfopoulos et al. [51], b) $T_u = 298 \text{ K}$, $p = 0,5 \text{ bar}$, - - -, \bullet : Egolfopoulos et al. [51], c) $T_u = 298 \text{ K}$, $p = 2,0 \text{ bar}$, - - - -, \blacksquare : Egolfopoulos et al. [51].

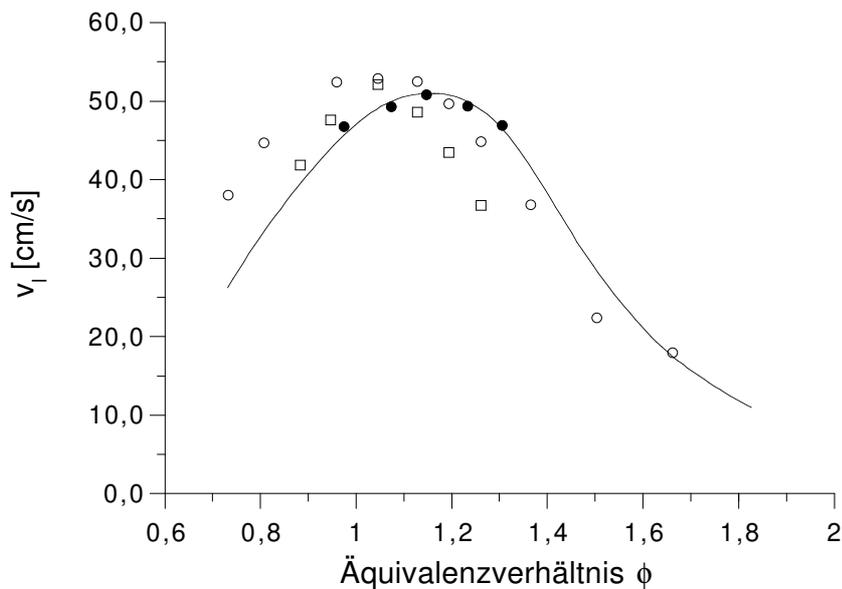


Abbildung 5.19: Flammgeschwindigkeiten von n-But-1-en/Luft-Mischungen ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$). Symbole: Messungen, —: Simulation; \square : Scholte und Vaags ($\times 1,14$) [158], \circ : Günther und Janisch [84], \bullet : Gerstein ($\times 1,18$) [69].

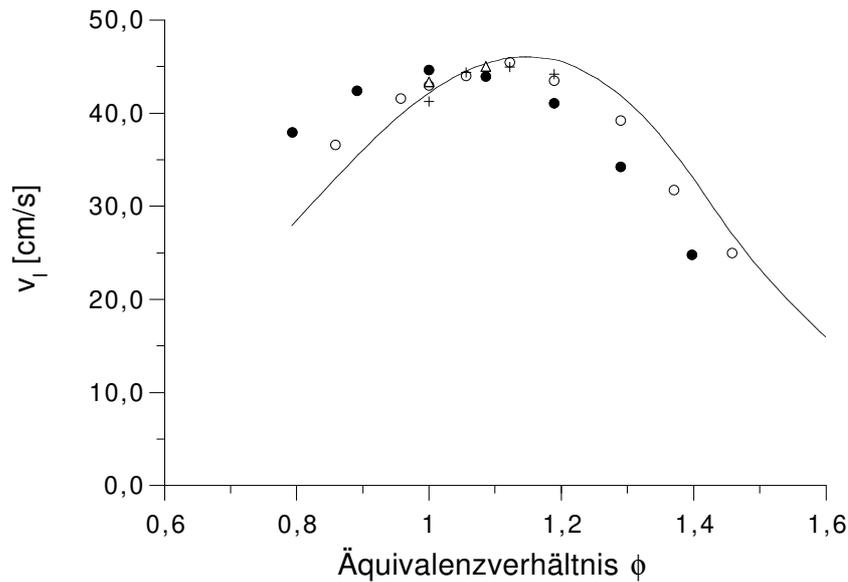


Abbildung 5.20: Flammgeschwindigkeiten von n-Butan/Luft-Mischungen ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$). Symbole: Experimentelle Daten, —: Simulation; \circ : Scholte und Vaags ($\times 1,14$) [158], \triangle : Günther und Janisch [84], $+$: Gerstein ($\times 1,18$) [69], \bullet : Gibbs und Calcote [70].

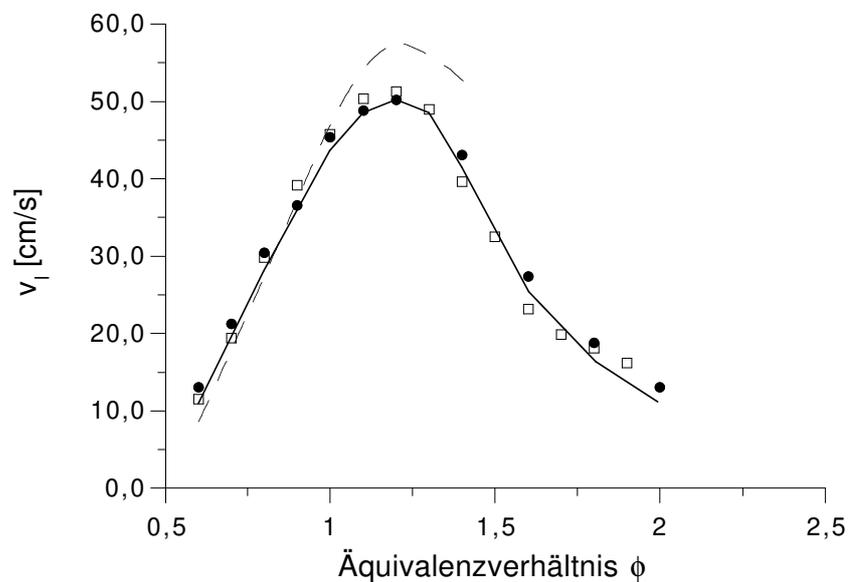


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeiten von Ethin- und Ethen-Flammen ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1,0 \text{ bar}$) mit einem Sauerstoff/Stickstoffverhältnis von $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2) = 13\%$ für Ethin und $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2) = 18\%$ für Ethen. Linien: Simulation, Symbole: Messungen von *Egolfopoulos et al.* [51]; Ethen: —, \bullet ; Ethin: - - -, \square .

5.2 Oxidation von unverzweigten höheren Alkanen

Unverzweigte Alkane sind wichtige Elemente kommerzieller Brennstoffe und werden auch zur Modellierung von realen Brennstoffen gerne herangezogen. Ihr Oxidationsprozeß ist schon relativ gut verstanden. Die Oxidation von linearen Alkanen mit weniger als vier Kohlenstoffatomen wurde bereits in dem vorherigen Unterkapitel behandelt, so daß hier nur die Oxidation von höheren Alkanen ($C > 4$) beschrieben wird. Für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen sind leider nur wenige experimentelle Daten vorhanden, deren Ergebnisse teilweise auch noch stark streuen, so daß für die Beurteilung der Qualität dieser Mechanismen die Ergebnisse der homologen Glieder der Verbindungen herangezogen werden müssen.

Der Abbau des Brennstoffes erfolgt hauptsächlich durch H-Abstraktion von reaktiven Teilchen wie OH, H, HO₂. Die gebildeten Alkylradikale zerfallen bei den hohen Temperaturen schnell durch Spaltung der C–C-Bindung in β -Position zur Radikalposition zu kleineren Alkylradikalen und Alkenen. Die Spaltung ist wesentlich schneller als die direkte Oxidation mit einem Sauerstoffmolekül. Erst bei Methyl- und Ethylradikalen stellt die direkte Oxidation eine Konkurrenzreaktion zur Spaltung dar. Dieses Verhalten ist auch der Grund für das ähnliche Verhalten der Kohlenwasserstoffe. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind im Knallgas-, Kohlenmonoxid- und C₁-C₂-System. Der Abbau der Moleküle mit größerer Kohlenstoffanzahl erfolgt sehr schnell. Somit hängt die Qualität der berechneten Werte (laminare Flammgeschwindigkeit und Konzentrationsprofile) unter Bedingungen, wie sie in Flammen herrschen, stark von der Güte des C₁-C₂-Systems ab.

5.2.1 Oxidation von n-Pentan

Einen Vergleich berechneter Flammgeschwindigkeiten von n-Pentan/Luft-Mischungen bei 1 bar und Frischgastemperaturen von 298 K und 373 K mit entsprechenden experimentell ermittelten Daten ist in Abb. 5.23 in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses dargestellt. Die maximale Flammgeschwindigkeit wurde von *Gibbs und Calcote* [70] für beide Frischgastemperaturen bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,05 gemessen (43 cm/s bei 298 K, 62,9 cm/s bei 373 K) und stimmt recht gut mit den berechneten Werten überein. Außerdem kann unter Berücksichtigung der streuenden experimentellen Ergebnisse sowohl die Abhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit vom Brennstoff/Luft-Verhältnis bei beiden Temperaturen, als auch der Einfluß der unterschiedlichen Frischgastemperatur wiedergegeben werden. Eine leichte Verschiebung der gesamten Kurve ist analog zu den C₃- und C₄-Brennstoffen zu erkennen. Wenn man die Ursache der Verschiebung für C₃- und C₄-Brennstoffe beseitigt, wird auch die Verschiebung für höhere Kohlenwasserstoffe verschwinden. Bei ansteigender Frischgastemperatur erhöht sich die Flammgeschwindigkeit, da die Konzentration der reaktiven Radikale mit der Temperatur zu nimmt.

Die Abbaupfade der wichtigsten Reaktionen für Pentan zeigt Abb. 5.22. Dargestellt sind der thermische Zerfall des Alkans, die Isomerisierung der Alkylradikale und die β -Spaltung der Alkylradikale, wobei nur die Reaktionspfade für Moleküle mit einer Kohlenstoffanzahl größer als 4 dargestellt sind. Der Brennstoff wird sowohl bei einer Frischgastemperatur von 298 K als auch bei 373 K bevorzugt durch H-Abstraktion mittels der H, OH Radikale abgebaut. Hierbei ist der Anteil sekundärer Pentylradikale aufgrund der leichter zu spaltenden C–H-Bindung erwartungsgemäß höher. Die Einstellung des Gleichgewichts der primären und sekundären Pentylradikale erfolgt über Isomerisierung. Die gebildeten

Pentylradikale werden schnell durch β -Spaltung zu kleineren Molekülen abgebaut.

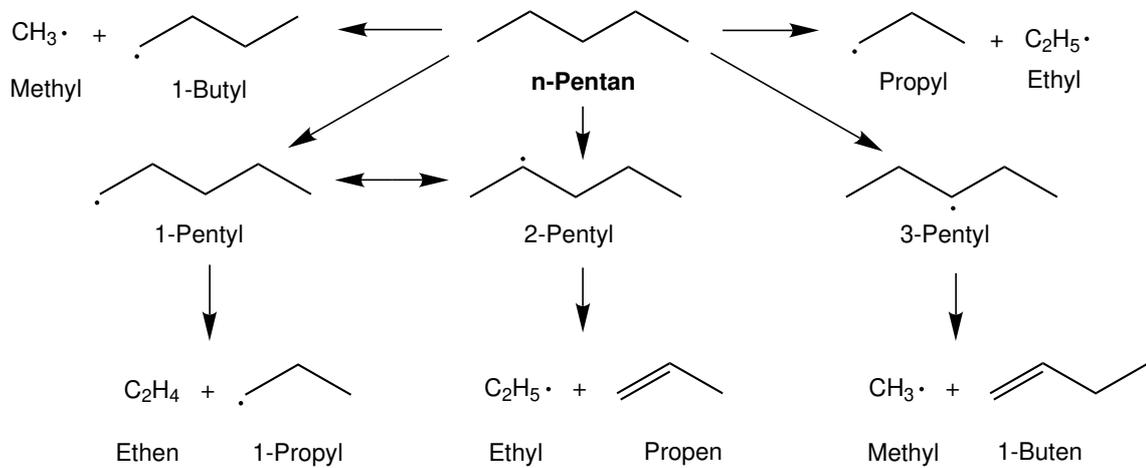


Abbildung 5.22: Reaktionspfade des thermischen Zerfalls und H-Abstraktionen der Alkane, der Isomerisierungsreaktionen und des β -Zerfalls der Alkylradikale der n-Pentan-Oxidation

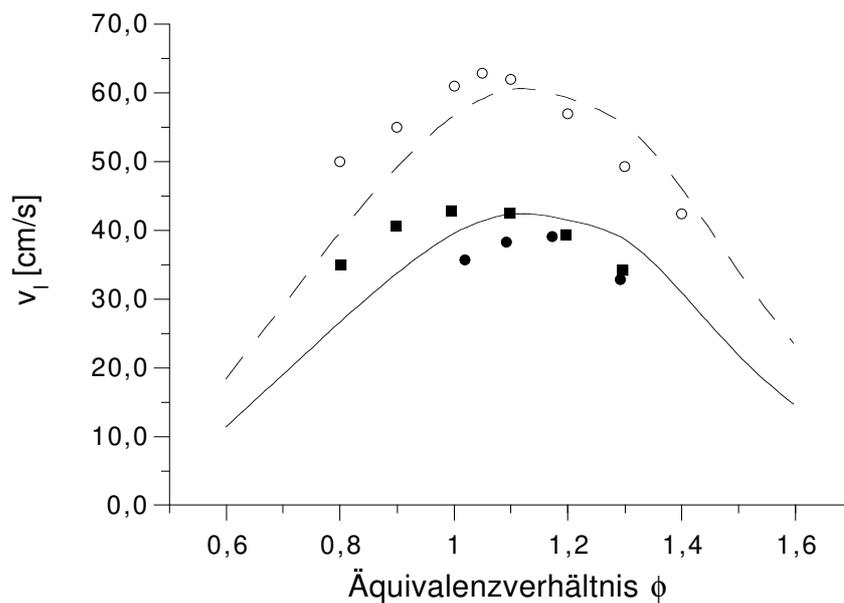


Abbildung 5.23: Flammgeschwindigkeiten von n-Pentan/Luft-Mischungen; a) $T_u = 298$ K, $p = 1$ bar, —: Simulation, ●: Messung von *Gibbs und Calcote* [70], ■: Messung von *Gerstein* [69]; b) $T_u = 373$ K, $p = 1$ bar, - - -: Simulation, ○: Messung von *Gibbs und Calcote* [70].

Die Sensitivitätsanalyse (Abb. 5.24) bestätigt, daß die reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Pentanoxidation Reaktionen des Knallgas- und C_1 -Systems sind. Lediglich die Startreaktionen des Brennstoffabbaus ergeben eine nennenswerte Sensitivität.

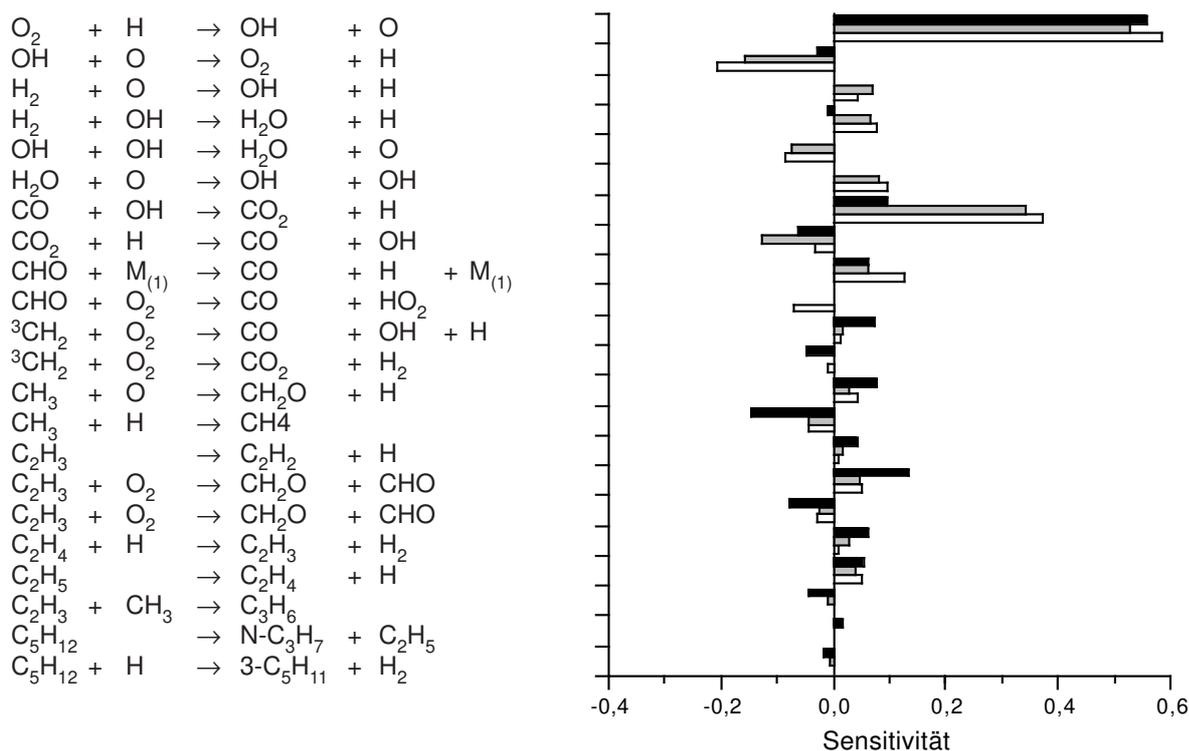


Abbildung 5.24: Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammgeschwindigkeit für eine magere (weiß, $\phi = 0,8$), eine stöchiometrische (grau, $\phi = 1,0$) und eine brennstoffreiche (schwarz, $\phi = 1,3$) n-Pentan/Luft-Mischung; $T_u = 298$ K, $p = 1$ bar.

5.2.2 Oxidation von n-Heptan

n-Heptan ist einer der Referenzstoffe zur Bestimmung der Octanzahl und wird aufgrund einer dem Dieselkraftstoff entsprechenden Cetanzahl gerne für diesen als Modellkraftstoff in der Computersimulation verwendet. Prinzipiell verläuft die n-Heptan-Oxidation sehr ähnlich wie die n-Pentan-Oxidation. Nach einer H-Abstraktion werden die gebildeten isomeren Heptylradikale durch Aufbrechen einer C–C-Bindung in kleinere Spezies gespalten (Abb. 5.25).

Einen Vergleich der berechneten mit den gemessenen laminaren Flammgeschwindigkeiten von n-Heptan/Luft-Mischungen bei 1 bar und Frischgastemperaturen von 298 K und 373 K zeigt Abb. 5.26 für Äquivalenzverhältnisse von 0,7 bis 1,4. Unter Berücksichtigung der streuenden experimentellen Daten kann das Oxidationsverhalten für beide Frischgastemperaturen beschrieben werden. Die maximale Flammgeschwindigkeit wird sowohl für eine Frischgastemperatur von $T_u = 298$ K als auch für $T_u = 373$ K bei leicht brennstoffreichen Bedingungen erreicht ($\phi = 1,15$) und liegen in derselben Größenordnung wie für n-Pentan. Auch berechnete Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, die außerhalb der des experimentell untersuchten Äquivalenzbereiches liegen, liefern plausible Ergebnisse. Wie für niedrigere Kohlenwasserstoffe ergibt sich der typische parabelförmige Verlauf.

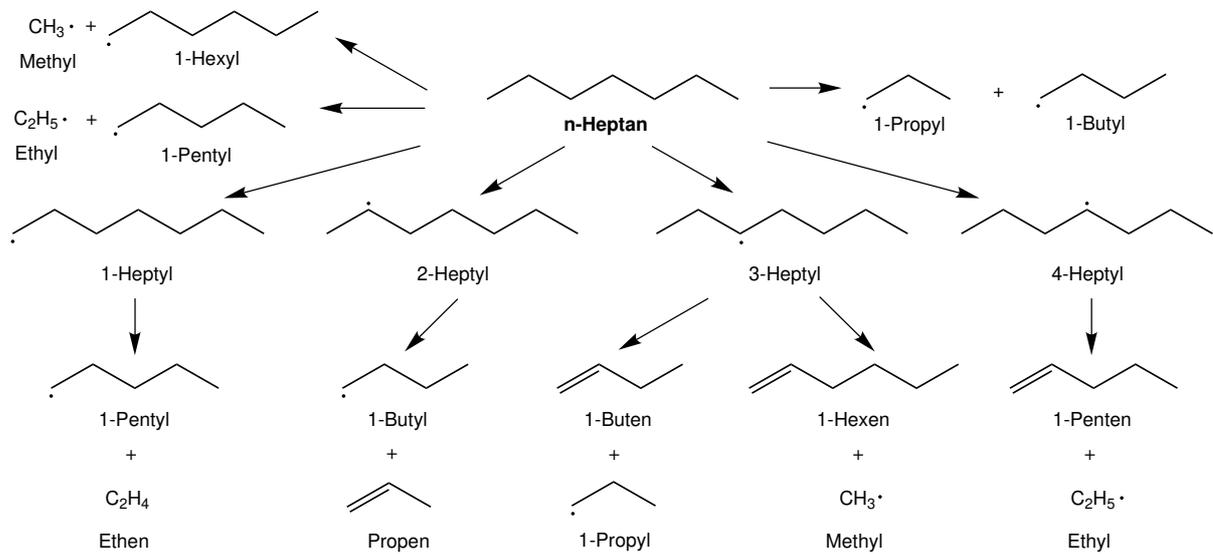


Abbildung 5.25: Reaktionspfade des thermischen Zerfalls und H-Abstraktion von n-Heptan, der Isomerisierungsreaktionen und des β -Zerfalls der n-Heptylradikale.

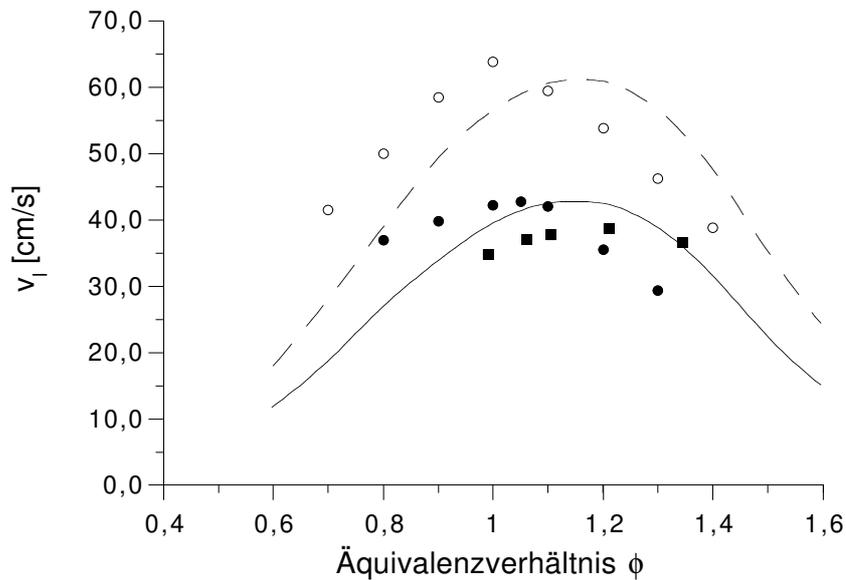


Abbildung 5.26: Flammgeschwindigkeiten von n-Heptan/Luft-Mischungen; a) $T_u = 298$ K, $p = 1$ bar, —: Simulation, \bullet : Messung von *Gibbs und Calcote* [70], \blacksquare : Messung von *Gerstein* [69]; b) $T_u = 373$ K, $p = 1$ bar, - - -: Simulation, \circ : Messung von *Gibbs und Calcote* [70].

5.2.3 Oxidation von n-Hexan und n-Octan

Die bisher betrachteten beiden Alkane hatten eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen. Nun wird die Oxidation von zwei Vertretern der Alkane mit gerader Kohlenstoffanzahl untersucht. Die Besonderheit dieser Alkane ist die Tatsache, daß bei der thermischen Spaltung der C–C-Bindung in der Molekülmitte zwei gleiche Bruchstücke entstehen (Abb. 5.27 und Abb. 5.28).

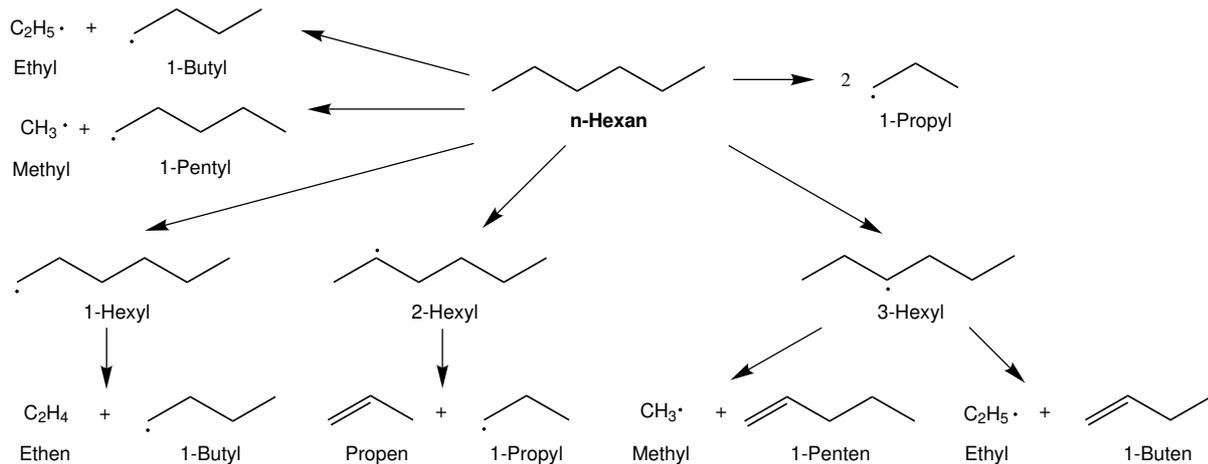


Abbildung 5.27: Reaktionspfade des thermischen Zerfalls und H-Abstraktion von n-Hexane, der Isomerisierungsreaktionen und des β -Zerfalls der n-Hexylradikale

Die simulierten Flammgeschwindigkeiten von n-Hexan- und n-Octan/Luft-Mischungen werden für Brennstoffgehalte von 1,2 bis 3,5 in Abb. 5.29 mit entsprechenden Messungen verglichen. Die Auftragung der Flammgeschwindigkeit über dem Brennstoffgehalt wurde der Darstellung über dem Äquivalenzverhältnis vorgezogen, um die Resultate der beiden Brennstoffe besser zu erkennen. Die Abhängigkeit der berechneten Flammgeschwindigkeiten vom Äquivalenzverhältnis stimmt für beide Brennstoffe unter Berücksichtigung der Streuung der Meßwerte recht gut mit diesen überein. Die errechnete maximale Flammgeschwindigkeit liegt für n-Hexan bei 42,6 cm/s ($\phi = 1,15$) und für n-Octan bei 41,5 cm/s ($\phi = 1,15$).

Zur weiteren Analyse der Oxidationsvorgänge dieser Alkane wird zur Identifizierung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte eine Sensitivitätsanalyse für eine magere, eine stöchiometrische und eine brennstoffreiche Octan-Flamme präsentiert (Abb. 5.30). Nur eine Isomerisierungsreaktion und der β -Zerfall des sekundären Octylradikals 2- C_8H_{17} zeigen eine nennenswerte Sensitivität. Alle weiteren Reaktionen, die die Flammgeschwindigkeit verzögern oder beschleunigen, sind Reaktionen des H_2 - C_2 -Systems. Weiterhin fällt auf, daß der Einfluß der Reaktionen des C_1 - C_2 -Systems für brennstoffreichere Mischungen zunimmt. In mageren und stöchiometrischen Mischungen haben die größten Sensitivitäten die Reaktionen des H_2 -CO-Systems.

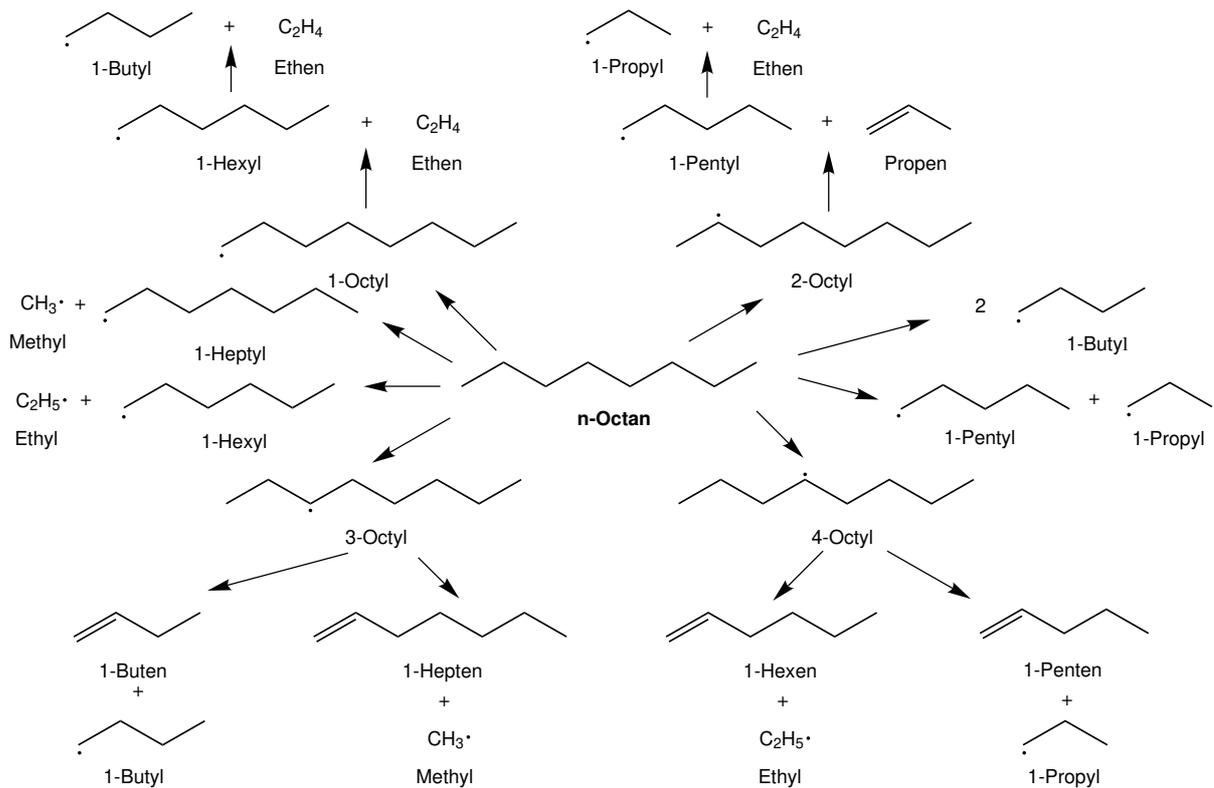


Abbildung 5.28: Reaktionspfade des thermischen Zerfalls und H-Abstraktion von n-Octan, der Isomerisierungsreaktionen und des β -Zerfalls der n-Octylradikale

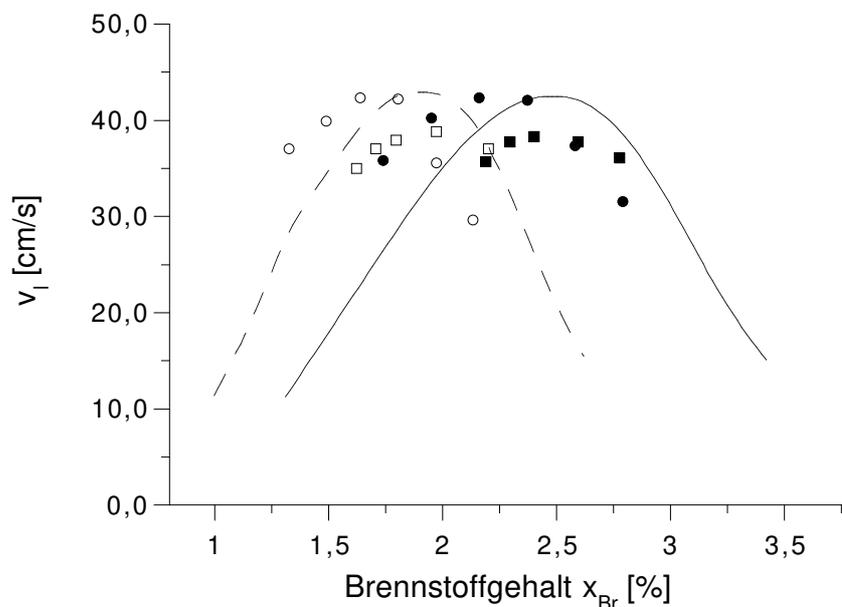


Abbildung 5.29: Flammgeschwindigkeiten von n-Hexan- und n-Octan/Luft-Mischungen; a) n-Hexan: $T_u = 298$ K, $p = 1$ bar, —: Simulation, ●: Messung von *Gibbs und Calcote* [70], ■: Messung von *Gerstein* [69]; b) n-Octan $T_u = 298$ K, $p = 1$ bar, - - -: Simulation, ○: Messung von *Gibbs und Calcote* [70], □: Messung von *Gerstein* [69].

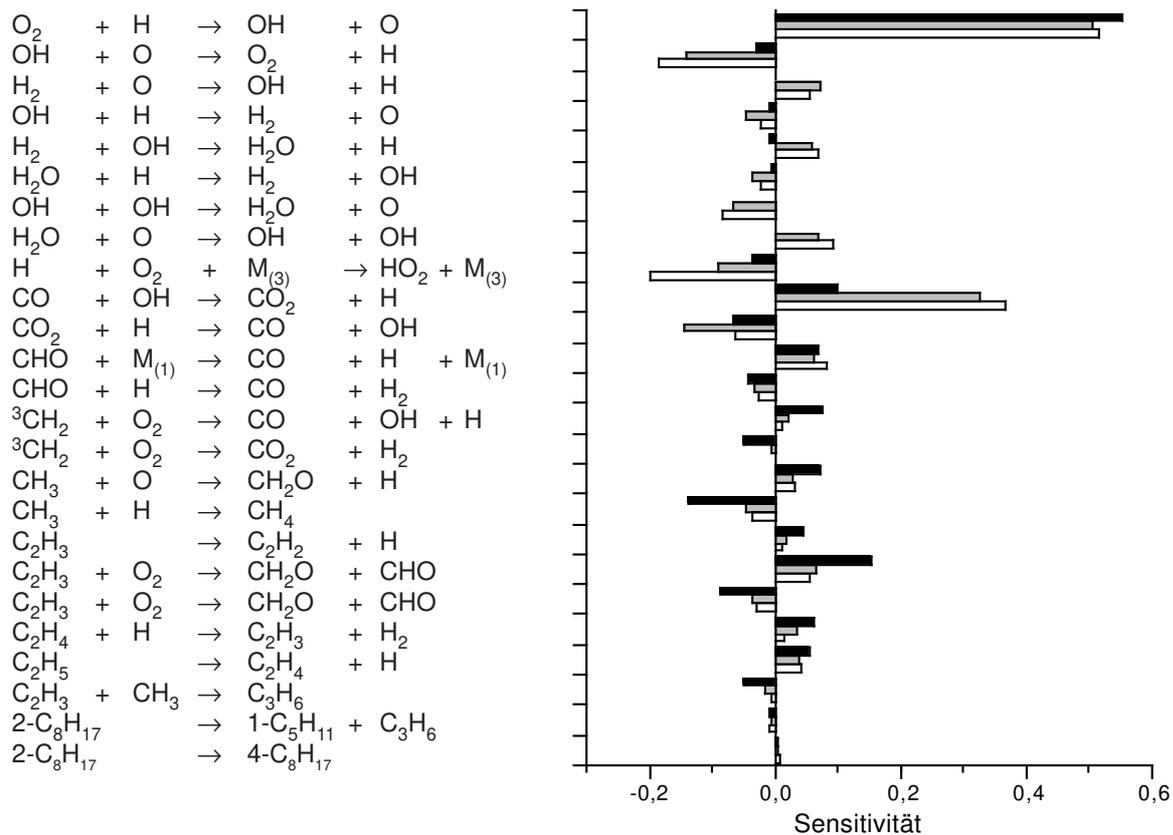


Abbildung 5.30: Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammgeschwindigkeit für eine magere (weiß, $\phi = 0,7$), eine stöchiometrische (grau, $\phi = 1,0$) und eine brennstoffreiche (schwarz, $\phi = 1,4$) n-Octan/Luft-Mischung; $T_u = 298$ K, $p = 1$ bar.

5.2.4 Vergleich der Flammgeschwindigkeiten der Alkane

Aus der Literatur sind keine Experimente bekannt, bei denen Konzentrationsprofile oder Flammgeschwindigkeiten von Alkanen mit mehr als acht Kohlenstoffatomen in einem Äquivalenzbereich von 0,5 bis 1,4 vermessen wurden. Aus diesem Grund werden in diesem Unterkapitel die berechneten Flammgeschwindigkeiten von höheren Alkanen - Decan und Dodecan - mit den bisher vorgestellten Alkanen verglichen (Abb. 5.31). Die laminare Flammgeschwindigkeit wird hier über die Zusammensetzung für die verschiedenen Brennstoffe und nicht über dem Äquivalenzverhältnis aufgetragen, um die Resultate der unterschiedlichen Brennstoffe besser zu erkennen. Alle Brennstoffe zeigen den typischen parabelförmigen Verlauf der Flammgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Brennstoffzusammensetzung. Aufgrund der größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen in höheren Alkanen wird die Öffnung der Parabel für höhere Kohlenwasserstoffe immer kleiner. Die maximale Flammgeschwindigkeit hat für alle Alkane dieselbe Größenordnung. Eine Sonderstellung nehmen die kleinsten homologen Glieder der Alkane - Methan und Ethan - ein. Die Ergebnisse von n-Decan und n-Dodecan sehen im Vergleich zu den anderen homologen Glieder pausibel aus.

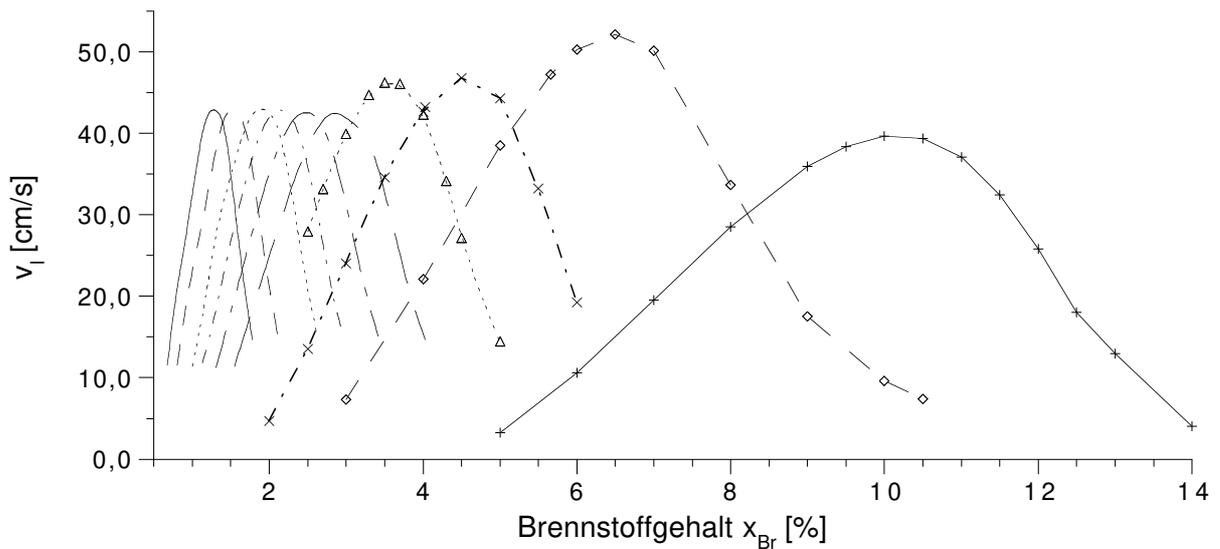


Abbildung 5.31: Konzentrationsabhängigkeit von laminaren Flammgeschwindigkeiten in verschiedenen n-Alkan/Luft-Mischungen ($T_u = 298$ K, $p = 1$ bar); Simulationen: a) Methan: —, +, b) Ethan: — —, \diamond , c) Propan: - - - -, \times , d) n-Butan: - - - -, \triangle , e) n-Pentan: — — — —, f) n-Hexan: - - - -, g) n-Heptan: - - - -, h) n-Octan: ······, i) n-Decan: - - - -, j) n-Dodecan: — — — —.

5.3 Oxidation von verzweigten Alkanen

Die Untersuchung des Oxidationsverhaltens verzweigter Alkane ist insbesondere unter dem Aspekt der unterschiedlichen Klopffestigkeit im Vergleich zu linearen Kohlenwasserstoffen interessant. Bei gleicher Kohlenstoffatomanzahl sind verzweigte Alkane wesentlich klopffester. Zur Klärung des unterschiedlichen Oxidationsverhaltens werden Reaktionsmechanismen für Isobutan und Isooctan erstellt und Simulationen zur Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit durchgeführt.

5.3.1 Isobutan

Isobutan ist das kleinste verzweigte Alkan. Zur Überprüfung des aufgestellten Mechanismus für Isobutan stehen gemessene Konzentrationsprofile einer mageren Niederdruckflamme zur Verfügung. In Abb. 5.33 ist der Vergleich der berechneten und gemessenen Konzentrationsprofile in einer stöchiometrischen Isobutan/Luft-Niederdruckflamme dargestellt. Die Konzentrationen sind in ppm angegeben. Verglichen werden die Konzentrationsprofile des Isobutans, Methans, Ethans, Ethens, Propens und der beiden sekundären unverzweigten Butenisomere. Die berechneten Profile zeigen gegenüber den gemessenen eine Verschiebung zum Brennerkopf hin. Ansonsten können die Konzentrationsverläufe in der Tendenz wiedergegeben werden. Für Ethen und trans-2-Buten werden etwas zu hohe Konzentrationen berechnet. Für die anderen Verbindungen wird das Maximum der Konzentration in etwa getroffen.

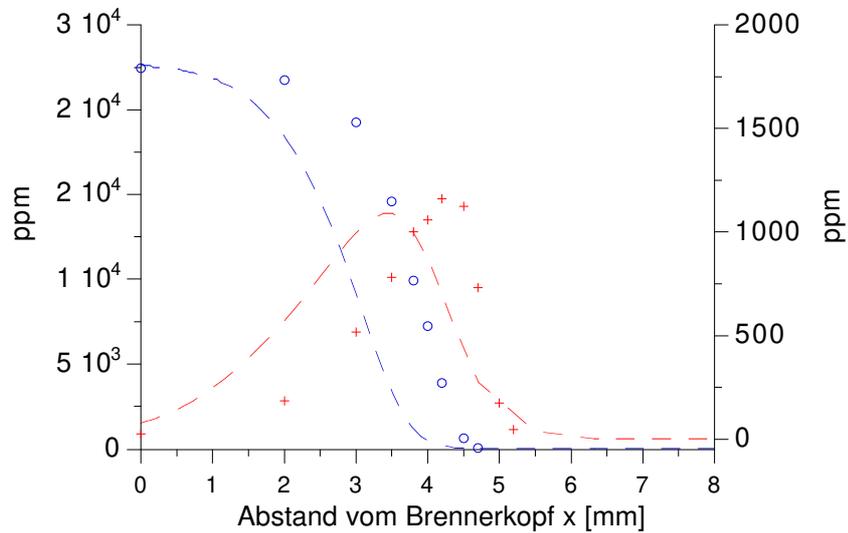


Abbildung 5.32: Berechnete und gemessene Konzentrationsprofile in einer laminaren mageren Isobutan/Luft-Mischung ($\phi = 0,73$); $T_u = 617$ K, $p = 107$ mbar, $v_u = 71,95$ cm/s, $d = 4,4$ cm; Linien: Simulation, Symbole: Messungen von *Kubo* [105]; Isobutan: —, \circ und Methan: - - -, $+$.

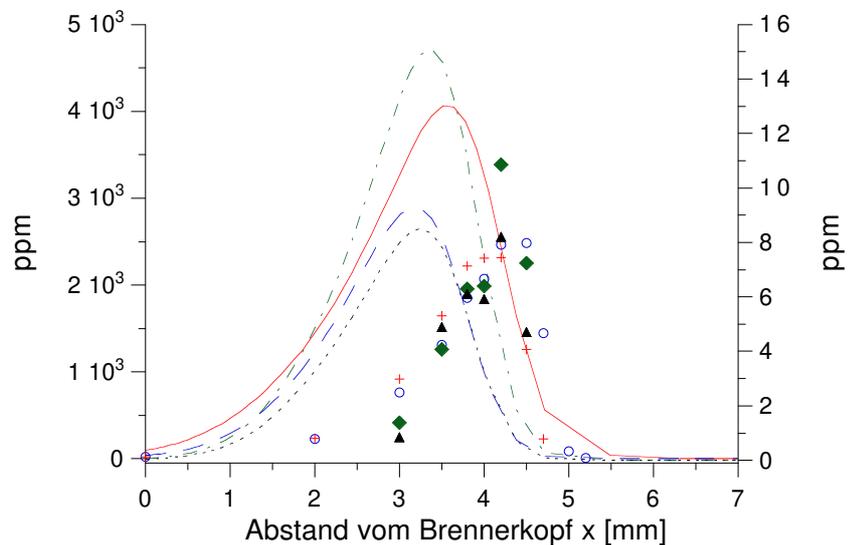


Abbildung 5.33: Berechnete und gemessene Konzentrationsprofile in einer laminaren mageren Isobutan/Luft-Mischung ($\phi = 0,73$); $T_u = 617$ K, $p = 107$ mbar, $v_u = 71,95$ cm/s, $d = 4,4$ cm; Linien: Simulation, Symbole: Messungen von *Kubo* [105]; C_2H_4 : —, \circ , C_3H_6 : - - -, $+$, cis-2- C_4H_8 : ·····, \blacktriangle und trans-2- C_4H_8 : - · - ·, \blacklozenge .

5.3.2 Flammgeschwindigkeiten von Isooctan-Flammen

Isooctan ist einer der beiden Referenzstoffe, die zur Bestimmung der Octanzahl verwendet werden. Mischungen aus n-Heptan und Isooctan können für Berechnungen von otto-motorischen Kraftstoffen – Superbenzin entspricht PRF 95 – herangezogen werden. Die H-Abspaltung vom Isooctan und die anschließende β -Spaltung wird in Abbildung 5.35 gezeigt.

Abbildung 5.34 zeigt den Vergleich von gemessenen Flammgeschwindigkeiten in Isooctan/Luft-Flammen bei Normdruck ($p = 1$ bar) und einer Frischgastemperatur von $T_u = 298$ K für Äquivalenzverhältnisse von 0,6 bis 1,6 mit den numerisch ermittelten. Die Übereinstimmung der Flammgeschwindigkeiten ist unter Berücksichtigung der differierenden gemessenen Werte zufriedenstellend. Die maximale Fortpflanzungsgeschwindigkeit $v_f = 38,9$ cm/s wird für leicht fette Mischungen ($\phi = 1,15$) erreicht.

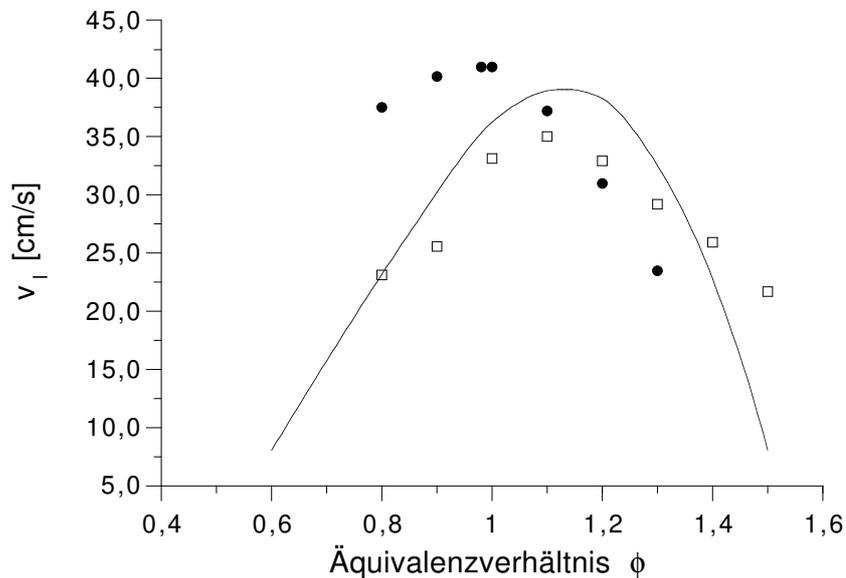
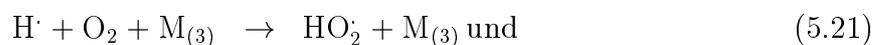


Abbildung 5.34: Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeiten von Isooctan/Luft-Mischungen vom Äquivalenzverhältnis; $T_u = 298$ K, $p = 1$ bar, — : Simulation, Symbole: Experimente, □: Metghalchi und Keck [127], ●: Gibbs und Calcote [70].

Die Sensitivitätsanalyse bezüglich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit (5.36) zeigt, daß analog zu unverzweigten Alkanen die größten Sensitivitäten für Reaktionen des H_2 - C_2 -Systems berechnet wurden. Nur die Wahl der Arrheniusparameter des β -Zerfalls des eines Isooctyls $A-C_8H_{17}$ und die H-Abstraktion des verzweigten Butens haben einen nenneswerten Einfluß auf die Flammgeschwindigkeit. Die größten positiven und negativen Sensitivitäten haben sowohl in verzweigten als auch in unverzweigten Kohlenwasserstoffen die Reaktionen:



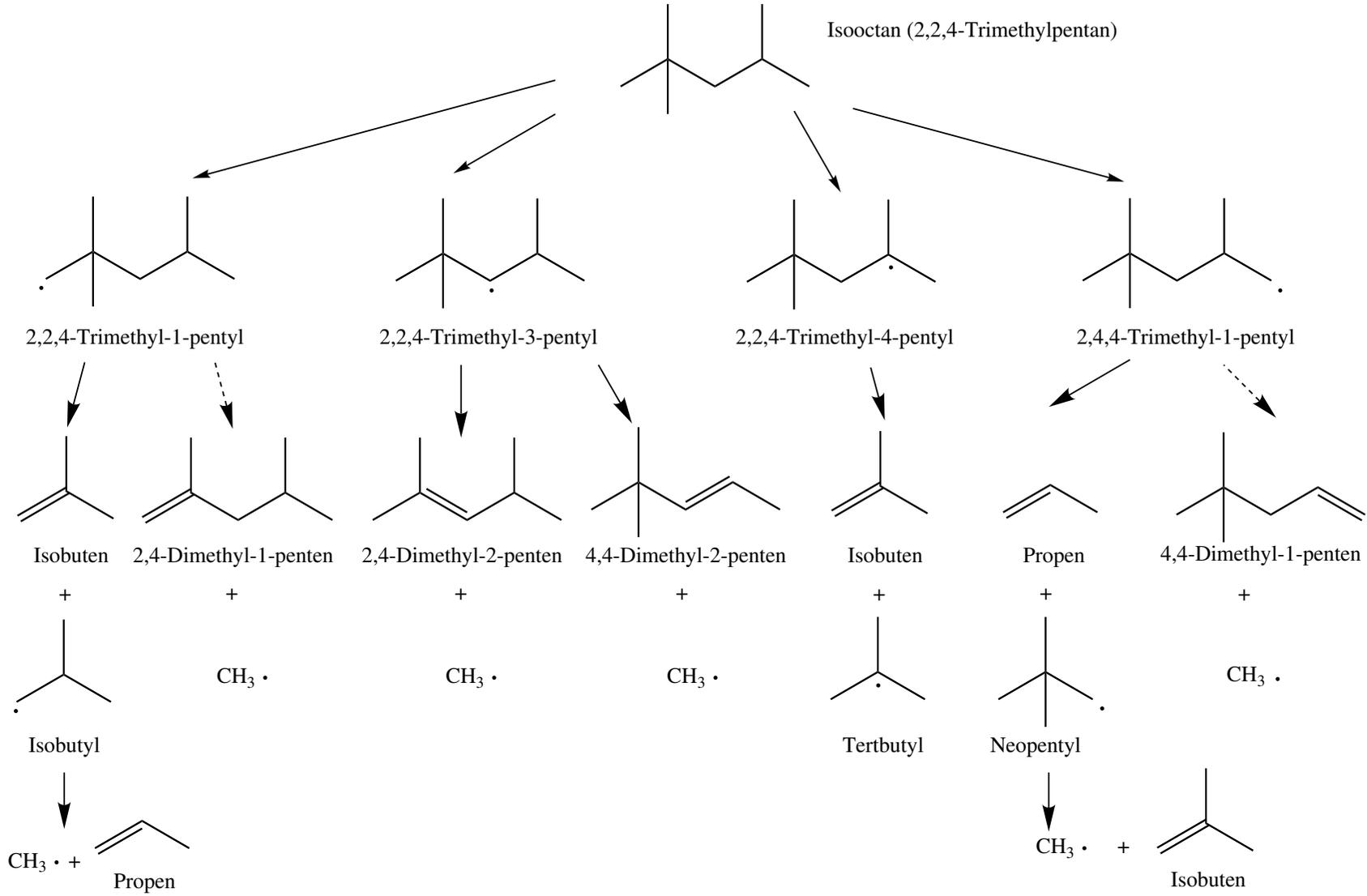


Abbildung 5.35: Reaktionspfade des Isooctans: H-Abstraktion des Isooctans, Isomerisierungsreaktionen und β -Zerfalls der Isooctylradikale

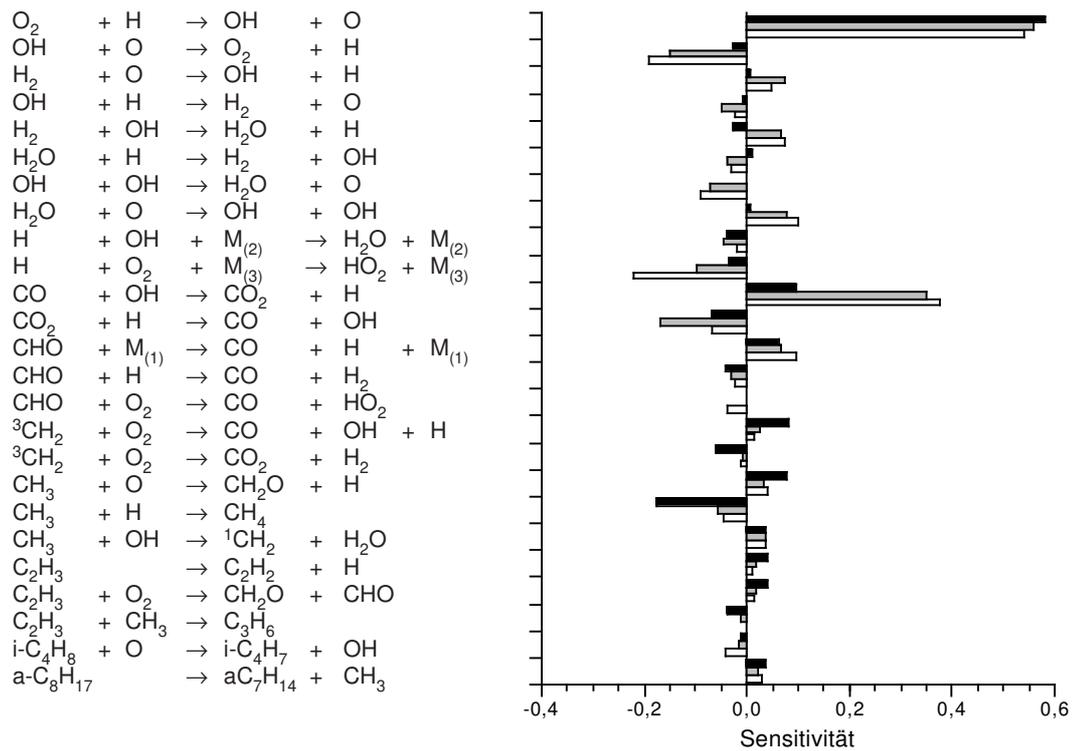


Abbildung 5.36: Sensitivitätsanalyse bezüglich der Flammgeschwindigkeit für eine magere (weiß, $\phi = 0,8$), eine stöchiometrische (grau, $\phi = 1,0$) und eine brennstoffreiche (schwarz, $\phi = 1,3$) Isooctan/Luft-Mischung ($p = 1$ bar und $T_u = 298$ K).

5.4 Vergleich der Flammgeschwindigkeiten verschiedener Brennstoffe

Der Vergleich der Flammgeschwindigkeiten für verschiedene Alkane wurde bereits im Unterkapitel 5.2.4 vorgestellt. Zum Vergleich der Oxidation von verzweigten und linearen Alkanen werden in der Abbildung 5.37 die laminaren Flammgeschwindigkeiten der beiden Butanisomere, n-Octan und Isooctan einander gegenüber gestellt. Wenn experimentelle Daten aus der Literatur bekannt waren, sind diese für den jeweiligen Brennstoff eingezeichnet worden. Jedoch wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die verschiedenen gemessenen Daten eines Brennstoffes nur durch ein einziges Symbol gekennzeichnet. Für Isobutan sind leider keine experimentellen Daten für eine Frischgastemperatur von 298 K und einem Druck von 1 bar bekannt. Wie aber aus der Abbildung hervorgeht, sehen die Ergebnisse der Butanisomere im Vergleich zu den Octanisomeren plausible aus. Die verzweigten Vertreter haben eine deutlich niedrigere Flammgeschwindigkeit als die unverzweigten Kohlenwasserstoffe.

Die Unterschiede der Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Brennstoffe mit zwei Kohlenstoffatomen präsentiert Abbildung 5.38. Das Bild zeigt je einen Vertreter der Alkane, Alkene, Alkine, Alkanole und Aldehyde. Die größten Flammgeschwindigkeiten weist Ethin gefolgt von Ethen auf. Die niedrigsten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ergeben sich für Ethanal und Ethanol, deren Verbindungen bereits Sauerstoff enthalten. Neben der Größe der Flammgeschwindigkeiten ist auch das Erreichen der maximalen Flammgeschwindigkeit unterschiedlich. Gesättigte Verbindungen erreichen ihre maximale Fortpflanzungs-

geschwindigkeit im Äquivalenzbereich von 1,05 bis 1,1, während dies für die ungesättigten Brennstoffe im Äquivalenzbereich von 1,2 bis 1,4 der Fall ist. Diese Verschiebung hat ihre Ursache im Mangel an H-Atomen in ungesättigten Brennstoffen. Die Geschwindigkeit der wichtigsten Kettenverzweigungsreaktion in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen – Hauptquelle für O- und OH-Radikale –



hängt unter anderem von der H-Konzentration ab. Eine optimale H-Konzentration wird für gesättigte Brennstoffe schon bei kleineren Äquivalenzverhältnissen erreicht als für ungesättigte.

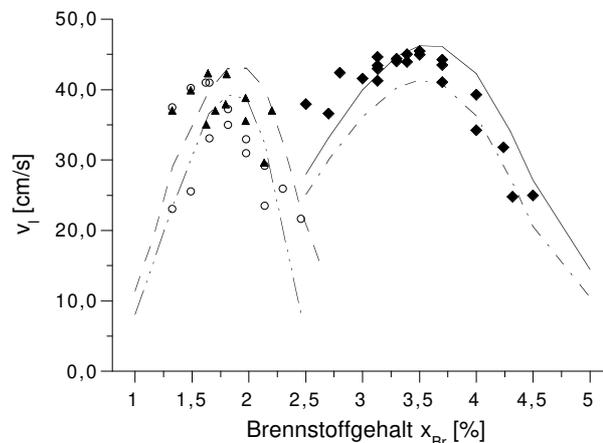


Abbildung 5.37: Konzentrationsabhängigkeit von laminaren Flammgeschwindigkeiten in verschiedenen n-Butan-, Isobutan-, n-Octan- und Isooctan-Flammen ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$); Linien: Simulation, Symbole: Messungen, a) n-Butan: —, \blacklozenge : Scholte und Vaags ($\times 1,14$) [158], Günther und Janisch [84], Gerstein ($\times 1,18$) [69], Gibbs und Calcote [70], b) Isobutan: ---, c) n-Octan: - - - - - , \blacktriangle : Gibbs und Calcote [70], Gerstein [69], d) Isooctan: —, \circ Metghalchi und Keck [127], Gibbs und Calcote [70].

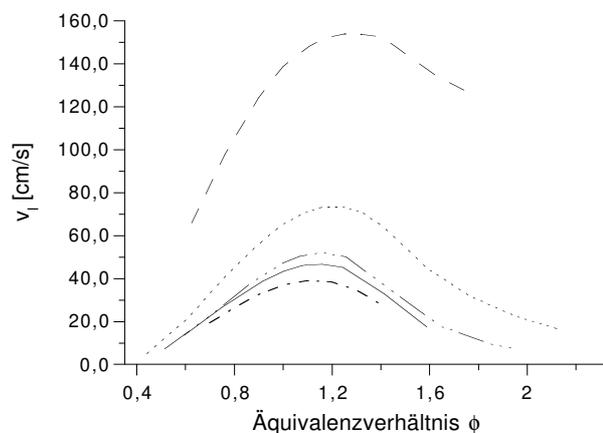


Abbildung 5.38: Vergleich der berechneten Flammgeschwindigkeiten von Brennstoffen, die genau zwei Kohlenstoffatome enthalten ($p = 1 \text{ bar}$ und $T_u = 298 \text{ K}$); a) Ethan: - - - - -, b) Ethen: - - - - - , c) Ethin: - - - - - , d) Ethanol: —, e) Ethanal: - - - - - .

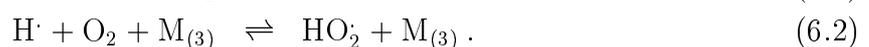
6 Simulation der Selbstzündung

Im vorherigen Kapitel wurde zur Validierung der erstellten Reaktionsmechanismen ein Vergleich mit den berechneten Größen von stationären laminaren Vormischflammen präsentiert. Hierbei sind die Wärmeleitung und die Diffusion der Spezies für die Flammenausbreitung entscheidend. Eine weitere charakteristische Größe der Verbrennung ist die Zündverzugszeit, deren Größe z.B. zur Ermittlung des Motorklopfens im Ottomotor und der Einleitung der Verbrennung im Dieselmotor von Interesse ist. Für die Selbstzündung sind die radikalpoolbildenden Prozesse von Bedeutung. Die Zündverzugszeit hängt von der Gemischzusammensetzung, dem Druck und der Temperatur ab (siehe Unterkapitel 2.3.1). Im Bereich niedriger Temperaturen ($T < 750$ K) und hoher ($T > 1100$ K) verkürzt sich die Induktionszeit mit steigender Temperatur, während für dazwischen liegende Temperaturen eine stark nichtlineare Abhängigkeit der Induktionszeit von der Temperatur besteht [59, 133, 29]. Die Kurven besitzen ein ausgeprägtes Maximum und Minimum und einen Bereich mit negativem Gradienten. Die Ursache für diesen Effekt beruht auf den unterschiedlichen Kettenverzweigungsmechanismen (Unterkapitel 3.2). Liegen die Anfangstemperaturen für die jeweilige Simulation oberhalb von 1000 K wurde für die Berechnungen nur ein Hochtemperaturmechanismus (Unterkapitel 3.2.1) verwendet, erstreckt sich der Temperaturbereich der Messung jedoch unter 1000 K erfolgte die Simulation der kompletten Kurve mit einem Niedertemperaturmechanismus (Unterkapitel 3.2.2).

In den folgenden Unterkapiteln werden die Zündverzugszeiten für homogene, gasförmige Kohlenwasserstoff-Gemische verschiedener Brennstoffe – n-Alkane, Isoalkane, Alkohole und Ketone – berechnet und mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Messungen wurden von den Experimentatoren für hohe und mittlere Temperaturen in Stoßrohrapparaturen [27, 59, 124] durchgeführt und für niedrige Temperaturen in Kompressionsmaschinen [133]. In den Simulationsrechnungen werden für beide Apparaturen adiabatische Bedingungen angenommen. Je nach Experiment wird für eine Meßreihe die Abhängigkeit der Zündverzugszeit von der Temperatur für einen konstanten Anfangsdruck oder eine konstante Anfangsgemischdichte ermittelt. Beim Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit den errechneten Werten wurde ebenfalls beachtet welche Kriterien (z.B. Spezies) zur Ermittlung der Zündverzugszeit verwendet wurden. Die Gliederung der Ergebnisse ist analog zum Kapitel 5 aufgebaut. Zuerst erfolgt die Validierung des Hochtemperaturbasismechanismus und im Anschluß daran der Vergleich der Messungen mit den berechneten Größen für die höheren Kohlenwasserstoffe ($C > 4$).

6.1 Grundmechanismus: C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe

In diesem Unterkapitel wird der C₁-C₄-Basismechanismus validiert, der zu den automatisch generierten C₅-C_n-Hochtemperaturmechanismen hinzugefügt wurde. Die untersuchten Zündprozesse beschränken sich alle auf Messungen in Stoßwellenrohren, deren Gemischtemperaturen über 1000 K liegen. Zur Analyse der Oxidation der verschiedenen Brennstoffe wurden Sensitivitätsanalysen erstellt. Die Auswertung der Sensitivitätsanalysen ergibt, daß die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen bei Zündprozessen wesentlich brennstoffspezifischer sind als dies in Flammen der Fall ist. Allen Zündprozessen ist jedoch gemeinsam, daß die Reaktionen:



des Knallgassystems geschwindigkeitsbestimmend sind. Zusätzlich sind die brennstoffabbauenden Reaktionen wie die H-Abstraktionen durch H, OH und HO₂ und vor allem bei hohen Temperaturen und geringer Radikalkonzentration die Zerfallsreaktionen wichtig.

Für die H₂-, CH₄- und CH₄-Additiv-Gemische erfolgt eine detaillierte Erläuterung des Selbstzündverhaltens, während für die anderen Brennstoff-Gemische nur ein Vergleich der berechneten Zündverzugszeiten mit den entsprechenden gemessenen präsentiert wird. Hierdurch wird gezeigt, daß der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Basismechanismus das Oxidationsverhalten gut wiedergeben kann und als Grundlage für die höheren Kohlenwasserstoffe herangezogen werden kann.

6.1.1 Zündverzugszeiten des H₂-O₂-Systems

Zur Validierung der Selbstzündung werden Stoßrohrexperimente von H₂-O₂-Argon-Mischungen herangezogen. Es wird sowohl eine brennstoffreiche Mischung bei einem Druck von $p = 5$ bar hinter der reflektierten Stoßwelle simuliert als auch eine stöchiometrische und magere Mischung bei einem Druck von $p = 1$ bar. Abbildung 6.1 zeigt, daß die berechneten Werte mit den experimentellen für alle Äquivalenzverhältnisse sehr gut übereinstimmen. Den Einfluß der einzelnen Reaktionsparameter auf die Zündverzugszeit zeigt

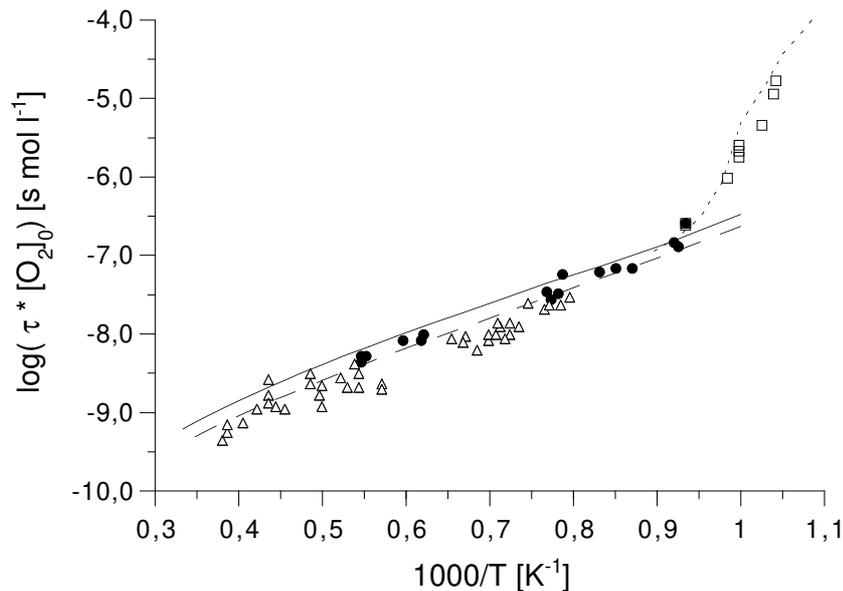
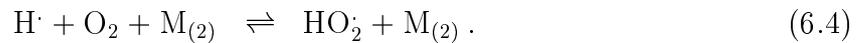


Abbildung 6.1: Experimentell bestimmte und berechnete Zündverzugszeit τ in Wasserstoff-Sauerstoff-Argon-Mischungen als Funktion der Temperatur und des Äquivalenzverhältnisses. Linien repräsentieren Simulationsergebnisse und Symbole Messungen. a) - - -, \square : *Skinner und Ringrose* [164], 8% H₂-2% O₂-90% Ar ($\phi = 2,0$), $p = 5$ bar; b) —, \bullet : *Schott and Kinsey* [159], 4% H₂-2% O₂-94% Ar ($\phi = 1,0$), $p = 1$ bar; c) - - - - -, \triangle : *Schott and Kinsey* [159], 1% H₂-2% O₂-97% Ar ($\phi = 0,25$), $p = 5$ bar.

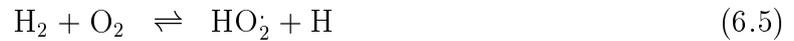
Abbildung 6.2 für eine stöchiometrische H₂-Mischung bei 1 bar und Temperaturen von 1000, 2000 und 3000 K. Die Verzweigungsreaktion



stellt wie bei Flammen eine sehr sensitive Reaktion dar und steht in Konkurrenz zur Rekombination



Die Reaktion



hat bei allen Temperaturen einen verkürzenden Einfluß auf die Zündverzugszeit, der mit der Temperatur wächst.

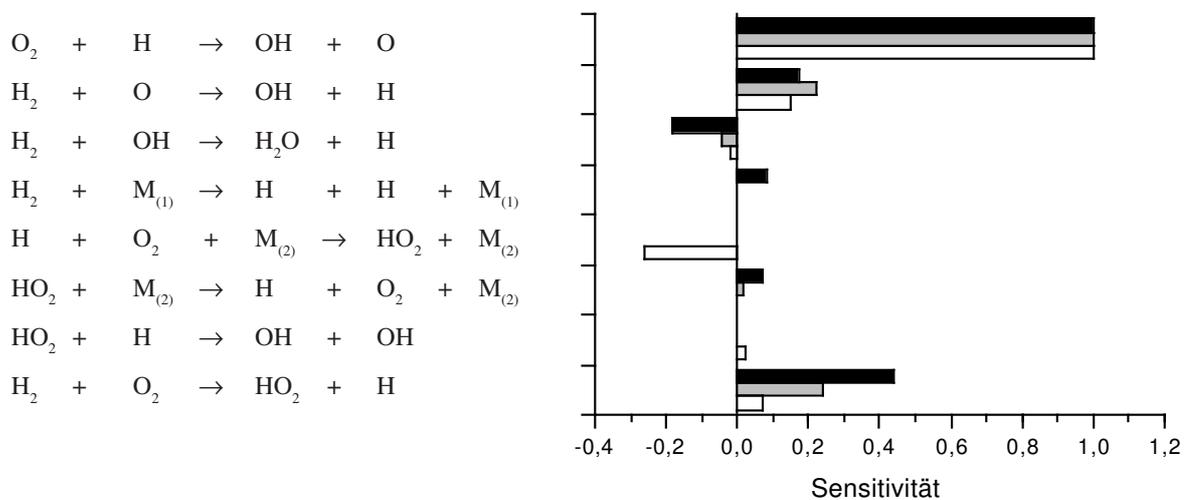


Abbildung 6.2: Sensitivitätsanalyse bezüglich der OH-Konzentration einer stöchiometrischen Wasserstoff-Sauerstoff-Argon-Mischung (4% H_2 -2% O_2 -94% Ar, $p = 1$ bar) für Gemischtemperaturen von 1000 K (weiß), 2000 K (grau) und 3000 K (schwarz).

6.1.2 Zündverzugszeiten von Methan und Methan/Additiv-Gemischen

Das Selbstzündverhalten von Methan wurde unter verschiedenen Bedingungen von Experimentatoren in Stoßwellenrohren untersucht. Darunter befinden sich nicht nur Messungen von reinen Methan-Sauerstoff-Inertgas-Mischungen, sondern auch von Mischungen mit Additiven wie H_2 , C_2H_6 und C_3H_8 . Die Abbildungen 6.3 bis 6.9 zeigen den Vergleich der berechneten Zündverzugszeiten mit den entsprechenden Messungen. Jedes Bild präsentiert eine andere Abhängigkeit der Induktionszeit:

- Abb. 6.3 die Temperaturabhängigkeit in stöchiometrischer Methan-Sauerstoff-Argon-Mischung mit einer Gesamtdichte von $c = 67,5 \cdot 10^{-05} \text{ mol/cm}^3$ ($8,58 < p < 10,30$),
- Abb. 6.4 den Einfluß des Druckes in magerer Methan-Sauerstoff-Argon-Mischung ($\phi = 0,2$) mit Drücken von 3,3-4,0, 12,4-15,0 und 207-250 bar hinter der reflektierten Stoßwelle,
- Abb. 6.5 das unterschiedliche Verhalten in Methan-Sauerstoff-Argon-Mischungen (10,0% $(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ -90,0% Ar) für Äquivalenzverhältnisse von 0,5, 1,0, 2,0 und einem Druckbereich von $p = 0,26\text{-}0,39$ bar,

- Abb. 6.6 den Effekt des Additivs H_2 in 3,5% CH_4 -7,0% O_2 -Ar-Mischungen mit einer Gesamtdichte von $c_5 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ und H_2 -Konzentrationen von 0%, 0,073% und 0,52%,
- Abb. 6.7 die Abhängigkeit von Ethan als Additiv einer 3,5% CH_4 -7,0% O_2 -Ar-Mischung mit einer Gesamtdichte von $c_5 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ und Zusätzen von 0%, 0,05% und 0,164% Ethan,
- Abb. 6.8 den Einfluß von Propanzusätzen von 0%, 0,073% und 0,19% in 3,5% CH_4 -7,0% O_2 -Ar-Mischungen mit einer Gesamtdichte von $c_5 = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ und
- Abb. 6.9 die Abhängigkeit von Propan als Additiv in 9,5% CH_4 -19,0% O_2 -Ar-Mischungen mit einer Gesamtdichte von $c_5 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ mit Propankonzentrationen von 0%, 0,19%, 0,475% und 0,95% und 1,9%.

Alle Vergleiche zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen numerischer Simulation und gemessenen Zündverzugszeiten. Die Abhängigkeit der Induktionszeit kann sowohl für die verschiedenen Temperaturen als auch vom Druck, der Stöchiometrie und den unterschiedlichen Additiven gut reproduziert werden. Eine Druckerhöhung führt zu kürzeren Zündverzugszeiten ebenso wie die Zugabe von H_2 , C_2H_6 und C_3H_8 . Auffällig ist noch, daß die berechneten Zündverzugszeiten für Methan-Mischungen mit Additiven eher kleiner sind als die experimentell bestimmten Daten, während die numerischen Ergebnisse für reine Methan-Mischungen etwas über den gemessenen liegen.

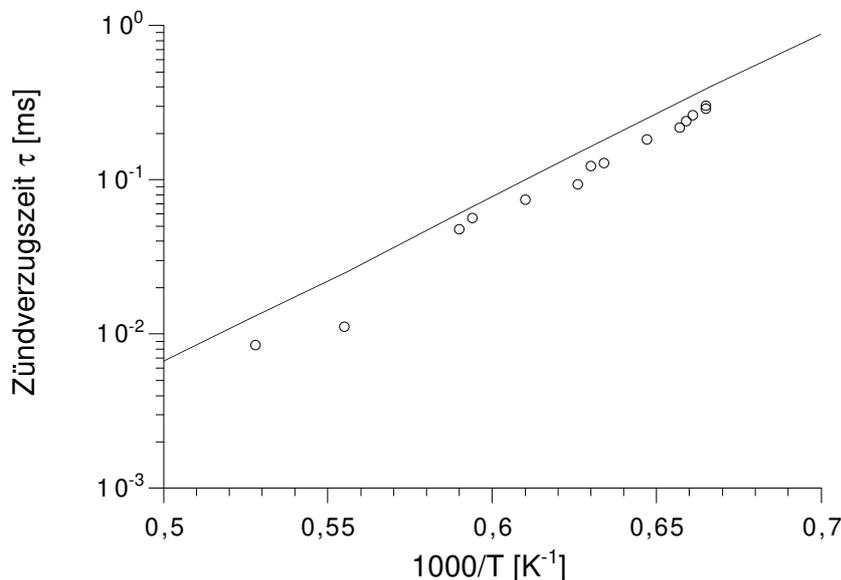


Abbildung 6.3: Zündverzugszeiten τ in stöchiometrischen Methan/Sauerstoff/Argon-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur. 7,7% CH_4 -15,4% O_2 -76,9% Ar, $c = 67,5 \cdot 10^{-05} \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^3$, \circ : *Burcat et al.* [29], — : Simulation.

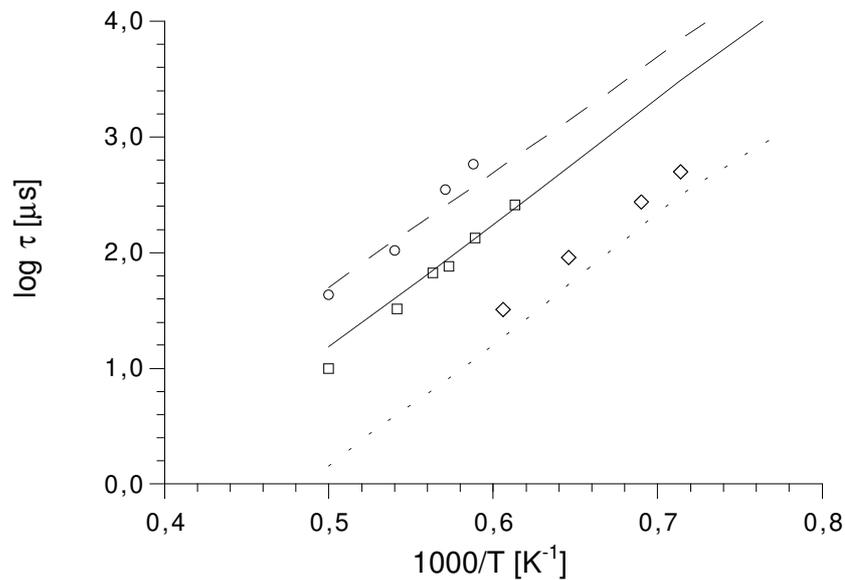


Abbildung 6.4: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer mageren Methan/Sauerstoff-Mischung (0,2% CH₄-2,0% O₂-97,8% Ar, $\phi = 0,2$). Linien: Simulation, Symbole: Messungen [182], a) $p = 3,3\text{--}4,0$ bar: —, \circ ; b) $p = 12,4\text{--}15,0$ bar: - - -, \square ; c) $p = 207,0\text{--}250,0$ bar: ·····, \diamond .

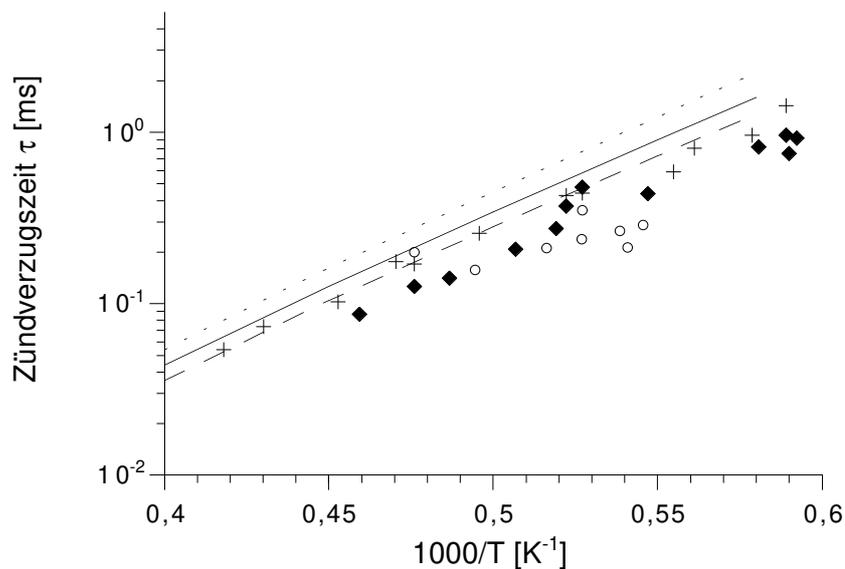


Abbildung 6.5: Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Zündverzugszeit in Methan-Sauerstoff-Argon-Mischungen (10,0% (CH₄-O₂)-90,0% Ar). Symbole: Experimentell ermittelte Werte [42], Linien: Berechnete, $p = 0,26\text{--}0,39$ bar, a) $\phi = 0,5$, \circ , —; b) $\phi = 1,0$, \diamond , - - -; c) $\phi = 2,0$, +, ·····.

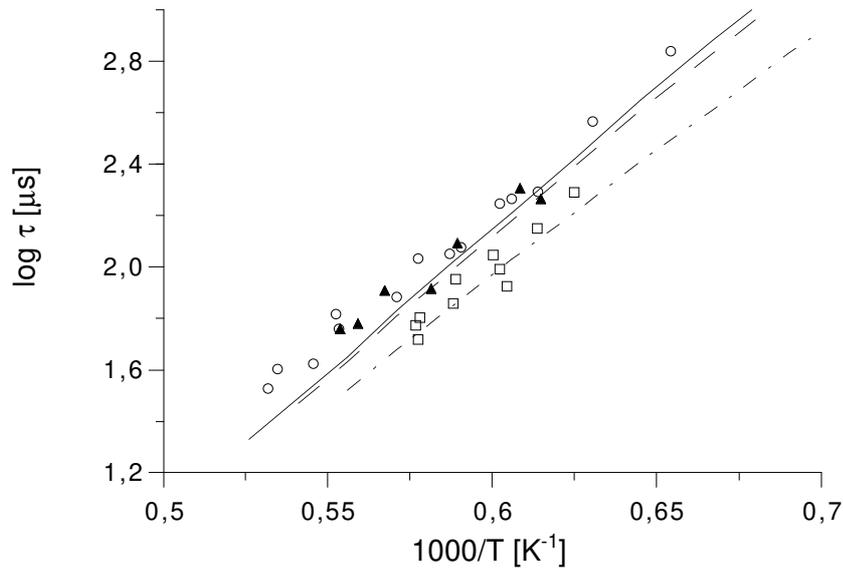


Abbildung 6.6: Gemessene und berechnete Zündverzugszeiten von 3,5% CH₄-7,0% O₂-Ar Mischungen bei einer Gesamtdichte von $c = 7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ mit Wasserstoffzusätzen von a) 0,0% H₂, ○, —; b) 0,073% H₂, ▲, - - -; c) 0,52% H₂, □, ·····. Die Linien sind Simulationsergebnisse und die Symbole Messungen von *Lifshitz et al.* [108].

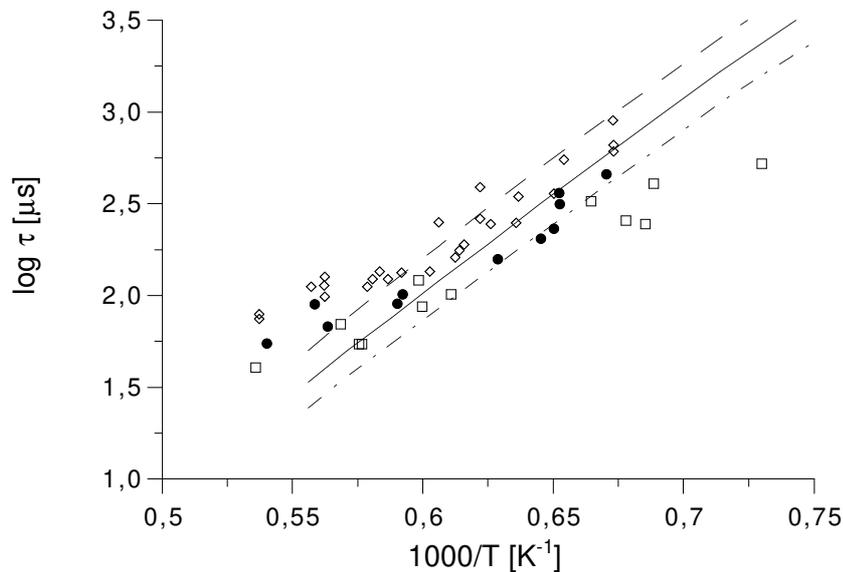


Abbildung 6.7: Gemessene und berechnete Zündverzugszeiten von 3,5% CH₄-7,0% O₂-Ar Mischungen bei einer Gesamtdichte von $c = 6,3 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ mit Ethanzusätzen von a) 0,0% C₂H₆, ◇, —; b) 0,05% C₂H₆, ●, - - -; c) 0,164% C₂H₆, □, ·····. Die Linien sind Simulationsergebnisse und die Symbole Messungen von *Crossley et al.* [43].

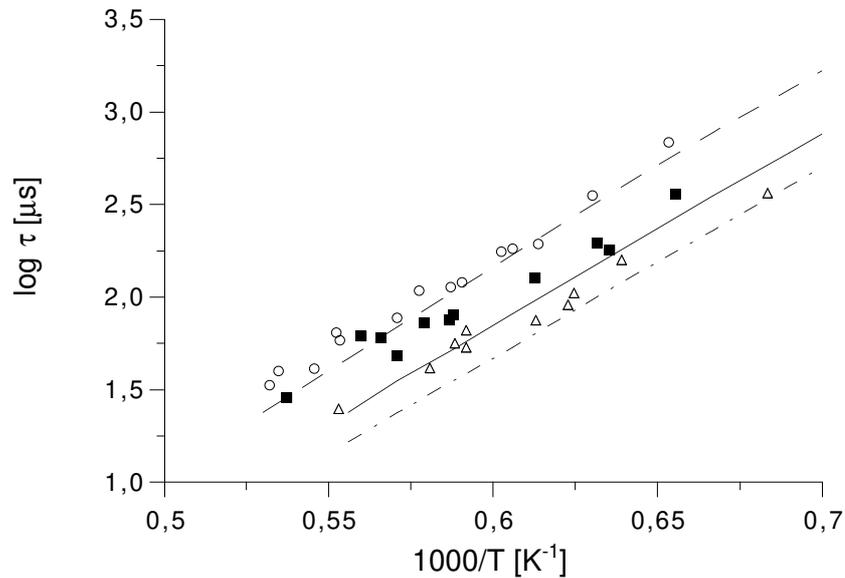


Abbildung 6.8: Gemessene und berechnete Zündverzugszeiten von 3,5% CH₄-7,0% O₂-Ar Mischungen bei einer Gesamtdichte von $c = 7,2 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ mit Propanzusätzen von a) 0,0% C₃H₈, ○, —; b) 0,073% C₃H₈, ■, ---; c) 0,019% C₃H₈, △, Die Linien sind Simulationsergebnisse und die Symbole Messungen von *Lifshitz et al.* [108].

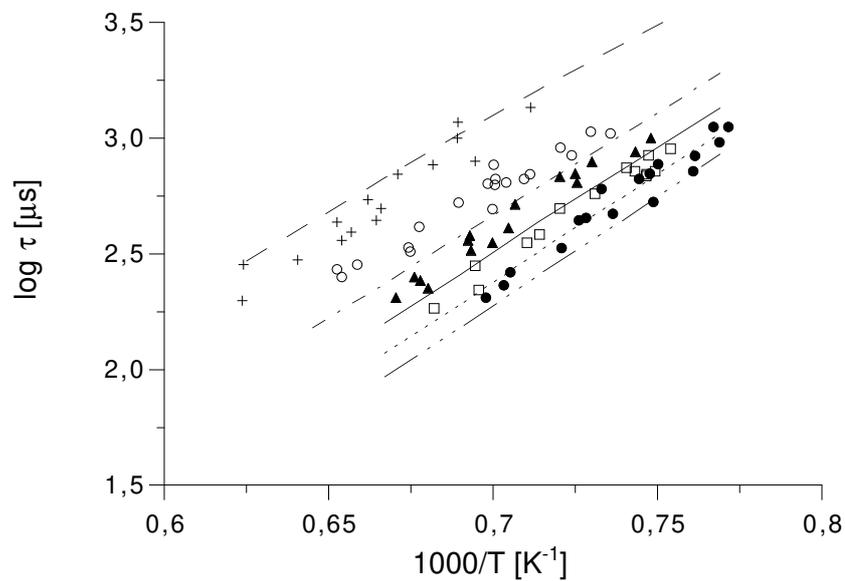


Abbildung 6.9: Gemessene und berechnete Zündverzugszeiten von 3,5% CH₄-7,0% O₂-Ar Mischungen bei einer Gesamtdichte von $c = 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ mit Propanzusätzen von a) 0,0% C₃H₈, +, —; b) 0,19% C₃H₈, ○, ---; c) 0,475% C₃H₈, ▲, d) 0,95% C₃H₈, □, ---, e) 1,9% C₃H₈, ●, —. Die Linien sind Simulationsergebnisse und die Symbole Messungen von *Frenklach und Bornside* [63].

6.1.3 Zündverzugszeiten von Alkoholen und C₂-C₄-Brennstoffen

Zur weiteren Überprüfung des entwickelten Basismechanismus werden berechnete Zündverzugszeiten von Ethan-, Ethen-, Ethin-, Propen-, Propan-, n-Butan- und Methanol-Gemischen mit gemessenen Daten verglichen. Die meisten Mischungen enthalten Argon als Inertgas. Nur für Methanol gibt es Experimente mit Luft als Oxidationsmittel. Die Bestimmung der Induktionszeit für magere Methanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen [181] erfolgte sowohl experimentell als auch numerisch an Hand der Methanol-Konzentration. Des weiteren wird die Zündung für Ethin-Mischungen vom CO-Profil abgeleitet. Alle anderen Zündverzugszeiten werden aus dem OH-Profil berechnet. Das Zündverhalten wurde zum Teil nicht nur in Abhängigkeit von der Temperatur sondern auch vom Druck oder der Stöchiometrie untersucht.

Die Abbildungen 6.10 bis 6.17 zeigen den Vergleich zwischen den simulierten Ergebnissen und den experimentell ermittelten Zündverzugszeiten. Es ist eine recht gute Übereinstimmung für Ethan, Ethen und Propan zu erkennen und eine zufriedenstellende für Propen, n-Butan und Methanol. Bemerkenswert ist, daß die Induktionszeiten von Propen kaum eine Abhängigkeit vom Brennstoffgehalt zeigen, während für Propan-Mischungen ein deutlicher Einfluß zu erkennen ist.

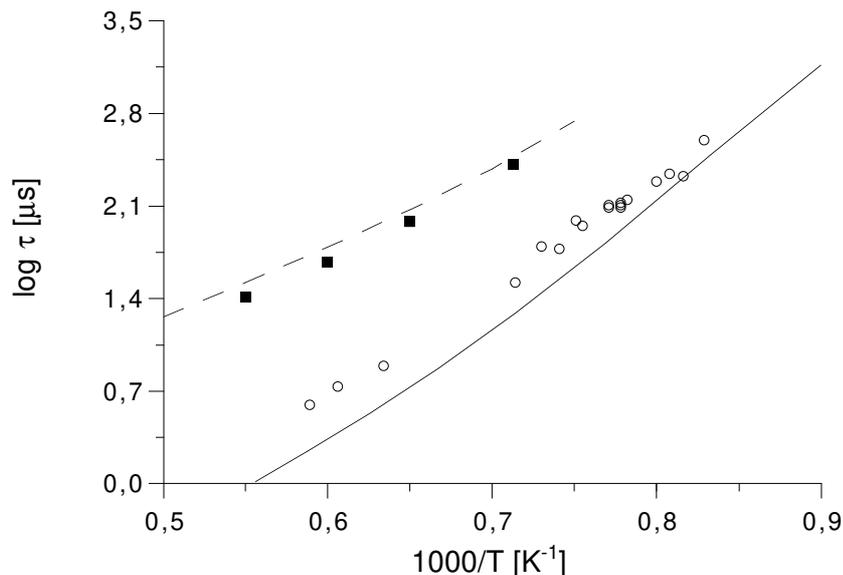


Abbildung 6.10: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten von stöchiometrischen Mischungen. Linien: Simulation, Symbole: Experimente; a) 2,22% Ethan-7,78% Sauerstoff-90,00% Argon bei $p = 0,3$ bar, \square : Messungen von *Cooke und Williams* [42], - - -; b) 4,54% Ethan-15,91% Sauerstoff-79,55% Argon bei $c_5 = 73$ mol/m³ ($7,54 < p < 10,01$ bar), \circ : Messungen von *Burcat et al.* [29], — .

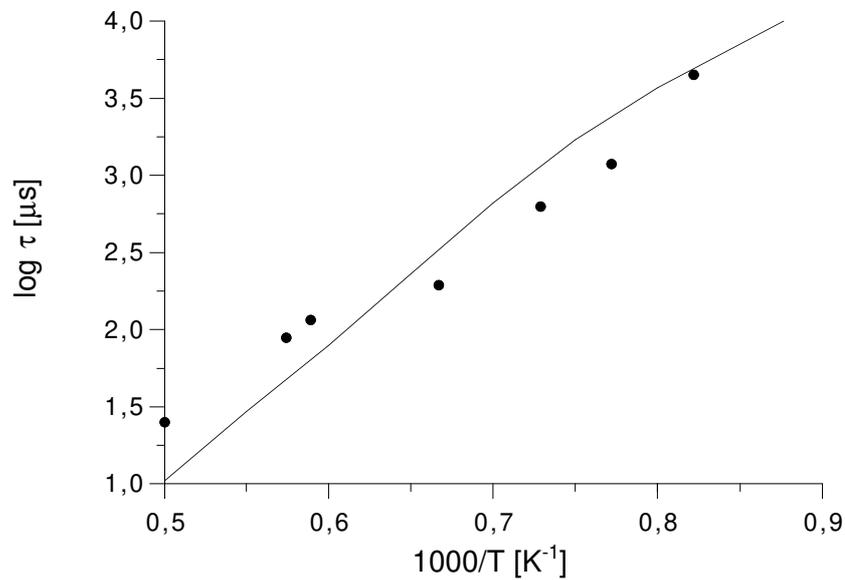


Abbildung 6.11: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 1,0% Ethen, 1,5% Sauerstoff und 97,5% Argon ($\phi = 2$). $p = 3$ bar. \bullet : Experimente von *Baker und Skinner* [8], — : Simulation.

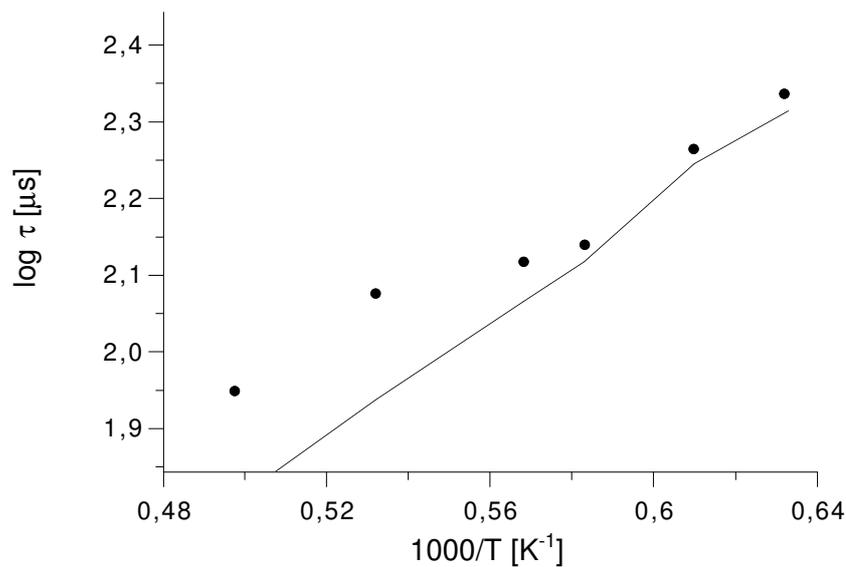


Abbildung 6.12: Vergleich der berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten τ_{CO} einer brennstoffreichen Ethin/Sauerstoff/Argon-Mischung. 0,5% C_2H_2 -0,8% O_2 -98,7% Ar, $\phi = 1,56$, $p = 0,64$ -0,78 bar, \circ : Messungen [93], — : Simulation.

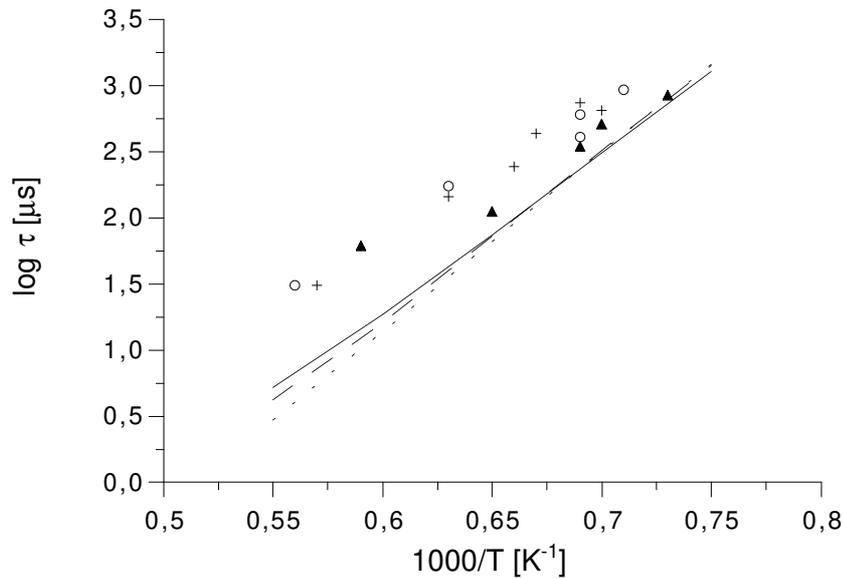


Abbildung 6.13: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten von Propen-Sauerstoff-Argon-Mischungen bei $p = 4$ bar. Linien: Simulation, Symbole: Experimente von *Burcat et al.* [28]. a) 0,8% C_3H_6 -7,2% O_2 -92,0% Ar ($\phi = 0,5$), \circ , - - - - -; b) 1,6% C_3H_6 -7,2% O_2 -91,2% Ar ($\phi = 1$), \blacktriangle , — — —; c) 3,2% C_3H_6 -7,2% O_2 -89,6% Ar ($\phi = 2$), +, - - - - -.

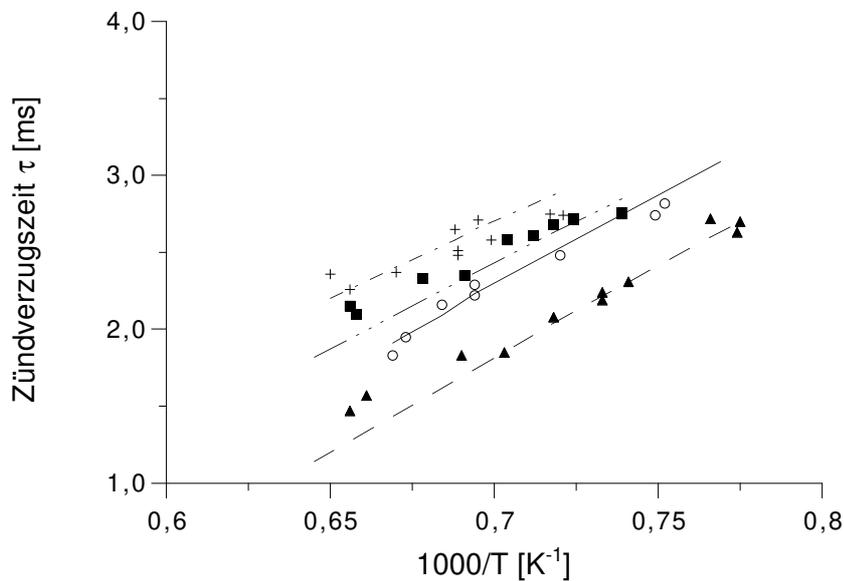


Abbildung 6.14: Zündverzugszeiten von Propan-Sauerstoff-Argon-Mischungen in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis. Symbole: Experimente von *Burcat et al.* [25], Linien: Simulationen, a) $p = 7,5$ bar, 1,6% C_3H_8 -8,0% O_2 -90,4% Ar ($\phi = 1$), \circ , — — —; b) $p = 7,0$ bar, 0,8% C_3H_8 -8,0% O_2 -91,2% Ar ($\phi = 0,5$), \blacktriangle , - - - - -; c) $p = 7,5$ bar, 0,84% C_3H_8 -2,1% O_2 -97,06% Ar ($\phi = 2$), +, - - - - -; d) $p = 7,5$ bar, 1,6% C_3H_8 -4,0% O_2 -94,4% Ar ($\phi = 2$), \blacksquare , - - - - -.

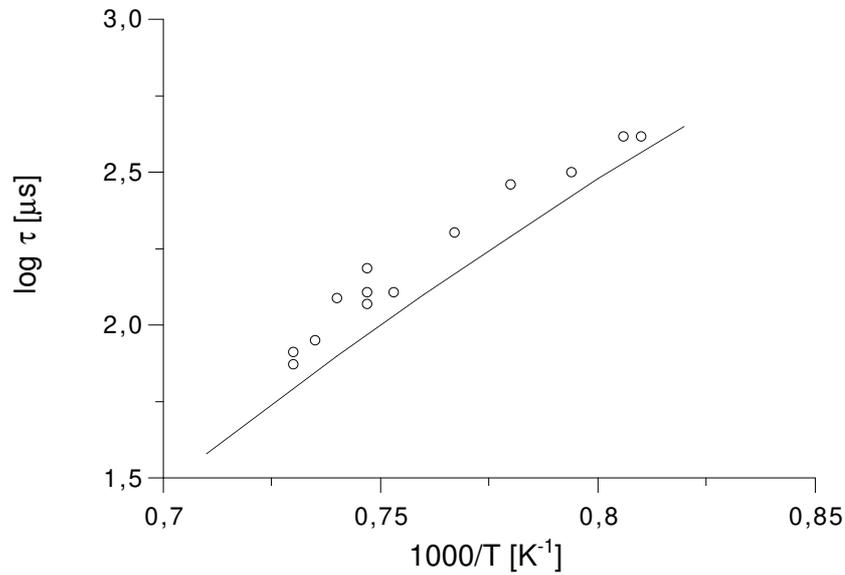


Abbildung 6.15: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer stöchiometrischen Mischung aus 2,5% Butan, 16,25% Sauerstoff und 81,25% Argon, $c_5 = 78,62 \text{ mol/m}^3$ ($p = 9,3\text{-}10,5 \text{ bar}$). — : Simulation, o: Experimente von *Burcat et al.* [29].

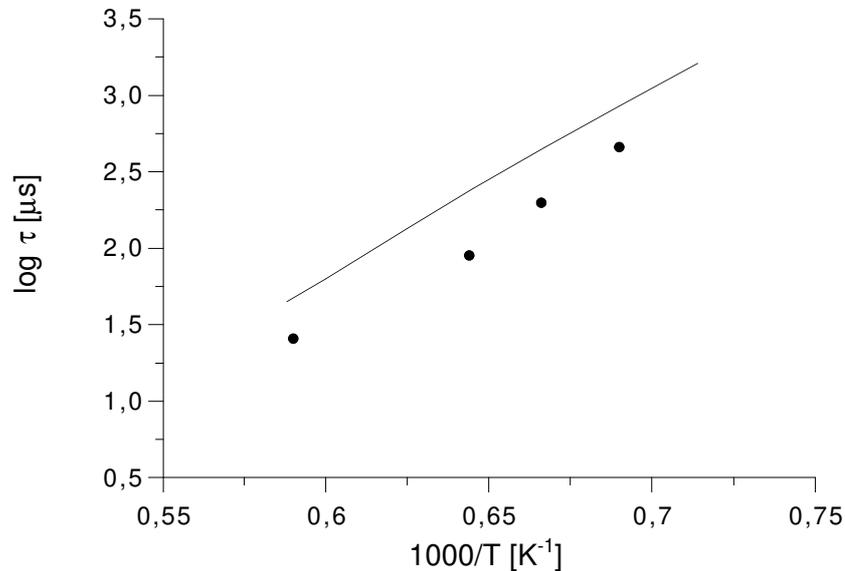


Abbildung 6.16: Vergleich der berechneten und experimentellen Zündverzugszeiten τ von einer mageren Methanol-Sauerstoff-Argon-Mischung; 0,2% CH_3OH -1,5% O_2 -98,3% Ar , $\phi = 0,2$, $p = 1,2\text{-}1,4 \text{ bar}$, •: Messungen von *Tsuboi und Hashimoto* [181], — : Simulation. Referenzspezies zur Bestimmung der Zündverzugszeit ist Methanol.

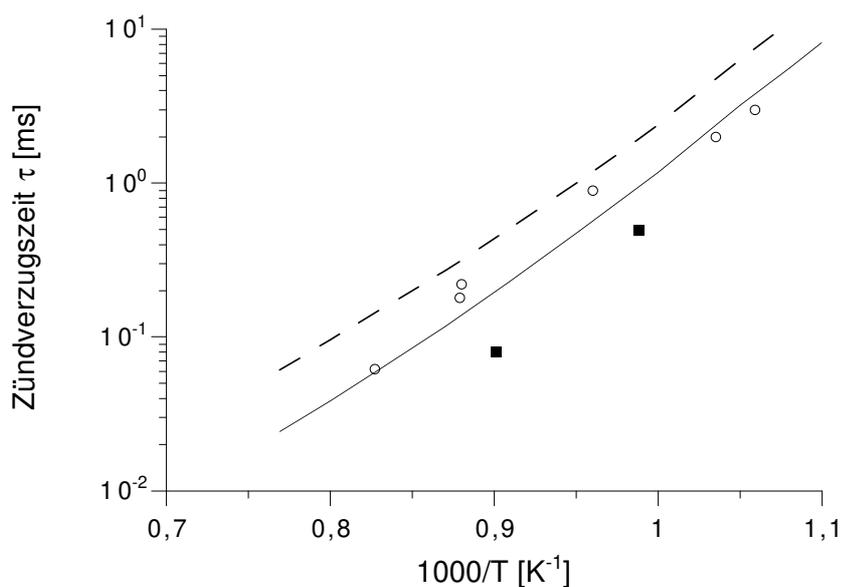


Abbildung 6.17: Zündverzugszeiten τ in stöchiometrischen Methanol/Luft-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck. Symbole: Messungen von *Fieweger et al.* [59], Linien: Simulation, a) $p = 13,0 \pm 1,5$ bar, \circ , - - -; b) $p = 40,0 \pm 2,0$ bar, \square , — .

6.2 Zündverzugszeiten von höheren Alkanen

Für Alkane wurde nicht nur das Selbstzündverhalten bei hohen Temperaturen ($T > 1000$ K) untersucht, sondern auch bei niedrigen ($T < 1000$ K). Der Temperaturbereich zwischen 600 K und 900 K ist insbesondere im Bereich der motorischen Verbrennung von Bedeutung. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit als Schwerpunkt die Reproduktion der Oxidation von n-Heptan, Isooktan und deren Gemische gelegt, da diese Spezies das Referenzgemisch zur Bestimmung der Octanzahl bilden. Weiterhin sind n-Decan und n-Dodecan als wichtige Modellkraftstoffe für Kerosin und Dieselkraftstoffe interessant. Leider sind für n-Dodecan keine experimentellen Daten bekannt, die das Selbstzündverhalten von gasförmigen homogenen Brennstoff/Luft-Mischungen wiedergeben. Für diese Stoffe wird der Kraftstoff meist in flüssiger Form in den Reaktionsraum eingespritzt, welches dem Prozeßablauf im Dieselmotor entspricht. Jedoch müßten bei dieser Vorgehensweise zusätzlich Verdampfungs- und Mischungsvorgänge in die Berechnung mit einbezogen werden. Der Einfluß der Temperatur, des Druckes, der Stöchiometrie oder von Additiven auf die Zündverzugszeit wäre schwieriger einem Vorgang zu zuordnen. Aus diesem Grund wird die Validierung dieser Brennstoffe wie in Kapitel 5.2.4 durch einen Vergleich mit Ergebnissen der kurzkettigen Alkane durchgeführt.

Für die Simulationsrechnungen wurde für jeden Brennstoff ein Teilmechanismus mit Hilfe des automatischen Generierungsprogramms MOLEC (Kapitel 3) erzeugt, der die Oxidation der C_5 bis C_n -Spezies beschreibt. Je nach dem untersuchten Temperaturbereich wurden ausschließlich die Hochtemperaturregel (Kap. 3.2.1) verwendet oder alle vorhandenen Regeln (Kap. 3.2.2) aktiviert, welche die Bildung und den Abbau der Peroxyradikale enthalten. Zu beiden Mechanismenarten wird der bereits vorgestellte C_4 -Basismechanismus hinzugefügt. Für den Niedertemperaturmechanismus werden zusätzlich noch Reaktionen zum Abbau der oxidierten C_2 bis C_4 -Spezies addiert. Liegen alle Gemischtemperaturen

T_5 einer Meßreihe zur Bestimmung der Induktionszeit über 1000 K, reicht der Hochtemperaturmechanismus zur Reproduktion aus. Im anderen Fall wurde über den gesamten Temperaturbereich zur Simulation ein Niedertemperaturmechanismus verwendet.

6.2.1 Zündverzugszeiten von n-Pentan

Zur Validierung des Selbstzündverhaltens standen Meßergebnisse aus Stoßwellenrohren [29] und Kompressionsmaschinen [133] zur Verfügung. Es handelt sich hierbei zum einen um eine stöchiometrische n-Pentan-Sauerstoff-Argon-Mischung, deren Selbstzündverhalten für eine Gesamtkonzentration $c_5 = 80,05 \text{ mol/cm}^3$, die im untersuchten Temperaturbereich von 1165 bis 1400 K Drücken von 7,85 bis 9,20 bar hinter der reflektierten Stoßwelle entspricht, untersucht wurde. Den Vergleich zwischen Rechenergebnissen und Messung zeigt Abbildung 6.18. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen. Es wird der typische lineare Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Zündverzugszeit und dem Inversen der Temperatur wiedergeben.

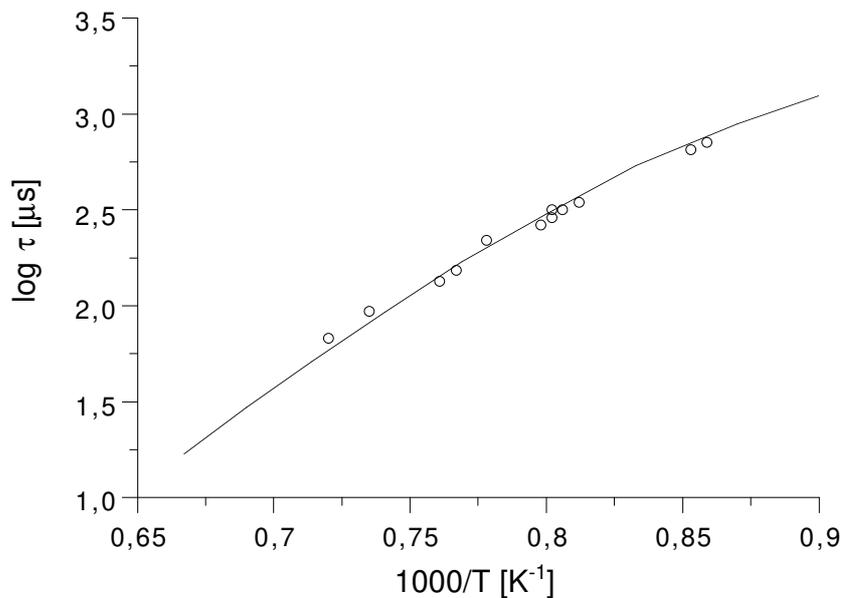


Abbildung 6.18: Zündverzugszeiten von stöchiometrischen 2,04% n-Pentan, 16,32% Sauerstoff und 81,64% Argon-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur. — : Simulation und ● : Messungen von *Burcat et al.* [29].

Eine Überprüfung des Selbstzündverhaltens bei niedrigen Temperaturen ermöglichen die Messungen von *Minetti et al.* [133]. In einer Kompressionsmaschine wurden die Induktionszeiten einer stöchiometrische n-Pentan/Luft-Mischung für drei Gemischkonzentration von $89,3 \text{ mol/cm}^3$, $119,5 \text{ mol/cm}^3$ und $138,5 \text{ mol/cm}^3$, die Drücken von 4,28-5,76 bar, 5,62-7,74 bar und 6,46-8,98 bar entsprechen, für Temperaturen T_5 von 650 bis 975 K bestimmt. Abbildung 6.19 zeigt für alle drei Kurven eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung. Für Temperaturen um 1000 K kann das Oxidationsverhalten sehr gut wiedergegeben werden, nur bei sehr niedrigen Temperaturen werden zu lange Zündverzugszeiten berechnet. Diese Differenz könnte ihre Ursache in dem Fehlen von heterogen Reaktionen haben. Bei sehr niedrigen Reaktionen könnten Wandreaktionen

und Reaktionen während der Kompressionsphase die Zündverzugszeiten verkürzen. Dies ist in dieser Modellrechnung nicht berücksichtigt worden.

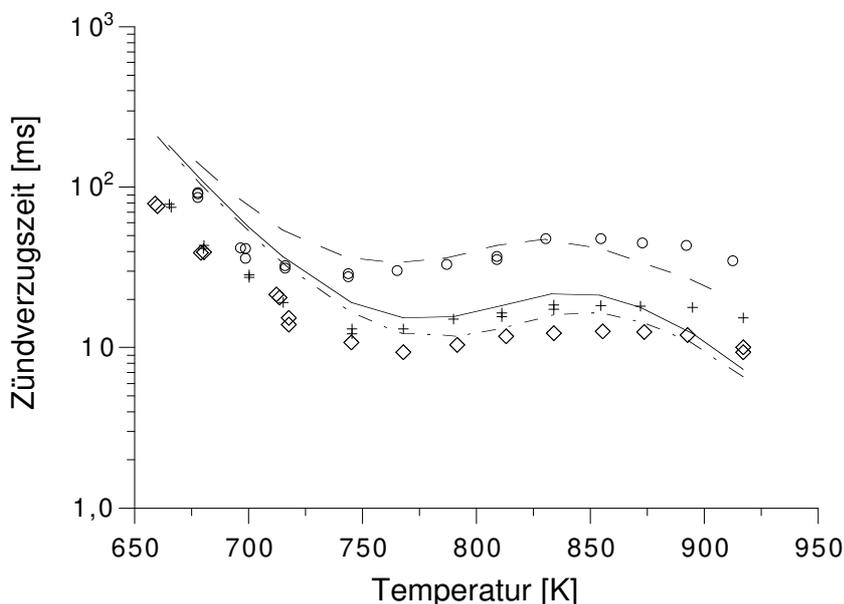


Abbildung 6.19: Zündverzugszeiten einer stöchiometrischen n-Pentan/Luft-Mischung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Linien: Simulation und Symbole: Messungen von *Minnetti et al.* [133]; a) $c_5 = 89,3 \text{ mol/cm}^3$, \diamond , - - -, b) $c_5 = 119,5 \text{ mol/cm}^3$, \bullet , —, c) $c_5 = 138,5 \text{ mol/cm}^3$, +, - - - - -.

Die Kurven geben den typischen S-förmigen Kurvenverlauf einer Niedertemperaturzündung wieder. Weiterhin fällt auf, daß die Induktionszeiten für Temperaturen unterhalb von 700 K sehr ähnliche Werte haben. Nur im Temperaturbereich zwischen 700 und 950 K hat die Gemischkonzentration einen Einfluß auf die Zündverzugszeiten. In diesem Bereich findet ein Wechsel in der Reaktionskinetik statt. Im Kapitel 3.2 wurde dieses Verhalten und die hierfür verantwortlichen Kettenverzweigungsmechanismen erläutert.

6.2.2 Zündverzugszeiten n-Hexan und n-Octan

Für n-Hexan und n-Octan sind immer nur experimentelle Zündverzugszeiten für Temperaturen über 1000 K bekannt. Deshalb werden für die nachfolgenden Simulationen ausschließlich Hochtemperaturmechanismen verwendet. Das Selbstzündverhalten von n-Hexan wurde in einem Temperaturbereich von 1020 K bis 1725 K für n-Hexan/Luft-Gemische mit einem Äquivalenzverhältnis von 0,5 bis 2,0 bei Drücken zwischen 1-7 bar untersucht [27]. Die Abbildung 6.20 zeigt für die unterschiedlichen Bedingungen den Vergleich der berechneten Induktionszeiten mit den gemessenen. Leider sind nur sehr wenige experimentelle Punkte veröffentlicht worden, die teilweise auch noch streuen. Insgesamt ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den gemessenen Verzugszeiten und den berechneten festzustellen.

Zur Untersuchung der Selbstzündung von n-Octan-Mischungen wurden Simulationen für stöchiometrische n-Octan-Sauerstoff-Argon-Mischungen mit einer Gesamtkonzentration von $c_5 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ zwischen 100 und 1400 K durchgeführt. Wie aus Abbildung

6.21 hervorgeht, kann die Rechnung die gemessene Temperaturabhängigkeit der Induktionszeit gut wiedergeben.

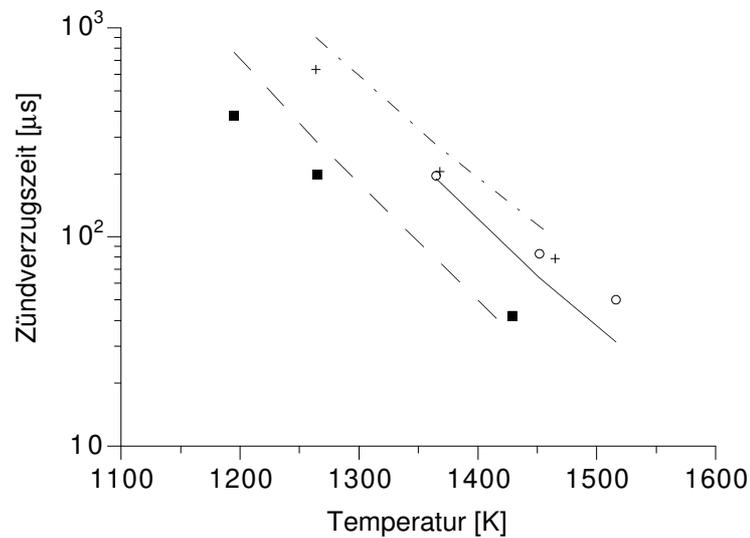


Abbildung 6.20: Zündverzugszeiten von n-Hexan/Luft-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Linien: Simulation, Symbole: Messungen von *Burcat et al.* [27]; a) \diamond , ---, $\phi=1,0$, $c = 89,3 \text{ mol/cm}^3$, b) \bullet , —, $\phi=1,0$, $c = 119,5 \text{ mol/cm}^3$, c) $+$, - - - - - , $\phi=1,0$, $c = 138,5 \text{ mol/cm}^3$.

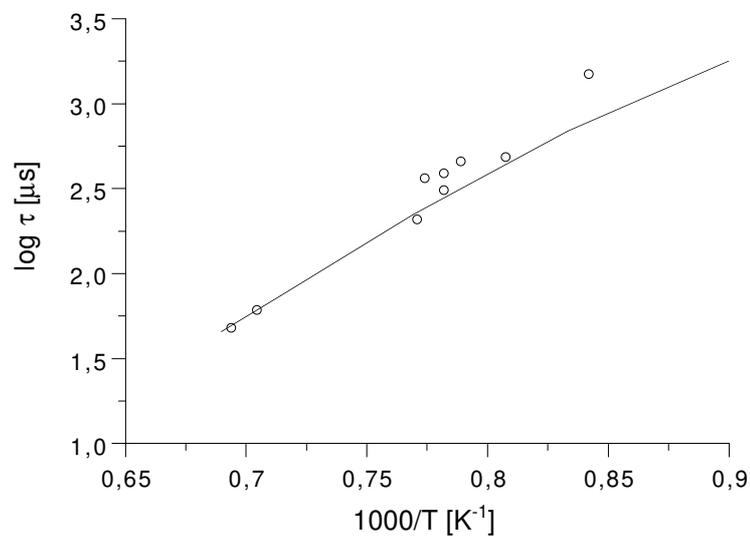


Abbildung 6.21: Vergleich zwischen gemessenen [208] (\bullet) und berechneten Zündverzugszeiten τ_{OH} (—) für stöchiometrische Mischung von 1,6% n-C₈H₁₈-20% O₂-78,4% Ar bei einer Gemischkonzentration von $c_5 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

6.2.3 Zündverzugszeiten von n-Heptan

Die umfangreichsten Studien sind von Experimentatoren für n-Heptan-Mischungen durchgeführt worden. Hierfür gibt es zwei Gründe: n-Heptan wird zur Bestimmung der Octanzahl verwendet ($OZ = 0$) und hat eine ähnliche Cetanzahl wie ein Dieselmotorkraftstoff ($CZ \sim 55$). n-Heptan wird deshalb aus den genannten Gründen gerne als Modellkraftstoff in Simulationen verwendet. Es gibt Messungen der Zündverzugszeit über einen großen Temperaturbereich (650 bis 1500 K) unter Berücksichtigung der Abhängigkeit vom Druck (3 bis 42 bar) und Äquivalenzverhältnis (0,5 bis 3,0). Die Experimente sind in Stoßwellenrohren und Kompressionsmaschinen durchgeführt worden. Vorgestellt werden hier folgende Ergebnisse, die die verschiedenen Abhängigkeiten der Induktionszeit wiedergeben:

- Zündverzugszeiten von stöchiometrischen n-Heptan/Luft-Mischungen in Abhängigkeit vom Druck (Abb. 6.22),
- Zündverzugszeiten von n-Heptan/Luft-Mischungen für einen Druck von $p = 13$ bar bei verschiedenen Stöchiometrien (Abb. 6.23),
- Zündverzugszeiten von n-Heptan/Luft-Mischungen für einen Druck von $p = 40$ bar bei Äquivalenzverhältnissen von 0,5 bis 2,0 (Abb. 6.24)
- Zündverzugszeiten von n-Heptan-Sauerstoff-Argon-Mischungen für verschiedene Gemischkonzentrationen (Abb. 6.26 und Abb. 6.27),

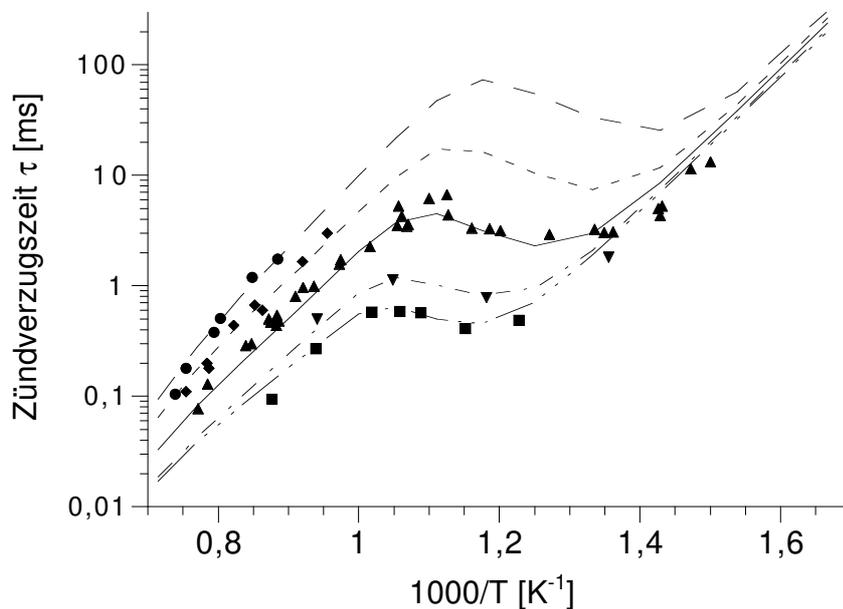


Abbildung 6.22: Einfluß des Druckes auf die Zündverzugszeiten τ_{OH} für stöchiometrische n-Heptan/Luft-Mischung (technische Luft). Symbole: Messungen von Ciezki [38] und Linien: Simulation. a) $p = 3,2$ bar: ●, ---, b) $p = 6,5$ bar: ◆, ---, c) $p = 13,5$ bar: ▲, —, d) $p = 19,3$ bar: ▽, --- e) $p = 30,0$ bar: ■, ----

Der Vergleich der berechneten Zündverzugszeiten mit gemessenen zeigt eine gute Übereinstimmung. Liegt die Untersuchungstemperatur im Bereich zwischen 700 und 1400 K,

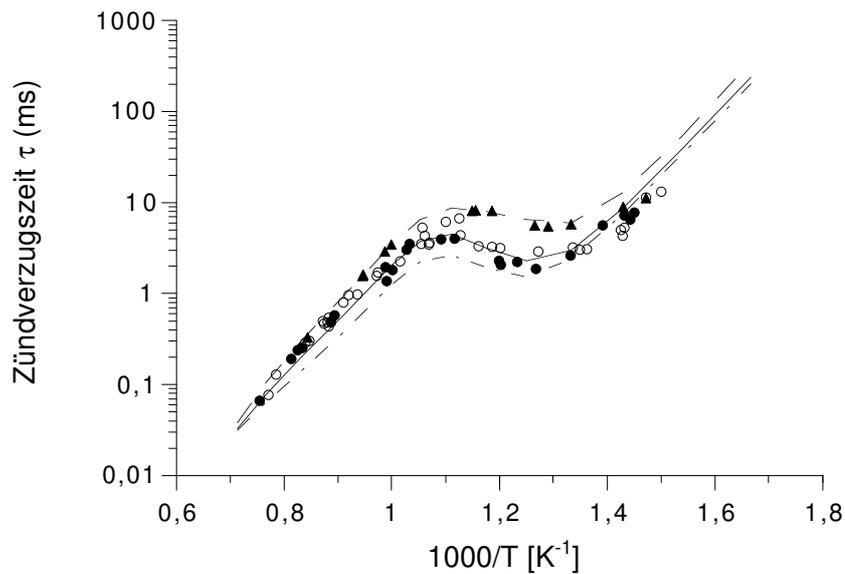


Abbildung 6.23: Einfluß des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit von n-Heptan/Luft-Mischungen bei $p = 13,5$ bar. Symbole: Messungen von *Ciecki* [38] und Linien: Simulation; a) $\phi = 0,5$: \blacktriangle , - - -, b) $\phi = 1,0$: \circ , —, a) $\phi = 2,0$: \bullet , - - -.

wird für die Kurven der typische S-förmige Verlauf festgestellt. Im Hoch- und Nieder-temperaturbereich besteht eine nahezu lineare Abhängigkeit, während im mittleren Temperaturbereich der Verlauf stark nichtlinear ist. Die Kurven besitzen ein ausgeprägtes Maximum und Minimum und einen Bereich mit negativem Gradienten dazwischen. In diesem Übergangsbereich findet der Wechsel in der Kinetik statt. Hier sind auch die größten Änderungen der Zündverzugszeiten für unterschiedliche Versuchsbedingungen festzustellen. Für brennstoffreiche Gemische verkürzt sich die Induktionszeit und die lokalen Extrema verschieben sich zu höheren Temperaturen (Abb. 6.23 und 6.24). Magere Gemische haben in diesem Bereich eine deutlich längere Zündverzugszeit. Die in Abbildung 6.22 gezeigten Meßergebnisse für stöchiometrische n-Heptan/Luft-Gemische mit dem Druck als Parameter lassen im Niedertemperaturbereich unter 700 K nur noch eine geringe Druckabhängigkeit erwarten [59]. Diese Vermutung wird durch die Simulationen bestätigt (Abb. 6.25). Bei niedrigen Temperaturen 600 K ist nur eine sehr geringe Druckabhängigkeit zu erkennen. Für Temperaturen um 1400 K zeigt die Zündverzugszeit für Drücke bis zu 30 bar eine nennenswerte Abhängigkeit. Weiterhin ist zu erkennen, daß der Übergangsbereich der Kurven für höhere Drücke schmaler wird und sich in Richtung höherer Temperaturen verschiebt. Im Hochtemperaturbereich sind die Kurven für unterschiedliche Drücke parallel zueinander verschoben, wobei die Kurve mit dem niedrigsten Druck die längste Induktionsphase aufweist. Weiterhin zeigen nicht nur Vergleiche für n-Heptan/Luft-Gemische eine gute Übereinstimmung, sondern auch Messungen für n-Heptan-Sauerstoff-Argon-Mischungen lassen sich gut durch die Simulation reproduzieren.

6.2.4 Zündverzugszeiten von Isooctan

Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) wird als Referenzkraftstoff bei der Octanzahlbestimmung eingesetzt. Aufgrund seiner Selbstzündunwilligkeit im ottomotorischen Betrieb wird diesem Kohlenwasserstoff die Octanzahl 100 zugeordnet, womit er einen guten Modellkraftstoff für moderne Superkraftstoffe darstellt.

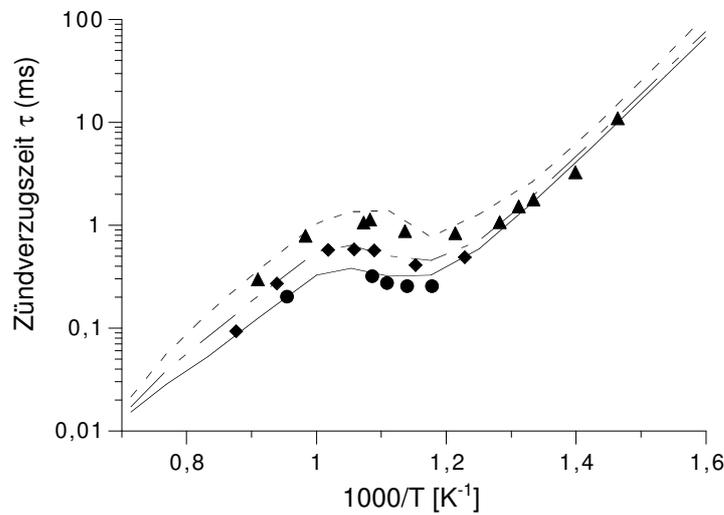


Abbildung 6.24: Einfluß des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit von n-Heptan/Luft-Mischungen bei $p = 40,0$ bar. Symbole: Messungen von *Ciecki* [38] und Linien: Simulation; a) $\phi = 0,5$: \blacktriangle , ---, b) $\phi = 1,0$: \blacklozenge , —, c) $\phi = 2,0$: \bullet , - - -.

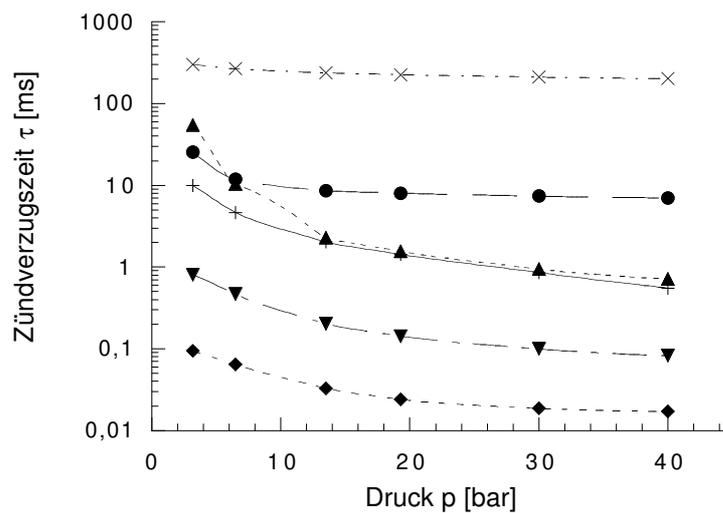


Abbildung 6.25: Abhängigkeit der Zündverzugszeit für n-Heptan/Luft-Mischungen vom Druck und der Temperatur. a) $T = 600$ K: - - - , \times , b) $T = 700$ K: — , \bullet , c) $T = 800$ K: - - - - , \blacktriangle , d) $T = 1000$ K: — , \blacktriangledown , e) $T = 1200$ K: - - - - \blacktriangledown , f) $T = 1400$ K: - - - , \blacklozenge .

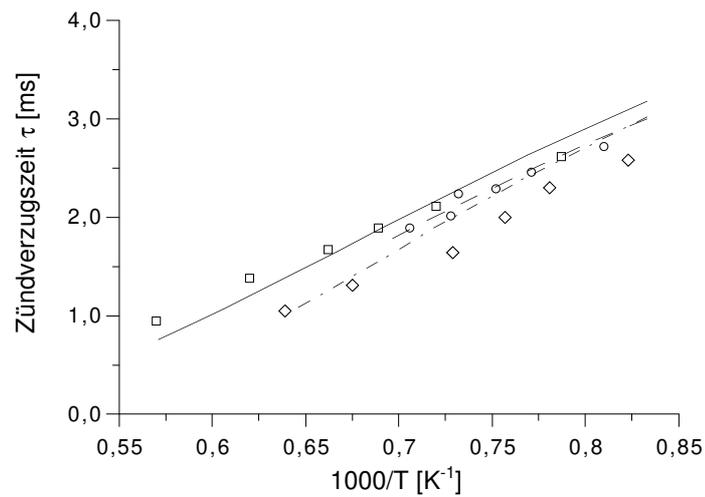


Abbildung 6.26: Zündverzugszeiten von n-Heptan/Sauerstoff/Argon-Mischungen. Symbole: Messungen von *Burcat et al.* [24] und Linien: Simulation; a) 1% C₇H₁₆-11% O₂-88% AR, $c = 4,45 \cdot 10^{-05} \text{ mol/cm}^3$: —, □, b) 1% C₇H₁₆-11% O₂-88% AR, $c = 2,00 \cdot 10^{-05} \text{ mol/cm}^3$: - - -, ○, c) 0,5% C₇H₁₆-11% O₂-88,5% AR, $c = 3,62 \cdot 10^{-05} \text{ mol/cm}^3$: - · - ·, ◇.

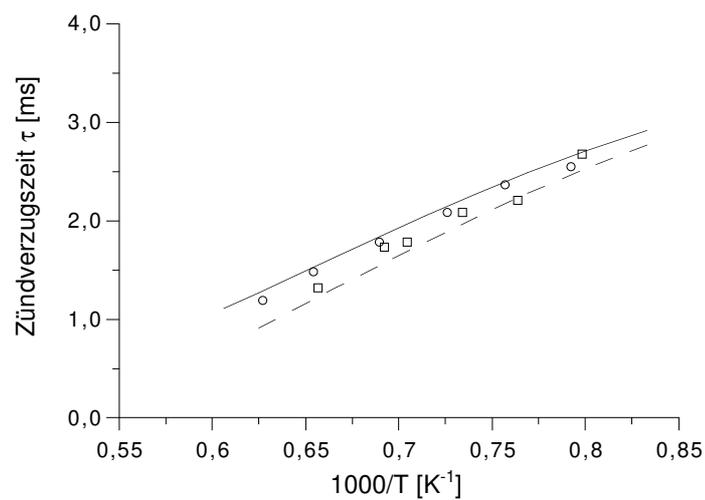


Abbildung 6.27: Zündverzugszeiten von n-Heptan/Sauerstoff/Argon-Mischungen. Symbole: Messungen von *Burcat et al.* [24] und Linien: Simulation; a) 1% C₇H₁₆-11% O₂-88% AR, $c = 8,29 \cdot 10^{-05} \text{ mol/cm}^3$: —, ○, b) 2% C₇H₁₆-11% O₂-87% AR, $c = 4,82 \cdot 10^{-05} \text{ mol/cm}^3$: - - -, □.

Die Selbstzündung von Isooctan wurde in einem weiten Temperatur- und Druckbereich in Stoßwellenrohren untersucht. Die Abbildungen 6.28 und 6.29 zeigen die gemessenen und berechneten Zündverzugszeiten zeigen Isooctan/Luft-Mischungen bei einem Druck von 13 und 40 bar für verschiedene Stöchiometrien. Bei hohen Temperaturen folgt der Verlauf der Zündverzugszeiten zunächst dem Arrheniusgesetz, wobei sich die Induktionszeit mit steigendem Äquivalenzverhältnis verkürzt. Bei einer Temperatur von etwa 850 K erfolgt sowohl für $\phi = 1$ als auch für $\phi = 2,0$ der Übergang von der Hochtemperaturkinetik zur Niedertemperaturkinetik.

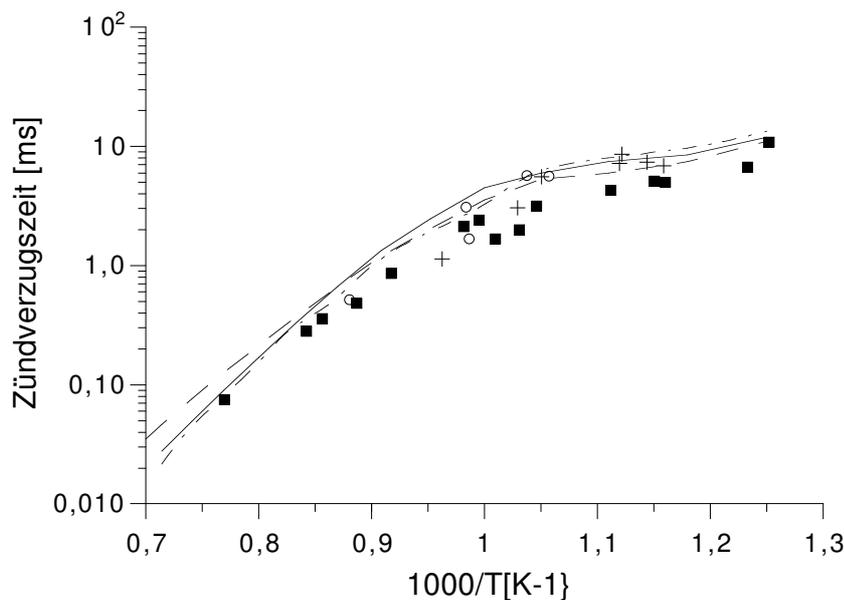


Abbildung 6.28: Einfluß des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit von Isooctan/Luft-Mischungen bei $p = 13,0$ bar. Symbole: Messungen von *Fieweger* [58] und Linien: Simulation; a) $\phi = 0,5$: \blacktriangle , - - -, b) $\phi = 1,0$: \circ , —, a) $\phi = 2,0$: \bullet , - - -.

6.2.5 Zündverzugszeit von n-Heptan-Isooctan-Gemischen

Gemische der beiden primären Referenzkraftstoffe Isooctan (Octanzahl = 100) und n-Heptan (Oktanzahl = 0) dienen zur Bestimmung der Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen. In den vorherigen Kapiteln wurde das Selbstzündverhalten der beiden Referenzkraftstoffe vorgestellt, das sich stark von einander unterscheidet. Im folgenden wird die Induktionszeit für Gemische untersucht. Die Abbildung 6.30 zeigt die berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten für stöchiometrische Gemische aus Isooctan und n-Heptan mit n-Heptan-Anteilen von 10%, 20% und 40% - die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf den Volumenanteil in gasförmiger Mischung - bei Drücken von 40 bar. Die Zündverzugszeiten zeigen für alle Mischungen im Hochtemperaturbereich bei etwa 1050 K einen sehr ähnlichen, näherungsweise linearen Verlauf. Die Ergebnisse sind für reines n-Heptan etwas kürzer. Für alle anderen Gemischen gleichen die Induktionszeiten denen für reines Isooctan. Der Einfluß der Octanzahl macht sich erst für Temperaturen unterhalb von 1000 K bemerkbar. N-Heptan hat unter diesen Bedingungen die kürzesten Zündverzüge und zeigt ein deutlich ausgeprägten s-förmigen Verlauf. Der s-förmige Verlauf ist mit sinkendem n-Heptan-Anteil in der Mischung immer schwächer ausgeprägt. Auch die Induktionsphase

wird mit abnehmendem n-Heptan-Anteil immer länger.

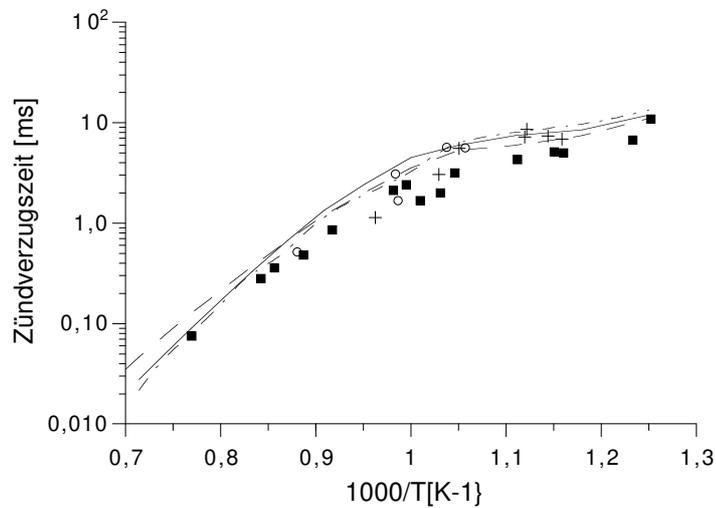


Abbildung 6.29: Einfluß des Äquivalenzverhältnisses auf die Zündverzugszeit von Isooctan/Luft-Mischungen bei $p = 40,0$ bar. Symbole: Messungen von *Fieweger* [58] und Linien: Simulation; a) $\phi = 0,5$: \blacktriangle , - - -, b) $\phi = 1,0$: \circ , —, a) $\phi = 2,0$: \bullet , - - -.

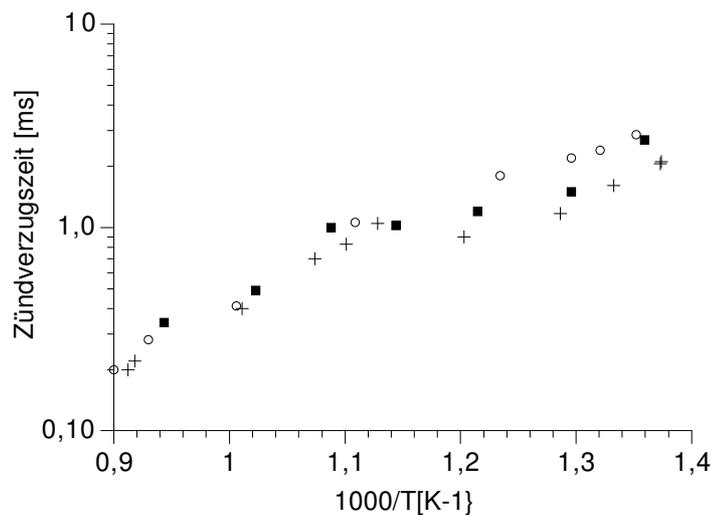


Abbildung 6.30: Zündverzugszeiten von stöchiometrischen n-Heptan/Isooctan-Gemischen. Linien: Simulation, Symbole: Messungen von *Fieweger* [59]; a) 100% Isooctan, —, \blacklozenge , b) 90% Isooctan und 10% n-Heptan, - - -, \bullet , c) 80% Isooctan und 20% n-Heptan, - · - · - ·, \triangle , d) 60% Isooctan und 40% n-Heptan, - - -, +, e) 100% n-Heptan, —, \square .

6.2.6 Zündverzugszeiten von n-Decan

N-Decan ist ein sehr selbstzündwilliger Kohlenwasserstoff mit einer Cetanzahl von 77. Die Selbstzündung von n-Decan/Luft-Gemischen wurde bei einem Druck von 13 bar für stöchiometrische Brennstoff/Luft-Mischungen untersucht. Die Abbildung 6.31 zeigt den Vergleich der gemessenen Zündverzüge mit den berechneten. Zusätzlich ist als Vergleich die unter gleichen Bedingungen ermittelten Induktionszeiten für n-Heptan/Luft-Mischungen eingetragen. Die Abhängigkeit der Zündverzugszeit von der Temperatur kann gut reproduziert werden. Die Zündverzugszeiten sind für die beiden Brennstoffe sehr ähnlich. Der größte Unterschied besteht im Übergangsbereich. Für hohe und niedrige Temperaturen unterscheidet sich das Oxidationsverhalten der beiden Brennstoffe kaum. Analoges ist zu beobachten, wenn man die Induktionszeiten weiterer unverzweigter Kohlenwasserstoffe betrachtet.

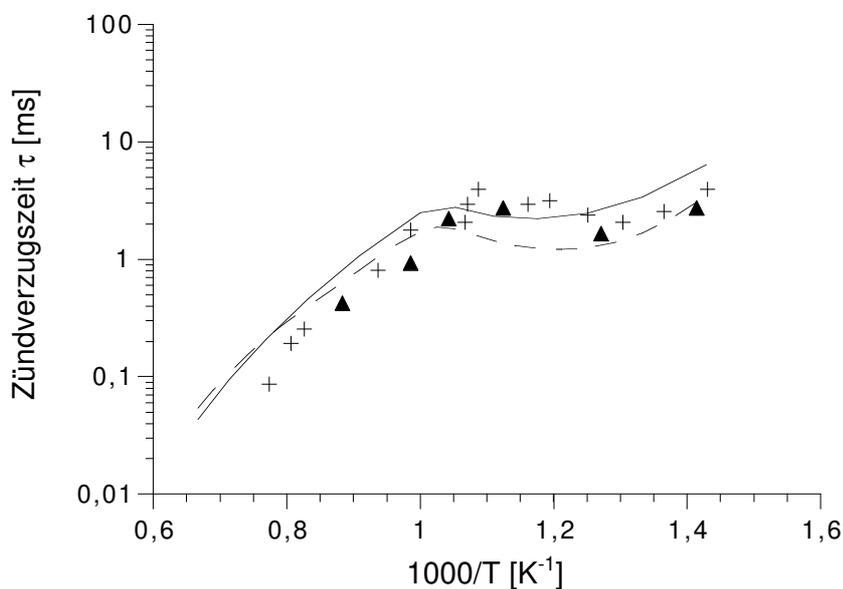


Abbildung 6.31: Vergleich der Zündverzugszeiten in einer stöchiometrischen n-Heptan/Luft-Mischung und einer stöchiometrischen n-Decan/Luft-Mischung. Symbole: Messungen von Pfahl [145] und Linien: Simulation. a) n-Heptan/Luft-Mischung: —, +, b) n-Decan/Luft-Mischung: ---, ▲.

7 Praktische Anwendungen

Die Berechnung von praktischen Prozessen – wie zum Beispiel für den Otto- und Dieselmotor – ist unter Verwendung von detaillierter Kinetik bei gleichzeitiger Berücksichtigung komplexer Strömungsmodelle meist nur für kleine Brennstoffe ($C < 2$) möglich. Für größere Brennstoffe ist der erforderliche Rechenaufwand für die zwei- oder dreidimensionale Betrachtung nicht vertretbar. Somit ist man gezwungen, für die Berechnung Vereinfachungen für die Beschreibung der chemischen Prozesse vorzunehmen:

- Die Verwendung von sehr einfachen kinetischen Modellen, wie Einschrittreaktionen (gemischt ist gleich verbrannt).
- Die Abspeicherung von wenigen physikalischen Größen in Tabellen, die aus detaillierten Simulationen einzelner Teilprozesse resultieren.
- Geeignete Wahl der Randbedingungen, um Teilprozesse isoliert voneinander betrachten zu können.

So lassen sich turbulente Flammen bei nicht allzu starker Turbulenz durch ein Ensemble von laminaren Vormischflammen beschreiben („Flamelet“-Modell [198]). Über weite Bereiche von Druck, Temperatur und Zusammensetzung werden verschiedene Daten der Simulationen laminarer Vormischflammen in Bibliotheken abgelegt, die dann in Berechnungen von komplexen Prozessen wie dem Ottomotor [73, 74] verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit der Reduzierung bietet die Methode der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeit (ILDm). Ausgehend von einem detaillierten Reaktionsmechanismus werden mit Hilfe der Identifikation der schnellsten Zeitskalen die Anzahl der Größen, die das System beschreiben auf wenige reduziert [117, 157]. In dieser Arbeit soll auf zwei Anwendungen der motorischen Verbrennung näher eingegangen werden. Die eine ist die Simulation der Vorgänge im Endgas eines Einzylinder-Zweitakt-Motors und die andere die Zündung im Dieselmotor.

7.1 Formaldehydkonzentration im Endgas eines Ottomotors

Der Wirkungsgrad eines Ottomotors hängt in starkem Maße von dem Kompressionsverhältnis ab. Die Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ist aber durch die Selbstzündung des Endgases begrenzt, die durch ihre Druck- und Temperaturspitzen am Kolben und Zylinderkopf zu mechanischen Schäden führen kann. Deshalb wurden zahlreiche Versuche unternommen, um die Ursache des Klopfens zu verstehen [140]. Es zeigte sich, daß die Kinetik des Endgases über eine Zweistufenzündung abläuft. In der ersten Phase, in der das Endgas durch den Kolben und die reguläre Flammenfront komprimiert wird, bildet sich das Zwischenprodukt Formaldehyd in relativ großen Mengen, wie es auch bei Untersuchungen in kalten Flammen [45, 46] beobachtet wurde. Überschreiten Temperatur und Druck an einer Stelle im Endgas die Explosionsgrenzen, zündet das Kraftstoffgemisch an dieser Stelle und das Formaldehyd wird schnell abgebaut. Das Auftreten solcher lokaler Zündzentren im noch unverbrannten Kraftstoffgemisch beruht auf Inhomogenitäten im Temperatur- oder Konzentrationsfeld, wobei Temperaturdifferenzen von 10 K ausreichen [77].

Formaldehyd ist durch Laserstrahlung leicht anregbar und fluoresziert stark [136] und ist in Kraftstoffen nicht vorhanden. Somit ist es ein spektroskopisch einfach zugängliches

Zwischenprodukt, um den Klopfvorgang näher zu untersuchen. In einem modifizierten Einzylinder-Zweitakt-Motor – der Brennraum ist einsehbar – wird durch Aufnahme eines Fluoreszenz-Emissions-Spektrums in einem klopfenden Zyklus die Formaldehydintensität identifiziert (Abb. 7.1) [106].

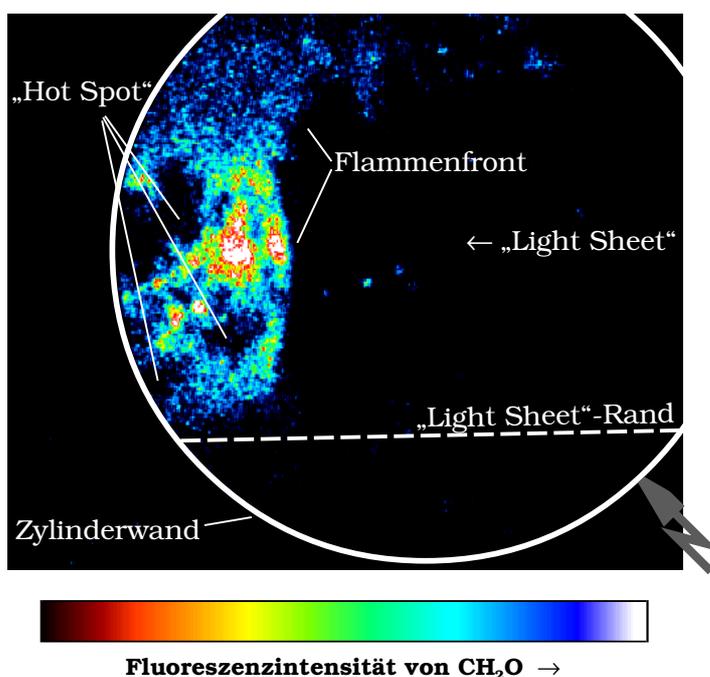


Abbildung 7.1: Fluoreszenz-Intensität von Formaldehyd im klopfenden Zyklus eines Ottomotors [12, 15]. Motor: Umdrehungen = 1000 min^{-1} , Zündzeitpunkt (ZZP) = 16° Kurbelwinkel (KW) vor dem oberem Totpunkt (OT); Kamera: $9,6^\circ$ KW nach OT (4,3 ms nach dem ZZP).

Als Brennstoff wurde ein mageres n-Heptan/Isooctan-Gemisch (PRF 90, Luftzahl = 0.82) verwendet. Zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration werden die Fluoreszenzintensitäten in einer Testzelle mit definierten Formaldehyd-Stickstoffmischungen ermittelt [106]. Da im Brennraum eventuell noch andere Spezies die Intensität beeinflussen könnten, stellen die im Motor ermittelten Werte nur eine untere Grenze dar. Die extrapolierten Formaldehydkonzentrationen liegen gemittelt über 16 Zyklen bei 12000 ppm und betragen bei Einzelmessungen bis zu 35000 ppm. Fehlerabschätzungen zeigen, daß eine Verringerung der extrapolierten Werte maximal 33 % betragen kann [106].

Die bisher durchgeführten Simulationen ergaben allerdings wesentlich niedrigere Werte [102]. Jedoch konnte durch Verwendung des hier vorgestellten Reaktionsmechanismus im Vergleich zu früheren Simulationen die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation verringert werden (Abb. 7.2). Für die Simulation wird angenommen, daß das Endgas ein homogenes gasförmiges Kraftstoff/Luft-Gemisch ist. Weiterhin wird ein gemessenes Druckprofil und ein berechnetes Temperaturprofil – unter der Annahme der adiabaten Kompression – für die Rechnung zugrunde gelegt.

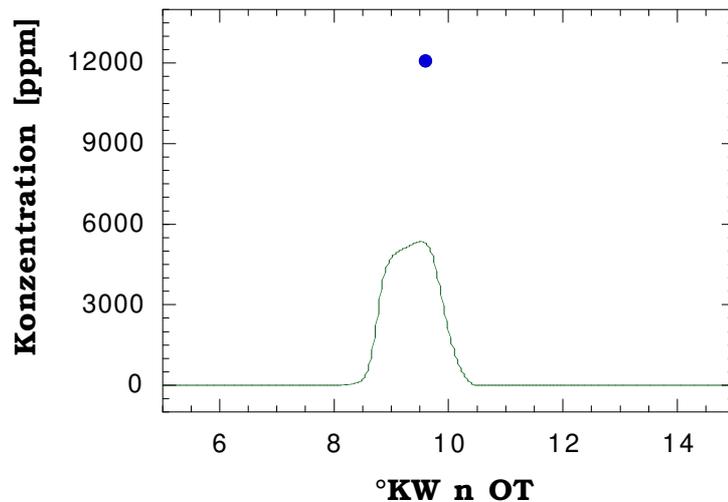


Abbildung 7.2: Berechnete und experimentelle Formaldehydkonzentration im Endgas als Funktion des Kurbelwinkels. •: Experiment, —: Simulation.

7.2 Zündmodell im Dieselmotor

Zur Modellierung eines Dieselmotors müssen mehrere verschiedene Teilprozesse berücksichtigt werden: Brennstoffeinspritzung, Verdampfung, Vermischung und Verbrennung. Ein wichtiger Punkt hierbei ist die Selbstzündung des Brennstoffgemisches im Zylinder, da sie die Verbrennung einleitet. Hierbei ist sowohl die Bestimmung der Zündzeit als auch des Zündortes entscheidend. Detaillierte kinetische Betrachtungen für realistische Modellkraftstoffe eines Dieselmotors (n-Heptan) erfordern jedoch Mechanismen mit ca. 200 Spezies, die in 1700 Reaktionen miteinander reagieren. Somit ist die Verwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus ausgeschlossen. Die Reduzierung der Information kann durch die Beobachtung der Entwicklung des Radikalpools erfolgen. Die HO_2 -Konzentration kann zum Beispiel gut zur Identifikation der Selbstzündung herangezogen werden. Im Strömungsprogramm muß somit zusätzlich zu den Transportgleichungen für den Mischungsbruch (ξ), die Temperatur (T) und den Druck (p), eine Gleichung für die Spezies, welche die Entwicklung des Radikalpools beschreibt, implementiert werden. Die Entwicklung der Radikalkonzentration wird dem Programm dann durch eine Tabelle vermittelt, die für einen weiten Bereich die Abhängigkeiten der Größe von Druck, Temperatur und Mischungsbruch beschreibt. Zur Erstellung der Tabelle wurden nulldimensionale Rechnungen homogener gasförmiger Kraftstoff/Luft-Gemische unter Verwendung detaillierter Chemie durchgeführt.

Der Einbau des Zündmodells wurde von *Elsden* [55, 54] in das Programm KIVA-3¹ vorgenommen. Für die Formulierung der Transportgleichungen werden gemittelte Erhaltungsgleichungen verwendet. Die Transportgleichung der Spezies i lautet zum Beispiel [55]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{Y}_i) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u} \tilde{Y}_i) - \nabla \cdot (\Gamma_{eff} \nabla \tilde{Y}_i) = \overline{M_i \cdot \omega_i}. \quad (7.1)$$

Hierbei ist ρ die Dichte, Y der Mischungsbruch, M die molare Masse, ω die Bildungsgeschwindigkeit und Γ_{eff} ein effektiver Transportkoeffizient, der die Summe des laminaren

¹KIVA-3 ist ein kommerzielles Programm zur Berechnung von turbulenten Strömungsvorgängen und enthält Modelle, welche die Brennstoffeinspritzung, die Vermischung und die Verdampfung beschreiben.

und turbulenten Terms darstellt. Die Modellierung des Terms $\overline{M_i \cdot \omega_i}$ erfolgt mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDF) [198]:

$$\overline{M_i \cdot \omega_i} = M_i \int_0^1 \cdots \int_0^1 \int_0^\infty \int_0^\infty \omega_i P(Y_i, \xi, p, T) dY_i d\xi dp dT, \quad (7.2)$$

wobei ξ der Mischungsbruch ist. Zur Ermittlung der Spezieskonzentration ist somit die Kenntnis der Bildungsgeschwindigkeit ω_i nötig. Diese Information wird aus nulldimensionalen Rechnungen unter Verwendung eines detaillierten n-Heptan-Niedertemperaturmechanismus² gewonnen. Die Entwicklung der HO₂-Konzentration und der jeweiligen Bildungsgeschwindigkeit in homogenen gasförmigen Kraftstoff/Luft-Gemischen wird über einen weiten Bereich von Druck, Temperatur und Mischungsbruch ermittelt. Da der Verlauf der HO₂-Konzentration in dem betrachteten Intervall nicht immer monoton ist (Abb. 7.3), wurden zusätzlich die Daten für eine zweite Spezies hinzugefügt, deren Konzentration monoton steigt. Für die monoton ansteigende Spezies, wird die Transportgleichung gelöst

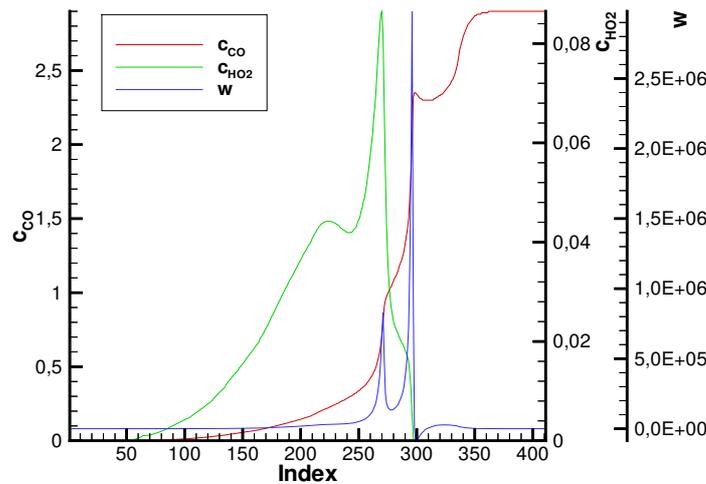


Abbildung 7.3: Berechneter Verlauf der Konzentration von HO₂, CO und der Bildungsgeschwindigkeit von CO; der Index repräsentiert hier die Zeit.

und mit Hilfe der Tabelle die zugehörige HO₂-Konzentration ermittelt. Erreicht die HO₂-Konzentration an einem Ort im Brennraum den ermittelten Zündwert, wird das Gemisch an dieser Stelle als gezündet angesehen. In Abbildung 7.3 ist der typische Konzentrationsverlauf der beiden Spezies HO₂ und CO und die zugehörige Bildungsgeschwindigkeit von CO dargestellt. Die HO₂-Konzentration zeigt einen nicht monotonen Verlauf, während die CO-Konzentration monoton steigt. Beim steilen Anstieg der HO₂-Konzentration zündet das Gemisch und die Konzentration nimmt ab. Der Peak der CO-Konzentration tritt etwas später auf, was aber aus reaktionskinetischer Sicht zu erwarten war. Einen Überblick über die Abhängigkeit der Zündverzugszeiten von Druck und Temperatur liefert die dreidimensionale Darstellung (Abb. 7.4). Mit steigendem Druck wird die Zündverzugszeit

²enthält den Butanmechanismus von *Chevalier* [34]

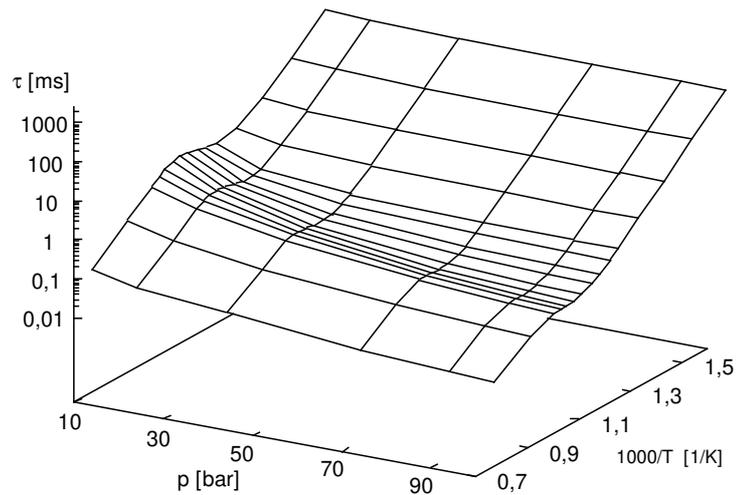


Abbildung 7.4: Berechnete Abhängigkeit der Zündverzugszeit von Temperatur und Druck bei konstantem Mischungsbruch von $\xi = 0,1$.

kürzer, während die Abhängigkeit von der Temperatur den für die Zweistufenzündung typischen S-förmigen Verlauf zeigt. Die Amplitude des Übergangsbereiches nimmt jedoch mit steigendem Druck ab, was auch in experimentellen Studien beobachtet wurde [45, 46].

Ein Vergleich zwischen den berechneten Zündzeiten, dem Temperatur- und Druckverlauf im Dieselmotor unter Verwendung des eben beschriebenen Modells mit experimentell ermittelten Werten, zeigt eine gute Übereinstimmung [55] (Abb. 7.5). Für den Ort der Zündung liegen zwar keine experimentellen Werte vor, aber die Lage in einer teilweise vorgemischten Zone, die sich in der Nähe des Spraybrennstoffrandes befindet, ist nicht ganz unerwartet.

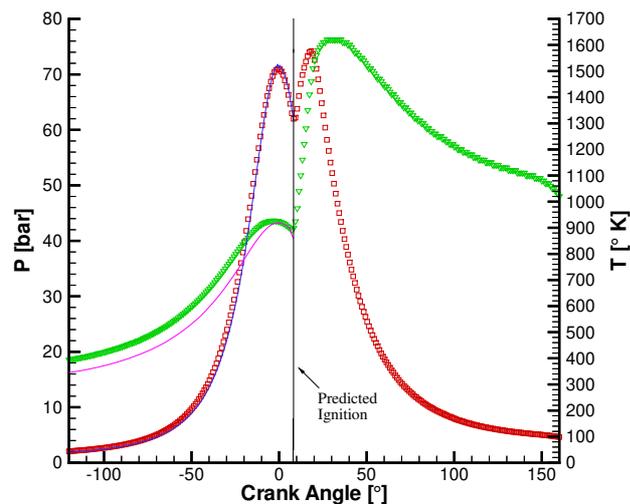


Abbildung 7.5: Vergleich der berechneten und gemessenen Verläufe von Druck und Temperatur in einem neuen LKW-Motor von Daimler-Benz (DB OM501) [156]; Linien: Simulation, Punkte: Messungen, ∇ : Temperatur, \square : Druck; Bohrung: 13 cm, Kolbenhub: 15 cm, Länge der Pleuelstange: 27,3 cm, Anzahl der Einspritzdüsen: 6, Einspritzzeit: TDC, Umdrehung: 1080 RMP.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Erstellung von detaillierten Reaktionsmechanismen, die zur Beschreibung der Oxidationsprozesse von Kohlenwasserstoffen sowohl bei hohen Temperaturen ($T > 1000$ K) als auch bei niedrigen Temperaturen ($T < 1000$ K) verwendet werden können. Hierbei sind zwei Vorgehensweisen für die Erstellung der Mechanismen zu unterscheiden. Für kleinere Kohlenwasserstoffe ($C \leq 4$) erfolgt die Eingabe der einzelnen Elementarreaktionen und der zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten manuell, wohingegen für höhere Alkane die Generierung der Elementarreaktionen für die Spezies $C \geq 5$ und der dazugehörigen Arrheniusparameter mit Hilfe eines Programms MOLEC ermittelt werden. Diese Vorgehensweise erlaubt eine schnelle Erstellung von Mechanismen für höhere Kohlenwasserstoffe und deren Gemische, die für die Modellierung der Oxidation von Kraftstoffen wie Benzin, Diesel und Kerosin herangezogen werden können.

Das Programm zur Erstellung von Reaktionsmechanismen MOLEC wurde überarbeitet und um einige Regeln ergänzt. Hierbei handelt es sich

- um die Aktualisierung der Geschwindigkeitskoeffizienten,
- um die Ergänzung der Reaktionsregeln zum Abbau der oxidierten Spezies, Aldehyde und O-Heterocyclen,
- um die Erweiterung der bestehenden Regeln für die Oxidation von verzweigten Kohlenwasserstoffen (Hierzu waren zusätzliche Änderungen der Bildung der Elementarreaktionen als auch der Zuordnung der Geschwindigkeitskoeffizienten nötig.),
- um die Erweiterung der automatische Benennung der Spezies, die für die unterschiedlichen Brennstoffe erstellt werden,
- um die Gewährleistung der Programmfunktionalitäten unter Verwendung einer neuen REDUCE-Version, die die Klein- und Großschreibung unterscheiden kann (Dies war nötig geworden, da nach einer Betriebssystemumstellung der Binärcode der alten REDUCE-Version nicht mehr akzeptiert wurde.).

Das Programm kann zur Erzeugung der Teilmechanismen für höhere n-Alkane ($C > 4$) und Isooctan für Hoch- und Niedertemperaturbedingungen verwendet werden. Die Teilmechanismen enthalten alle Elementarreaktionen, die die C_5 bis C_n -Spezies enthalten. Ein kompletter Reaktionsmechanismus für die verschiedenen Brennstoffe wird durch das Hinzufügen des entsprechenden C_1 - C_4 -Mechanismus – je nach Temperaturbedingungen – erstellt. Durch eine Erweiterung des Programmpaketes MOLEC um eine Datenbank für die Geschwindigkeitskoeffizienten der C_1 - C_4 -Reaktionen könnte die Bildung des kompletten Reaktionsmechanismus in Zukunft in einem Schritt erfolgen. Dies würde helfen eventuelle Inkompatibilitäten, die beim Zusammenfügen der Mechanismenteile auftreten könnten, zu vermeiden. Fehlerquellen wären z.B. wenn zu einem Niedertemperaturmechanismus nur der C_1 - C_4 -Hochtemperaturmechanismus hinzugefügt würde oder eine Änderung der Speziesbenennung nur in einem der beiden Teile bekannt gegeben würde.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit ein bestehender C_1 - C_4 -Mechanismus, der die Oxidation von C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffen beschreibt, nochmals überprüft und unter Berücksichtigung neuer Messungen der Geschwindigkeitskoeffizienten, Flammgeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten geändert. Besonders erwähnenswerte Änderungen sind hierbei:

- Die Änderung der Beschreibung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die druckabhängigen Reaktionen von der Arrheniusformulierung für bestimmte Drücke zu einer Troe-Formulierung, die für den gesamten Druckbereich gilt. Voraussetzung für diesen Schritt war die Erweiterung der Programmpakete HOMREA und MIXFLA, die zur Berechnung der Zündverzugszeiten und der stationären Vormischflammen dienen, um die Funktionalität der Geschwindigkeitskoeffizienten wahlweise als Arrhenius- oder Troe-Parameter für die einzelnen Elementarreaktionen eingeben zu können.
- Die Änderungen der Arrheniusparameter des H₂-CO-Systems gehen zurück auf die Empfehlungen des CEC-Reports, wobei besondere Aufmerksamkeit auf die Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$ auf $4,5 \cdot 10^7 \text{ T}^{1,23} \exp(-0,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ zu richten ist. Für diese Reaktion waren im alten Mechanismus [34, 97] aufgrund alter Messungen der Flammengeschwindigkeiten in CO-H₂O-Flammen zu hohe Werte gewählt worden, die über den experimentellen Ergebnissen lagen. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Hin-/Rückreaktion und die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen der Oxidation von Kohlenwasserstoffen – $\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ und $\text{CHO} + \text{M}_{(1)} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{M}_{(1)}$ – durch experimentelle Studien zu ermitteln.
- Die Reaktionspfade der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Produkte}$ wurden um den Pfad $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$ ergänzt.
- Die Änderung der Arrheniusparameter für einige Reaktionen der CH₄, C₂H₂ und C₂H₄-Spezies auf Werte der CEC-Empfehlungen.
- Die Erweiterung der C₄H₂-Abbaupfade, welche die Aufnahme der C₃H₂-Spezies in den Mechanismus zur Folge hatte. Diese Reaktionen sind sehr wichtig, um die Flammengeschwindigkeiten für brennstoffreiche Mischungen beschreiben zu können.
- Die Erweiterung der C₃H₅- und C₃H₆-Reaktionspfade, welche auch teilweise für die Rußbildung in brennstoffreichen Mischungen von Interesse sind.

Weiterhin wurde der C₁-C₄-Mechanismus um Abbaureaktionen der oxidierten C₂ bis C₄-Spezies erweitert, um die Selbstzündprozesse von höheren Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen ($T < 1000 \text{ K}$) beschreiben zu können. Außerdem wurden für die Berechnung von verzweigten Kohlenwasserstoffen noch Elementarreaktionen für die Oxidation von Isobutan und deren Oxidationsprodukte aufgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden somit folgende Mechanismen zur Beschreibung der Oxidationprozesse entwickelt und gegen experimentelle Daten verglichen:

- Hochtemperaturmechanismen für H₂, CO, Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Propan, Propen, n-Butan, i-Butan, n-But-1-en, Methanol, Ethanol, Ethanal, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, Isooctan, n-Decan, n-Dodecan,
- Niedertemperaturmechanismen für n-Pentan, n-Heptan, Isooctan, n-Decan und n-Dodecan.

Die Verifizierung der erstellten Mechanismen und deren Teilmechanismen erfolgte durch den Vergleich der berechneten Zündverzugszeiten in homogenen gasförmigen Brennstoff/

Luft-Gemischen [115] mit den entsprechenden experimentell ermittelten Werten aus Stoßrohren und Kompressionsmaschinen, der berechneten laminaren Flammgeschwindigkeiten gasförmiger vorgemischter oxidierbarer Gemische [188, 191] mit den gemessenen Werten und berechneter Konzentrationsprofile laminarer Vormischflammen auf einem flachen Brenner mit gemessenen Werten. Hierbei wurden die Anfangsbedingungen – Anfangstemperatur, -druck und Äquivalenzverhältnis – über einen großen Bereich variiert. Begrenzt wird der Vergleich durch die in der Literatur vorhandenen Daten. Insbesondere für Kohlenwasserstoffe mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen sind kaum oder gar keine Daten vorhanden. Hier ist nur eine Aussage durch Analogie zu kurzkettigen Brennstoffen möglich. Bei hohen Temperaturen ($T > 1000$ K) wird die Oxidation eines großen Kohlenwasserstoffs über die H-Abstraktion des Brennstoffs durch die reaktiven Radikale H, O, und OH eingeleitet. Die entstandenen Alkylradikale werden durch β -Spaltung schnell in kleinere Alkene und Alkylradikale gespalten, bis die relativ stabilen Methyl- und Ethylradikale entstehen; dies sind auch die wichtigsten geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für alle Brennstoffe im C₁-C₂-System. In Zündprozessen sind die Start- und Verzweigungsreaktionen von besonderer Bedeutung, während in Flammen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte relativ brennstoffunspezifisch sind. Bei niedrigen Temperaturen lassen sich über die erstellten Mechanismen die Zweistufenzündung, der negative Temperaturkoeffizient der Zündverzugszeit und die experimentell beobachteten Zwischenprodukte – Peroxide, Hydroperoxide, O-Heterocyklen, Aldehyde, Ketone – erklären. Die wichtigste Reaktion für die Niedertemperaturoxidation ist die Bildung der Peroxyalkylradikale aus Alkylradikalen und molekularem Sauerstoff. Diese Gleichgewichtsreaktion ist die entscheidende Schnittstelle zwischen Hoch- und Niedertemperaturoxidation. Bei niedrigen Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Peroxyalkylradikale und verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zum Alkylradikal.

A Thermodynamische Daten

Tabelle A.1: Thermodynamische Daten berechnet aus den Polynomansätzen des verwendeten thermodynamischen Datensatzes bei Standardbedingungen $T = 298.15$ K und $p = 10^5$ Pa.

Strukturformel	Name der Verbindung	$\Delta_f H^0$		S^0		C_p	
		kJ/mol		J/(mol K)		J/(mol K)	
CH ₄	Methan	-74,9	-74,6 ¹	186,1	186,3 ¹	35,1	35,7 ¹
C ₂ H ₆	Ethan	-83,9	-84,0 ¹	229,0	229,2 ¹	52,4	52,5 ¹
C ₃ H ₈	Propan	-103,9	-103,8 ¹	270,2	270,3 ²	73,6	73,6 ²
C ₄ H ₁₀	n-Butan	-133,2	-125,7 ¹	300,4	310,0 ²	97,8	97,5 ²
	Isobutan	-134,6	-134,2 ¹	295,4	294,6 ²	96,6	96,7 ²
C ₅ H ₁₂	n-Pentan	-146,3	-146,9 ¹	349,4	349,4 ²	119,9	120,0 ²
C ₆ H ₁₄	n-Hexan	-167,0	-166,9 ¹	388,8	388,7 ²	142,6	142,6 ²
C ₇ H ₁₆	n-Heptan	-187,6	-187,6 ¹	428,0	428,0 ²	165,2	165,2 ²
C ₈ H ₁₈	n-Octan	-208,8	-208,5 ¹	466,9	467,2 ²	187,6	187,8 ²
C ₈ H ₁₈	Isooctan	-224,0	-224,0 ¹	422,9	423,0 ²	188,5	188,4 ²
C ₁₀ H ₂₂	n-Decan	-250,2	-249,5 ¹	544,4	545,7 ²	234,5	233,0 ²
C ₁₂ H ₂₆	n-Dodecan	-290,6	-289,4 ¹	623,9	-	280,2	-
C ₂ H ₄	Ethen	52,5	52,4 ¹	219,2	219,3 ¹	42,6	42,9 ¹
C ₃ H ₆	Propen	20,5	20,0 ¹	257,4	-	64,4	-
1-C ₄ H ₈	But-1-en	-0,54	0,1 ¹	307,8	227,0 ¹	85,4	118,0 ¹
C ₂ H ₂	Ethin	226,8	227,4 ¹	200,9	200,9 ¹	44,3	44,0 ¹
CH ₃ OH	Methanol	-201,1	-201,0 ¹	239,6	239,9 ¹	43,8	44,1 ¹
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	-234,9	-234,8 ¹	280,6	281,6 ¹	65,3	65,6 ¹
CH ₃ CHO	Ethanal	-165,3	-166,2 ¹	263,8	263,8 ¹	55,2	55,3 ¹

¹Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition [107]

²Handbook of Chemistry and Physics, 63rd edition [200]

B Reaktionsmechanismus

Die nachfolgende Tabelle enthält den detaillierten Reaktionsmechanismus des Knallgassystems und der C₁-C₄-Spezies. Ein Gleichgewichtspfeil (\rightleftharpoons) zeigt an, daß die Rückreaktion mit berechneten Reaktionsparametern berücksichtigt wird. Die Einheiten der Arrheniuskoeffizienten sind: A in $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$, n dimensionslos und E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Referenz gibt die Quelle der verwendeten Reaktionsparameter an. Liegt die Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit außerhalb der geschätzten Unsicherheit F der Referenz, wird dies durch eine Fußnote gekennzeichnet. Änderungen gegenüber dem Mechanismus von Karbach [97] werden ebenfalls durch Fußnoten angegeben: (1) Änderungen der Reaktionsparameter und (2) zusätzliche Reaktionen. Weichen die gewählten Reaktionsparameter von den in der zitierten Literaturquelle empfohlenen Werte ab, ist dies ebenfalls durch Fußnoten gekennzeichnet.

							A	n	E_a	Ref.		
<u>Reaktionen des Knallgassystems</u>												
O ₂	+	H	\rightleftharpoons	OH	+	O	$9.7 \cdot 10^{13}$	0.00	62.1	[14] ¹		
H ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	H	$5.1 \cdot 10^{04}$	2.67	26.3	[14]		
H ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	H	$1.0 \cdot 10^{08}$	1.60	13.8	[14]		
OH	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O	$1.5 \cdot 10^{09}$	1.14	0.4	[14]		
H	+	H	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	H ₂	+	M ₍₁₎	$1.8 \cdot 10^{18}$	-1.00	0.0	[14]
O	+	O	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	O ₂	+	M ₍₁₎	$5.4 \cdot 10^{13}$	0.00	-7.4	[179] ¹
H	+	OH	+	M ₍₂₎	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	M ₍₂₎	$5.5 \cdot 10^{22}$	-2.00	0.0	[14] ¹
H	+	O ₂	+	M ₍₃₎	\rightleftharpoons	HO ₂	+	M ₍₃₎	$2.1 \cdot 10^{18}$	-0.80	0.0	[14] ¹
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	OH	+	OH	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.00	3.8	[14] ^{1,3}		
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂	+	O ₂	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	4.0	[14] ^{1,3}		
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	7.2	[14]		
HO ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	O ₂	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14] ^{1,3}		
HO ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O ₂	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[119]		
HO ₂	+	HO ₂	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂	+	O ₂	$4.2 \cdot 10^{14}$	0.00	50.1			
							+		$1.3 \cdot 10^{11}$	0.00	-6.8	[14] ¹
OH	+	OH	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂	+	M ₍₁₎	$7.2 \cdot 10^{13}$	-0.37	0.0	[14] ¹
								k ₀	$5.5 \cdot 10^{19}$	-0.76	0.0	[14] ¹
						F _{cent}	0.50	0.0	0.0	0.0	0.0	[14] ¹
H ₂ O ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂	+	HO ₂	$1.7 \cdot 10^{12}$	0.00	15.7	[14]		
H ₂ O ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	OH	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.00	15.0	[14]		
H ₂ O ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	HO ₂	$9.6 \cdot 10^{06}$	2.00	16.6	[179] ¹		
H ₂ O ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	HO ₂	$5.4 \cdot 10^{12}$	0.00	4.2	[119]		
<u>CO und CO₂ Reaktionen</u>												
CO	+	OH	\rightleftharpoons	CO ₂	+	H	$4.8 \cdot 10^{07}$	1.23	0.3	[62] ¹		
CO	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CO ₂	+	OH	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.00	98.7	[195]		
CO	+	O	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	CO ₂	+	M ₍₁₎	$1.5 \cdot 10^{15}$	0.00	12.6	[179] ¹
CO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂	+	O	$2.5 \cdot 10^{12}$	0.00	200.0	[179]		

¹Änderungen der Reaktionsparameter gegenüber dem Mechanismus von Karbach [97].

²Zusätzliche Reaktionen im Vergleich zu dem Mechanismus von Karbach [97].

³Abweichungen von der CEC-Empfehlung liegen innerhalb der angegebenen Fehlertoleranzen.

					A	n	E_a	Ref.
<u>CH Reaktionen</u>								
CH	+	O	\rightleftharpoons	CO + H	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
CH	+	O ₂	\rightleftharpoons	CHO + O	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
CH	+	CO ₂	\rightleftharpoons	CHO + CO	$3.4 \cdot 10^{12}$	0.00	2.9	[14]
CH	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	CH ₂ O + H	$4.6 \cdot 10^{12}$	0.00	-3.2	[14] ⁴
CH	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	³ CH ₂ + OH	$1.1 \cdot 10^{12}$	0.00	-3.2	[14] ⁴
CH	+	OH	\rightleftharpoons	CHO + H	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[129]
<u>CHO Reaktionen</u>								
CHO	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	CO + H + M ₍₁₎	$4.5 \cdot 10^{14}$	0.00	66.0	[14] ¹
CHO	+	H	\rightleftharpoons	CO + H ₂	$9.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
CHO	+	O	\rightleftharpoons	CO + OH	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
CHO	+	O	\rightleftharpoons	CO ₂ + H	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
CHO	+	OH	\rightleftharpoons	CO + H ₂ O	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.00	0.0	[14]
CHO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO + HO ₂	$3.0 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[14]
CHO	+	CHO	\rightleftharpoons	CH ₂ O + CO	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
<u>CH₂ Reaktionen</u>								
³ CH ₂	+	H	\rightleftharpoons	CH + H ₂	$6.0 \cdot 10^{12}$	0.00	-7.5	[14]
³ CH ₂	+	O	\rightarrow	CO + H + H	$7.6 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14] ^{1,3}
³ CH ₂	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂ + H ₂	$1.2 \cdot 10^{13}$	0.00	3.4	[14]
³ CH ₂	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂ + H + H	$1.1 \cdot 10^{14}$	0.00	3.4	[14]
³ CH ₂	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄ + H	$4.2 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
³ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO + OH + H	$1.3 \cdot 10^{13}$	0.00	6.2	[14]
³ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂ + H ₂	$1.2 \cdot 10^{13}$	0.00	6.2	[14]
¹ CH ₂	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	³ CH ₂ + M ₍₁₎	$1.2 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
¹ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO + OH + H	$3.1 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
CH ₃	+	H	\rightleftharpoons	¹ CH ₂ + H ₂	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.00	63.2	[14] ¹
³ CH ₂	+	O	\rightleftharpoons	CO + H ₂	$4.4 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14] ^{2,3}
<u>CH₂O Reaktionen</u>								
CH ₂ O	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	CHO + H + M ₍₁₎	$1.4 \cdot 10^{36}$	-5.54	404.6	[14] ¹
CH ₂ O	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	H ₂ + CO + M ₍₁₎	$3.2 \cdot 10^{36}$	-5.54	404.6	[14] ²
CH ₂ O	+	H	\rightleftharpoons	CHO + H ₂	$1.3 \cdot 10^{08}$	1.62	9.0	[14] ¹
CH ₂ O	+	O	\rightleftharpoons	CHO + OH	$4.2 \cdot 10^{11}$	0.57	11.6	[14]
CH ₂ O	+	OH	\rightleftharpoons	CHO + H ₂ O	$3.4 \cdot 10^{09}$	1.18	-1.9	[14] ¹
CH ₂ O	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CHO + H ₂ O ₂	$3.0 \cdot 10^{12}$	0.00	54.7	[14]
CH ₂ O	+	CH ₃	\rightleftharpoons	CHO + CH ₄	$7.8 \cdot 10^{-08}$	6.10	8.2	[14] ¹
CH ₂ O	+	O ₂	\rightleftharpoons	CHO + HO ₂	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.00	170.7	[14]

⁴Die Summe der beiden Reaktionen entspricht der CEC-Empfehlung. Das Verhältnis zwischen den beiden Kanälen wurde von Chevalier [34] übernommen.

⁵Die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht der CEC-Empfehlung [14].

						<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E_a</i>	Ref.	
<u>CH₃ Reaktionen</u>										
CH ₃	+	M ₍₁₎	⇌	³ CH ₂	+ H	+ M ₍₁₎	1.0 · 10 ¹⁶	0.00	379.0	[14]
CH ₃	+	M ₍₁₎	⇌	CH	+ H ₂	+ M ₍₁₎	6.9 · 10 ¹⁴	0.00	345.0	[121]
¹ CH ₂	+	CH ₃	⇌	C ₂ H ₄	+ H		1.6 · 10 ¹³	0.00	-2.4	[14, 97]
CH ₃	+	O	⇌	CH ₂ O	+ H		8.4 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14]
CH ₄	+	M ₍₄₎	⇌	CH ₃	+ H	+ M ₍₄₎	2.4 · 10 ¹⁶	0.00	439.0	[14] ¹
						k ₀	1.3 · 10 ¹⁸	0.00	380.0	[14] ¹
					F _{cent}	0.00	1350.0	1.0	7830.0	[14] ¹
CH ₃	+	OH	→	CH ₃ O	+ H		4.0 · 10 ¹⁴	0.00	64.8	[166] ¹
CH ₃ O	+	H	→	CH ₃	+ OH		4.8 · 10 ¹⁶	-0.13	88.0	[166]
CH ₃	+	OH	⇌	¹ CH ₂	+ H ₂ O		3.0 · 10 ¹³	0.00	11.6	[14] ^{1,3}
CH ₃	+	O ₂	⇌	CH ₂ O	+ OH		1.7 · 10 ¹¹	0.00	37.4	[173] ¹
CH ₃	+	HO ₂	⇌	CH ₃ O	+ OH		1.6 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ¹
CH ₄	+	O ₂	⇌	CH ₃	+ HO ₂		3.9 · 10 ¹³	0.00	238.0	[14] ¹
CH ₃	+	CH ₃	+ M ₍₁₎	⇌	C ₂ H ₆	+ M ₍₁₎	3.6 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ¹
						k ₀	3.6 · 10 ⁴¹	-7.00	11.6	[14] ¹
					F _{cent}	0.62	73.0	1180.0	0.0	[14] ¹
<u>CH₃O Reaktionen</u>										
CH ₃ O	+	M ₍₁₎	⇌	CH ₂ O	+ H	+ M ₍₁₎	5.0 · 10 ¹³	0.00	105.0	[195]
CH ₃ O	+	H	⇌	CH ₂ O	+ H ₂		1.8 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14]
CH ₃ O	+	O ₂	⇌	CH ₂ O	+ HO ₂		3.0 · 10 ¹⁰	0.00	8.9	[14] ¹
CH ₂ O	+	CH ₃ O	⇌	CH ₃ OH	+ CHO		1.2 · 10 ¹¹	0.00	5.2	[104] ¹
CH ₃ O	+	O	→	O ₂	+ CH ₃		1.3 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ¹
CH ₃	+	O ₂	→	O	+ CH ₃ O		6.0 · 10 ¹³	0.00	131.0	[14] ¹
CH ₃ O	+	O	⇌	OH	+ CH ₂ O		1.8 · 10 ¹²	0.00	0.0	[14] ¹
CH ₃ O	+	OH	⇌	CH ₂ O	+ H ₂ O		1.8 · 10 ¹³	0.00	0.0	[179] ²
<u>CH₂OH Reaktionen</u>										
CH ₂ OH	+	M ₍₁₎	⇌	CH ₂ O	+ H	+ M ₍₁₎	5.0 · 10 ¹³	0.00	105.0	[195]
CH ₂ OH	+	H	⇌	CH ₂ O	+ H ₂		3.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[195]
CH ₂ OH	+	O ₂	⇌	CH ₂ O	+ HO ₂		1.6 · 10 ¹⁵	-1.00	0.0	
						+	7.2 · 10 ¹³	0.00	15.0	[14] ¹
CH ₂ OH	+	H	⇌	CH ₃	+ OH		1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[146] ²
<u>CH₃O₂ Reaktionen</u>										
CH ₃	+	O ₂	+ M ₍₁₎	⇌	CH ₃ O ₂	+ M ₍₁₎	7.8 · 10 ⁰⁸	1.20	0.0	[104] ¹
						k ₀	1.6 · 10 ²⁶	-3.30	0.0	[104] ¹
					F _{cent}	0.49	2325.5	10.0	0.0	[104] ¹
CH ₃ O ₂	+	CH ₂ O	⇌	CH ₃ O ₂ H	+ CHO		1.3 · 10 ¹¹	0.00	37.7	[147] ¹
CH ₃ O ₂	+	CH ₃	⇌	CH ₃ O	+ CH ₃ O		1.5 · 10 ¹³	0.00	-5.0	[104] ¹
CH ₃ O ₂	+	HO ₂	⇌	CH ₃ O ₂ H	+ O ₂		2.4 · 10 ¹¹	0.00	-6.6	[104] ¹
CH ₃ O ₂	+	CH ₃ O ₂	→	CH ₂ O	+ CH ₃ OH	+ O ₂	2.8 · 10 ¹³	0.00	-3.3	[14] ¹
CH ₃ O ₂	+	CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O	+ CH ₃ O	+ O ₂	2.7 · 10 ¹³	0.00	-3.3	[14] ¹

					A	n	E_a	Ref.
<u>CH₄ Reaktionen</u>								
CH ₄	+	H	⇌	H ₂ + CH ₃	1.3 · 10 ⁰⁴	3.00	33.6	[14]
CH ₄	+	O	⇌	OH + CH ₃	6.9 · 10 ⁰⁸	1.56	35.5	[14] ¹
CH ₄	+	OH	⇌	H ₂ O + CH ₃	1.5 · 10 ⁰⁷	1.83	11.6	[14] ¹
CH ₄	+	HO ₂	⇌	H ₂ O ₂ + CH ₃	1.0 · 10 ¹³	0.00	103.1	[14] ¹
CH ₄	+	CH	⇌	C ₂ H ₄ + H	3.0 · 10 ¹³	0.00	-1.7	[14]
CH ₄	+	³ CH ₂	⇌	CH ₃ + CH ₃	4.3 · 10 ¹²	0.00	42.0	[20] ¹
<u>CH₃OH Reaktionen</u>								
CH ₃	+	OH	+	M ₍₁₎ ⇌ CH ₃ OH + M ₍₁₎	6.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ¹
				k ₀	4.6 · 10 ⁴⁴	-8.20	0.0	[14] ¹
				F _{cent}	0.82	200.0	1438.0	[14] ¹
CH ₃ OH	+	H	⇌	CH ₂ OH + H ₂	3.1 · 10 ¹³	0.00	25.5	[104] ¹
CH ₃ OH	+	H	⇌	CH ₃ O + H ₂	9.0 · 10 ¹²	0.00	25.5	[104] ²
CH ₃ OH	+	O	⇌	CH ₂ OH + OH	3.9 · 10 ⁰⁵	2.50	12.9	[104] ¹
CH ₃ OH	+	O	⇌	CH ₃ O + OH	1.3 · 10 ⁰⁵	2.50	20.9	[104] ²
CH ₃ OH	+	OH	⇌	CH ₂ OH + H ₂ O	3.0 · 10 ⁰⁴	2.65	-3.7	[104] ¹
CH ₃ OH	+	OH	⇌	CH ₃ O + H ₂ O	5.3 · 10 ⁰³	2.65	-3.7	[104] ²
CH ₃ OH	+	HO ₂	⇌	CH ₂ OH + H ₂ O ₂	6.2 · 10 ¹²	0.00	81.1	[195] ¹
CH ₃ OH	+	CH ₃	⇌	CH ₄ + CH ₂ OH	3.2 · 10 ⁰¹	3.17	30.0	[104] ¹
CH ₃ OH	+	CH ₃	⇌	CH ₄ + CH ₃ O	1.4 · 10 ⁰¹	3.10	29.0	[104] ²
CH ₃ O	+	CH ₃ OH	⇌	CH ₂ OH + CH ₃ OH	1.5 · 10 ¹²	0.00	29.3	[104] ¹
CH ₃ OH	+	CH ₂ O	⇌	CH ₃ O + CH ₃ O	1.5 · 10 ¹²	0.00	333.2	[147] ²
CH ₃ OH	+	O ₂	⇌	HO ₂ + CH ₂ OH	2.0 · 10 ¹³	0.00	189.1	[104] ²
<u>CH₃O₂H Reaktionen</u>								
CH ₃ O ₂ H	⇌	CH ₃ O	+	OH	6.0 · 10 ¹⁴	0.00	177.1	[14] ¹
OH	+	CH ₃ O ₂ H	⇌	H ₂ O + CH ₃ O ₂	7.3 · 10 ¹¹	0.00	-1.0	[14] ¹
O	+	CH ₃ O ₂ H	⇌	OH + CH ₃ O ₂	2.0 · 10 ¹³	0.00	19.9	[14] ²
CH ₃ O ₂	+	H ₂ O ₂	⇌	CH ₃ O ₂ H + HO ₂	2.4 · 10 ¹²	0.00	41.8	[104] ²
CH ₃ O ₂	+	CH ₄	⇌	CH ₃ O ₂ H + CH ₃	1.8 · 10 ¹¹	0.00	77.8	[104] ²
CH ₃ O ₂	+	CH ₃ OH	⇌	CH ₃ O ₂ H + CH ₂ OH	1.8 · 10 ¹¹	0.00	57.7	[104] ²
<u>C₂H Reaktionen</u>								
C ₂ H	+	O	⇌	CO + CH	1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14]
C ₂ H	+	O ₂	⇌	HCCO + O	3.0 · 10 ¹²	0.00	0.0	[14] ⁵
C ₂ H	+	O ₂	⇌	CO ₂ + CH	9.0 · 10 ¹²	0.00	0.0	[14] ^{2,5}
C ₂ H	+	CH ₄	⇌	C ₂ H ₂ + CH ₃	1.8 · 10 ¹²	0.00	0.0	[14] ²
<u>HCCO Reaktionen</u>								
HCCO	+	H	⇌	³ CH ₂ + CO	1.4 · 10 ¹⁴	0.00	0.0	[14] ¹
HCCO	+	O	→	CO + CO + H	9.6 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ¹
HCCO	+	³ CH ₂	⇌	C ₂ H ₃ + CO	3.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[130]
CH	+	CO	⇌	HCCO	2.0 · 10 ¹¹	0.00	-7.1	[14] ²

						<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E_a</i>	Ref.			
<u>C₂H₂ Reaktionen</u>												
C ₂ H ₂	+	M ₍₁₎	⇌	C ₂ H	+	H	+	M ₍₁₎	3.6 · 10 ¹⁶	0.00	446.0	[195]
C ₂ H ₂	+	O ₂	⇌	HCCO	+	OH			2.0 · 10 ⁰⁸	1.50	126.0	[130]
C ₂ H ₂	+	H	⇌	C ₂ H	+	H ₂			6.0 · 10 ¹³	0.00	116.4	[14]
C ₂ H ₂	+	O	⇌	³ CH ₂	+	CO			2.2 · 10 ⁰⁶	2.10	6.6	[14] ¹
C ₂ H ₂	+	O	⇌	HCCO	+	H			5.1 · 10 ⁰⁶	2.10	6.6	[14] ¹
C ₂ H ₂	+	OH	⇌	H ₂ O	+	C ₂ H			6.2 · 10 ¹³	0.00	54.2	[14] ¹
C ₂ H ₂	+	C ₂ H	⇌	C ₄ H ₂	+	H			9.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ¹
<u>CH₂CO Reaktionen</u>												
CH ₂ CO	+	M ₍₁₎	⇌	³ CH ₂	+	CO	+	M ₍₁₎	1.0 · 10 ¹⁶	0.00	248.0	[195]
CH ₂ CO	+	H	⇌	CH ₃	+	CO			3.0 · 10 ¹³	0.00	14.1	[14] ¹
CH ₂ CO	+	O	⇌	CH ₂ O	+	CO			7.5 · 10 ¹¹	0.00	5.7	[14] ^{2,6}
CH ₂ CO	+	O	→	CHO	+	H	+	CO	7.5 · 10 ¹¹	0.00	5.7	[14] ^{2,6}
CH ₂ CO	+	O	⇌	CHO	+	CHO			7.5 · 10 ¹¹	0.00	5.7	[14] ^{1,6}
CH ₂ CO	+	OH	⇌	CH ₃	+	CO ₂			2.5 · 10 ¹²	0.00	0.0	[14] ^{2,7}
CH ₂ CO	+	OH	⇌	CH ₂ O	+	CHO			4.7 · 10 ¹²	0.00	0.0	[14] ^{1,7}
<u>C₂H₃ Reaktionen</u>												
C ₂ H ₃	+	M ₍₁₎	⇌	C ₂ H ₂	+	H	+	M ₍₁₎	1.9 · 10 ¹⁴	0.00	166.3	[14] ¹
								k ₀	1.0 · 10 ⁴²	-7.50	190.4	[14] ¹
						F _{cent}		0.35	0.0	0.0	0.0	[14] ¹
C ₂ H ₃	+	OH	⇌	C ₂ H ₂	+	H ₂ O			5.0 · 10 ¹²	0.00	0.0	[129] ¹
C ₂ H ₃	+	H	⇌	C ₂ H ₂	+	H ₂			1.2 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14]
C ₂ H ₃	+	O	⇌	C ₂ H ₂	+	OH			1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ⁸
C ₂ H ₃	+	O	⇌	CH ₃	+	CO			1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ⁸
C ₂ H ₃	+	O	⇌	CHO	+	³ CH ₂			1.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[14] ⁸
C ₂ H ₃	+	O ₂	⇌	CH ₂ O	+	CHO			5.4 · 10 ¹²	0.00	0.0	
							+		-7.0 · 10 ¹⁴	-0.60	13.1	siehe Text ⁹
C ₂ H ₃	+	O ₂	⇌	CH ₂ CHO	+	O			2.5 · 10 ¹⁵	-0.78	13.1	[21] ⁹
C ₂ H ₃	+	O ₂	⇌	C ₂ H ₂	+	HO ₂			1.3 · 10 ⁰⁶	1.61	-1.6	[126] ^{2,9}
<u>CH₃CO Reaktionen</u>												
CH ₃	+	CO	+	M ₍₁₎	⇌	CH ₃ CO	+	M ₍₁₎	5.1 · 10 ¹¹	0.00	28.8	[14] ¹
								k ₀	3.1 · 10 ¹⁴	0.00	15.9	[14] ¹
						F _{cent}		0.50	0.0	0.0	0.0	[14] ¹
CH ₃ CO	+	H	⇌	CH ₂ CO	+	H ₂			2.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[195]

⁶Die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht der CEC-Empfehlung [14]. Aufgrund eines fehlenden Verzweungsverhältnisses wird jeweils ein Drittel gewählt.

⁷Die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht der CEC-Empfehlung [14]. Für die Produktkanäle wurde k(1)/k = 0.35 und k(2)/k = 0.65 angenommen.

⁸Die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht der CEC-Empfehlung [14]. Aufgrund eines fehlenden Verzweungsverhältnisses wird jeweils ein Drittel gewählt.

⁹Die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht der CEC-Empfehlung [14]. Für die Produktkanäle CH₂CHO + O und C₂H₂ + HO₂ wurden Geschwindigkeitskoeffizienten aus RRKM-Rechnungen verwendet.

						A	n	E_a	Ref.	
<u>CH₂CHO Reaktionen</u>										
CH ₂ CHO	+	H	\rightleftharpoons	CH ₂ CO	+	H ₂	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14]
<u>C₂H₄ Reaktionen</u>										
C ₂ H ₄	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+	H ₂	$1.0 \cdot 10^{17}$	0.00	300.0	[14] ¹
C ₂ H ₄	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+	H	$7.4 \cdot 10^{17}$	0.00	404.0	[14] ¹
C ₂ H ₄	+	H	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+	H ₂	$5.2 \cdot 10^{14}$	0.00	62.4	[14] ¹
C ₂ H ₄	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+	H	$4.8 \cdot 10^{06}$	1.88	0.8	[14] ¹
C ₂ H ₄	+	O	\rightleftharpoons	CHO	+	CH ₃	$8.1 \cdot 10^{06}$	1.88	0.8	[14] ¹
C ₂ H ₄	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ CO	+	H ₂	$6.8 \cdot 10^{05}$	1.88	0.8	[14] ²
C ₂ H ₄	+	OH	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+	H ₂ O	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	24.9	[14] ¹
C ₂ H ₄	+	¹ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₃ H ₆			$7.2 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14] ²
C ₂ H ₄	+	CH	\rightleftharpoons	C ₃ H ₄	+	H	$1.3 \cdot 10^{14}$	0.00	-1.4	[14] ²
C ₂ H ₄	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+	CH ₄	$3.5 \cdot 10^{12}$	0.00	46.6	[14] ²
<u>CH₃CHO Reaktionen</u>										
CH ₃ CHO	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	CH ₃	+	CHO	$2.2 \cdot 10^{15}$	0.00	342.8	[14] ¹
							k_0	0.00	131.4	[14] ¹
						F_{cent}	0.50	0.0	0.0	[14] ¹
CH ₃ CHO	+	H	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	H ₂	$2.2 \cdot 10^{09}$	1.16	10.1	[14] ¹⁰
CH ₃ CHO	+	H	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+	H ₂	$1.9 \cdot 10^{09}$	1.16	10.1	[14] ^{1,10}
CH ₃ CHO	+	O	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	OH	$5.6 \cdot 10^{12}$	0.00	7.6	[14] ^{1,10}
CH ₃ CHO	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+	OH	$2.4 \cdot 10^{11}$	0.00	7.6	[14] ^{1,10}
CH ₃ CHO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	HO ₂	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.00	164.3	[14]
CH ₃ CHO	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	H ₂ O	$2.3 \cdot 10^{10}$	0.73	-4.6	[14] ^{1,10}
CH ₃ CHO	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	H ₂ O ₂	$3.1 \cdot 10^{12}$	0.00	50.0	[14] ¹
CH ₃ CHO	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	CH ₃	$2.5 \cdot 10^{12}$	0.00	15.9	[195]
CH ₃ CHO	+	CH ₃	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	CH ₄	$2.0 \cdot 10^{-06}$	5.60	10.3	[14] ¹
CH ₃ CHO	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+	H ₂ O	$5.0 \cdot 10^{08}$	0.73	-4.6	[14] ^{2,10}
<u>C₂H₅ Reaktionen</u>										
C ₂ H ₄	+	H	+	M ₍₁₎	\rightarrow	C ₂ H ₅	$4.0 \cdot 10^{09}$	1.28	5.4	[14] ¹
							k_0	0.00	3.2	[14] ¹
						F_{cent}	0.76	40.0	1025.0	[14] ¹
C ₂ H ₅	+	M ₍₁₎	\rightarrow	C ₂ H ₄	+	H	$8.2 \cdot 10^{13}$	0.00	166.8	[14] ¹
							k_0	0.00	139.6	[14] ¹
						F_{cent}	0.75	97.0	1379.0	[14] ¹
C ₂ H ₅	+	H	\rightleftharpoons	CH ₃	+	CH ₃	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14] ^{1,3}
CH ₃	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₅	+	H	$3.1 \cdot 10^{13}$	0.00	56.5	[14] ¹
C ₂ H ₅	+	O	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+	H	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14] ¹
C ₂ H ₅	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	CH ₃	$1.3 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0	[14] ¹
C ₂ H ₅	+	O ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+	HO ₂	$1.0 \cdot 10^{10}$	0.00	-9.1	[14] ¹
C ₂ H ₅	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+	CH ₄	$1.1 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[14]
C ₂ H ₅	+	C ₂ H ₅	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+	C ₂ H ₆	$1.4 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[14]

				A	n	E_a	Ref.
<u>C₂H₅O Reaktionen</u>							
C ₂ H ₅ O	⇌	CH ₃ CHO +	H	2.0 · 10 ¹⁴	0.00	97.0	[87] ¹
C ₂ H ₅ O	⇌	CH ₂ O +	CH ₃	8.0 · 10 ¹³	0.00	90.0	[14] ¹
C ₂ H ₅ O	+	O ₂	⇌ CH ₃ CHO + HO ₂	6.0 · 10 ¹⁰	0.00	7.0	[14] ¹
C ₂ H ₅ O	+	OH	⇌ CH ₃ CHO + H ₂ O	1.0 · 10 ¹⁴	0.00	0.0	[104] ¹
C ₂ H ₅ O	+	H	⇌ CH ₃ CHO + H ₂	1.0 · 10 ¹⁴	0.00	0.0	[104] ¹
C ₂ H ₅ O	+	O	⇌ CH ₃ CHO + OH	1.2 · 10 ¹⁴	0.00	0.0	[104] ²
<u>CH₃CHOH Reaktionen</u>							
CH ₃ CHOH	⇌	CH ₃ CHO +	H	1.0 · 10 ¹⁴	0.00	105.0	[34]
CH ₃ CHOH	+	H	⇌ CH ₃ CHO + H ₂	3.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[34]
CH ₃ CHOH	+	OH	⇌ CH ₃ CHO + H ₂ O	1.5 · 10 ¹³	0.00	0.0	[81]
CH ₃ CHOH	+	O	⇌ CH ₃ CHO + OH	1.2 · 10 ¹⁴	0.00	0.0	[81]
CH ₃ CHOH	+	O ₂	⇌ CH ₃ CHO + HO ₂	1.2 · 10 ¹³	0.00	0.0	[81]
<u>CH₂CH₂OH Reaktionen</u>							
CH ₂ CH ₂ OH	⇌	C ₂ H ₄ +	OH	1.0 · 10 ¹⁴	0.00	140.0	[34]
CH ₂ CH ₂ OH	+	H	⇌ CH ₃ CHO + H ₂	5.0 · 10 ¹³	0.00	0.0	[10]
<u>CH₂H₅OH Reaktionen</u>							
C ₂ H ₅ OH	⇌	CH ₃ +	CH ₂ OH	3.1 · 10 ¹⁵	0.00	337.2	[104] ¹
C ₂ H ₅ OH	⇌	C ₂ H ₅ +	OH	5.0 · 10 ¹⁶	0.00	381.6	[104] ²
C ₂ H ₅ OH	⇌	C ₂ H ₄ +	H ₂ O	1.0 · 10 ¹⁴	0.00	320.9	[104] ²
C ₂ H ₅ OH	+	OH	⇌ CH ₃ CHOH + H ₂ O	5.2 · 10 ⁰⁶	2.00	1.9	[7]
C ₂ H ₅ OH	+	OH	⇌ C ₂ H ₅ O + H ₂ O	1.2 · 10 ⁰⁶	2.00	3.8	[7]
C ₂ H ₅ OH	+	OH	⇌ CH ₂ CH ₂ OH + H ₂ O	8.1 · 10 ⁰⁶	2.00	2.5	[7]
C ₂ H ₅ OH	+	O	⇌ CH ₃ CHOH + OH	7.9 · 10 ¹²	0.00	13.6	[82]
C ₂ H ₅ OH	+	O	⇌ C ₂ H ₅ O + OH	4.8 · 10 ¹³	0.00	28.7	[34]
C ₂ H ₅ OH	+	O	⇌ CH ₂ CH ₂ OH + OH	1.0 · 10 ¹⁴	0.00	31.3	[34]
C ₂ H ₅ OH	+	H	⇌ CH ₃ CHOH + H ₂	4.4 · 10 ¹²	0.00	19.1	[1]
C ₂ H ₅ OH	+	H	⇌ C ₂ H ₅ + H ₂ O	5.9 · 10 ¹¹	0.00	14.4	[1]
C ₂ H ₅ OH	+	HO ₂	⇌ CH ₃ CHOH + H ₂ O ₂	6.3 · 10 ¹²	0.00	81.1	[34]
C ₂ H ₅ OH	+	CH ₃	⇌ CH ₃ CHOH + CH ₄	2.0 · 10 ¹¹	0.00	36.4	[78]
C ₂ H ₅ OH	+	CH ₃	⇌ CH ₂ CH ₂ OH + CH ₄	2.0 · 10 ¹¹	0.00	36.4	[34]
C ₂ H ₅ OH	+	CH ₃	⇌ C ₂ H ₅ O + CH ₄	7.5 · 10 ¹⁰	0.00	39.3	[78]
C ₂ H ₅ OH	+	CH ₃ O	⇌ CH ₃ CHOH + CH ₃ OH	2.0 · 10 ¹¹	0.00	29.3	[34]
C ₂ H ₅ OH	+	CH ₂ O	⇌ C ₂ H ₅ O + CH ₃ O	1.5 · 10 ¹²	0.00	333.2	[34]
C ₂ H ₅ OH	+	C ₂ H ₅ O	⇌ C ₂ H ₅ OH + CH ₃ CHOH	2.0 · 10 ¹¹	0.00	29.3	[34]

¹⁰Die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten beider Produktkanäle einer H-Abstraktion entspricht der CEC-Empfehlung [14].

				A	n	E_a	Ref.			
<u>C₂H₆ Reaktionen</u>										
C ₂ H ₆	+	H	⇌	C ₂ H ₅	+	H ₂	1.6·10 ⁰⁹	1.50	31.1	[14] ¹
C ₂ H ₆	+	O	⇌	C ₂ H ₅	+	OH	1.0·10 ⁰⁹	1.50	24.4	[14]
C ₂ H ₆	+	OH	⇌	C ₂ H ₅	+	H ₂ O	7.2·10 ⁰⁶	2.00	3.6	[14]
C ₂ H ₆	+	HO ₂	⇌	C ₂ H ₅	+	H ₂ O ₂	1.3·10 ¹³	0.00	85.9	[14] ¹
C ₂ H ₆	+	O ₂	⇌	C ₂ H ₅	+	HO ₂	6.0·10 ¹³	0.00	217.0	[14]
C ₂ H ₆	+	³ CH ₂	⇌	C ₂ H ₅	+	CH ₃	2.2·10 ¹³	0.00	36.3	[147]
C ₂ H ₆	+	CH ₃	⇌	C ₂ H ₅	+	CH ₄	1.5·10 ⁻⁰⁷	6.00	25.4	[14]
C ₂ H ₆	+	CH	⇌	C ₂ H ₄	+	CH ₃	1.1·10 ¹⁴	0.00	-1.1	[14] ²
<u>C₃H₂ Reaktionen</u>										
C ₃ H ₂	+	O ₂	⇌	CHO	+	HCCO	1.0·10 ¹³	0.00	0.0	[129] ²
C ₃ H ₃	+	OH	⇌	C ₃ H ₂	+	H ₂ O	2.0·10 ¹³	0.00	0.0	[129] ²
<u>C₃H₃ Reaktionen</u>										
C ₃ H ₃	+	O	→	CO	+	C ₂ H ₃	3.8·10 ¹³	0.00	0.0	[147]
C ₃ H ₃	+	O ₂	→	HCCO	+	CH ₂ O	6.0·10 ¹²	0.00	0.0	[147]
<u>C₃H₄ Reaktionen</u>										
C ₃ H ₄	+	O	⇌	CH ₂ O	+	C ₂ H ₂	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[147]
C ₃ H ₄	+	O	⇌	CHO	+	C ₂ H ₃	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[147]
C ₃ H ₄	+	OH	⇌	CH ₂ O	+	C ₂ H ₃	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[147]
C ₃ H ₄	+	OH	⇌	CHO	+	C ₂ H ₄	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[147]
C ₃ H ₄	+	M ₍₁₎	⇌	H	+	C ₃ H ₃	1.0·10 ¹⁷	0.00	293.0	[147]
C ₃ H ₄	+	H	⇌	CH ₃	+	C ₂ H ₂	2.0·10 ¹³	0.00	10.0	[147]
C ₃ H ₄	+	H	⇌	H ₂	+	C ₃ H ₃	1.0·10 ¹²	0.00	6.3	[147]
C ₃ H ₄	+	C ₂ H	⇌	C ₂ H ₂	+	C ₃ H ₃	1.0·10 ¹³	0.00	0.0	[147]
C ₃ H ₄	+	CH ₃	⇌	C ₃ H ₃	+	CH ₄	2.0·10 ¹²	0.00	32.2	[147]
<u>C₃H₅ Reaktionen</u>										
C ₃ H ₅	⇌	C ₃ H ₄	+	H			4.0·10 ¹³	0.00	293.1	[203]
C ₃ H ₅	+	H	⇌	C ₃ H ₄	+	H ₂	1.8·10 ¹³	0.00	0.0	[14] ¹
C ₃ H ₅	+	O ₂	⇌	C ₃ H ₄	+	HO ₂	1.0·10 ¹²	0.00	94.7	[14] ¹
C ₃ H ₅	+	OH	⇌	C ₃ H ₄	+	H ₂ O	6.0·10 ¹²	0.00	0.0	[14] ²
C ₃ H ₆	+	O ₂	⇌	C ₃ H ₅	+	HO ₂	1.9·10 ¹²	0.00	163.8	[14] ²
C ₃ H ₅	+	CH ₃	⇌	C ₃ H ₄	+	CH ₄	2.1·10 ¹¹	0.00	0.0	[14] ²
C ₃ H ₅	+	C ₃ H ₅	⇌	C ₃ H ₆	+	C ₃ H ₄	6.0·10 ¹⁰	0.00	-1.1	[14] ²
CH ₃	+	C ₂ H ₂	⇌	C ₃ H ₅			6.0·10 ¹¹	0.00	32.4	[14] ²

					A	n	E_a	Ref.				
<u>C₃H₆ Reaktionen</u>												
C ₃ H ₆	\rightleftharpoons	C ₃ H ₅	+	H	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.00	326.0	[203]				
C ₃ H ₆	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+	CH ₃	$1.1 \cdot 10^{21}$	-1.20	408.8	[180] ¹				
H	+	C ₃ H ₆	\rightleftharpoons	C ₃ H ₅	+	H ₂	$5.0 \cdot 10^{12}$	0.00	6.3	[203]		
C ₃ H ₆	+	O	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+	CH ₂ O	$5.9 \cdot 10^{13}$	0.00	21.0	[203]		
C ₃ H ₆	+	O	\rightleftharpoons	C ₂ H ₅	+	CHO	$3.6 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[203]		
C ₃ H ₆	+	O	\rightleftharpoons	CH ₃	+	CH ₃ CO	$5.0 \cdot 10^{12}$	0.00	2.5	[203]		
C ₃ H ₆	+	OH	\rightleftharpoons	C ₂ H ₅	+	CH ₂ O	$7.9 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[203]		
C ₃ H ₆	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₃	+	CH ₃ CHO	$5.1 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[203]		
C ₃ H ₆	+	OH	\rightleftharpoons	C ₃ H ₅	+	H ₂ O	$4.0 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[203]		
CH ₃	+	C ₃ H ₆	\rightleftharpoons	CH ₄	+	C ₃ H ₅	$8.9 \cdot 10^{10}$	0.00	35.6	[203]		
C ₃ H ₆	+	C ₂ H ₅	\rightleftharpoons	C ₃ H ₅	+	C ₂ H ₆	$1.0 \cdot 10^{11}$	0.00	38.5	[203]		
<u>n-C₃H₇ Reaktionen</u>												
N-C ₃ H ₇	\rightleftharpoons	CH ₃	+	C ₂ H ₄	$9.6 \cdot 10^{13}$	0.00	129.8	[147]				
N-C ₃ H ₇	\rightleftharpoons	H	+	C ₃ H ₆	$1.2 \cdot 10^{14}$	0.00	154.9	[147]				
N-C ₃ H ₇	+	O ₂	\rightleftharpoons	C ₃ H ₆	+	HO ₂	$1.0 \cdot 10^{12}$	0.00	20.9	[147]		
<u>i-C₃H₇ Reaktionen</u>												
I-C ₃ H ₇	\rightleftharpoons	H	+	C ₃ H ₆	$6.3 \cdot 10^{13}$	0.00	154.5	[147]				
I-C ₃ H ₇	\rightleftharpoons	CH ₃	+	C ₂ H ₄	$2.0 \cdot 10^{10}$	0.00	123.5	[147]				
I-C ₃ H ₇	+	O ₂	\rightleftharpoons	C ₃ H ₆	+	HO ₂	$1.0 \cdot 10^{12}$	0.00	20.9	[147]		
<u>C₃H₈ Reaktionen</u>												
C ₃ H ₈	+	M ₍₁₎	\rightleftharpoons	CH ₃	+	C ₂ H ₅	+	M ₍₁₎	$1.1 \cdot 10^{17}$	0.00	353.1	[14] ¹
								k ₀	$2.2 \cdot 10^{19}$	0.00	271.9	[14] ¹
						F _{cent}		0.76	1946.0	38.0	0.0	[14] ¹
H	+	C ₃ H ₈	\rightleftharpoons	H ₂	+	N-C ₃ H ₇	$1.3 \cdot 10^{14}$	0.00	40.6	[195]		
H	+	C ₃ H ₈	\rightleftharpoons	H ₂	+	I-C ₃ H ₇	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.00	34.9	[195]		
C ₃ H ₈	+	O	\rightleftharpoons	N-C ₃ H ₇	+	OH	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	24.1	[195]		
C ₃ H ₈	+	O	\rightleftharpoons	I-C ₃ H ₇	+	OH	$2.6 \cdot 10^{13}$	0.00	18.7	[195]		
C ₃ H ₈	+	OH	\rightleftharpoons	N-C ₃ H ₇	+	H ₂ O	$3.7 \cdot 10^{12}$	0.00	6.9	[195]		
C ₃ H ₈	+	OH	\rightleftharpoons	I-C ₃ H ₇	+	H ₂ O	$2.8 \cdot 10^{12}$	0.00	3.6	[195]		
C ₃ H ₈	+	HO ₂	\rightarrow	N-C ₃ H ₇	+	H ₂ O ₂	$1.1 \cdot 10^{13}$	0.00	81.2	[147]		
N-C ₃ H ₇	+	H ₂ O ₂	\rightarrow	C ₃ H ₈	+	HO ₂	$2.3 \cdot 10^{12}$	0.00	41.1	[147]		
C ₃ H ₈	+	HO ₂	\rightarrow	I-C ₃ H ₇	+	H ₂ O ₂	$3.4 \cdot 10^{12}$	0.00	71.2	[147]		
I-C ₃ H ₇	+	H ₂ O ₂	\rightarrow	C ₃ H ₈	+	HO ₂	$4.2 \cdot 10^{11}$	0.00	31.1	[147]		
CH ₃	+	C ₃ H ₈	\rightarrow	CH ₄	+	N-C ₃ H ₇	$4.0 \cdot 10^{11}$	0.00	39.8	[147]		
CH ₄	+	N-C ₃ H ₇	\rightarrow	CH ₃	+	C ₃ H ₈	$3.1 \cdot 10^{12}$	0.00	68.9	[147]		
CH ₃	+	C ₃ H ₈	\rightarrow	CH ₄	+	I-C ₃ H ₇	$1.3 \cdot 10^{12}$	0.00	48.6	[147]		
CH ₄	+	I-C ₃ H ₇	\rightarrow	CH ₃	+	C ₃ H ₈	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.00	77.7	[147]		
C ₃ H ₈	+	O ₂	\rightarrow	N-C ₃ H ₇	+	HO ₂	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.00	205.2	[147]		
N-C ₃ H ₇	+	HO ₂	\rightarrow	C ₃ H ₈	+	O ₂	$2.1 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[147]		
C ₃ H ₈	+	O ₂	\rightarrow	I-C ₃ H ₇	+	HO ₂	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	199.3	[147]		
I-C ₃ H ₇	+	HO ₂	\rightarrow	C ₃ H ₈	+	O ₂	$2.1 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[147]		

					A	n	E_a	Ref.		
<u>weitere C₃H₈ Reaktionen</u>										
C ₃ H ₈	+	CH ₃ O	→	N-C ₃ H ₇	+	CH ₃ OH	3.0·10 ¹¹	0.00	29.3	[147]
N-C ₃ H ₇	+	CH ₃ OH	→	C ₃ H ₈	+	CH ₃ O	1.2·10 ¹⁰	0.00	38.5	[147]
C ₃ H ₈	+	CH ₃ O	→	I-C ₃ H ₇	+	CH ₃ OH	3.0·10 ¹¹	0.00	29.3	[147]
I-C ₃ H ₇	+	CH ₃ OH	→	C ₃ H ₈	+	CH ₃ O	1.2·10 ¹⁰	0.00	38.5	[147]
<u>C₄H₂ Reaktionen</u>										
C ₄ H ₂	+	O	⇌	C ₃ H ₂	+	CO	7.9·10 ¹²	0.00	5.6	[134] ²
C ₄ H ₂	+	OH	⇌	C ₃ H ₂	+	CHO	6.7·10 ¹²	0.00	-1.7	[142] ²
<u>C₄H₆ Reaktionen</u>										
C ₄ H ₆	⇌	C ₂ H ₃	+	C ₂ H ₃			4.0·10 ¹⁹	-1.00	411.0	[32]
C ₂ H ₃	+	C ₂ H ₄	⇌	C ₄ H ₆	+	H	1.0·10 ¹¹	0.00	30.5	[32]
C ₄ H ₆	+	O	⇌	C ₂ H ₄	+	CH ₂ CO	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₆	+	O	⇌	CH ₂ O	+	C ₃ H ₄	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₆	+	OH	⇌	C ₂ H ₅	+	CH ₂ CO	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₆	+	OH	⇌	CH ₂ O	+	C ₃ H ₅	2.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₆	+	OH	⇌	C ₂ H ₃	+	CH ₃ CHO	5.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
<u>C₄H₇ Reaktionen</u>										
C ₄ H ₇	⇌	C ₄ H ₆	+	H			1.2·10 ¹⁴	0.00	206.4	[32]
C ₄ H ₇	⇌	C ₂ H ₄	+	C ₂ H ₃			1.0·10 ¹¹	0.00	154.9	[32]
H	+	C ₄ H ₇	⇌	C ₄ H ₆	+	H ₂	3.2·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	O ₂	⇌	C ₄ H ₆	+	HO ₂	1.0·10 ¹¹	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	C ₄ H ₇	⇌	C ₄ H ₆	+	1-C ₄ H ₈	3.2·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	CH ₃	⇌	C ₄ H ₆	+	CH ₄	1.0·10 ¹³	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	C ₂ H ₃	⇌	C ₄ H ₆	+	C ₂ H ₄	4.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	C ₂ H ₅	⇌	C ₄ H ₆	+	C ₂ H ₆	4.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	C ₂ H ₅	⇌	1-C ₄ H ₈	+	C ₂ H ₄	5.0·10 ¹¹	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	C ₂ H ₅	⇌	2-C ₄ H ₈	+	C ₂ H ₄	5.0·10 ¹¹	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	C ₂ H ₅	⇌	C-2-C ₄ H ₈	+	C ₂ H ₄	5.0·10 ¹¹	0.00	0.0	[32]
C ₄ H ₇	+	C ₃ H ₅	⇌	C ₄ H ₆	+	C ₃ H ₆	4.0·10 ¹³	0.00	0.0	[32]
<u>1-C₄H₈ Reaktionen</u>										
1-C ₄ H ₈	⇌	2-C ₄ H ₈					4.0·10 ¹¹	0.00	251.0	[32]
1-C ₄ H ₈	⇌	C-2-C ₄ H ₈					4.0·10 ¹¹	0.00	251.0	[32]
1-C ₄ H ₈	⇌	C ₃ H ₅	+	CH ₃			8.0·10 ¹⁶	0.00	307.4	[32]
1-C ₄ H ₈	⇌	C ₂ H ₃	+	C ₂ H ₅			2.0·10 ¹⁸	-1.00	405.2	[32]
1-C ₄ H ₈	⇌	H	+	C ₄ H ₇			4.1·10 ¹⁸	-1.00	407.7	[32]
1-C ₄ H ₈	+	H	⇌	C ₄ H ₇	+	H ₂	5.0·10 ¹³	0.00	16.3	[32]
1-C ₄ H ₈	+	O	⇌	CH ₃ CHO	+	C ₂ H ₄	1.3·10 ¹²	0.00	3.6	[32]
1-C ₄ H ₈	+	O	⇌	CH ₃	+	C ₂ H ₅	1.6·10 ¹³	0.00	3.6	[32]
1-C ₄ H ₈	+	O	⇌	C ₃ H ₆	+	CH ₂ O	2.5·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
1-C ₄ H ₈	+	O	⇌	C ₄ H ₇	+	OH	1.3·10 ¹³	0.00	18.8	[32]

				<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E_a</i>	Ref.
<u>weitere 1-C₄H₈ Reaktionen</u>							
1-C ₄ H ₈	+	OH	⇌ CH ₃ CHO + C ₂ H ₅	1.0·10 ¹¹	0.00	0.0	[32]
1-C ₄ H ₈	+	OH	⇌ CH ₃ + C ₂ H ₆ + CO	1.0·10 ¹⁰	0.00	0.0	[32]
1-C ₄ H ₈	+	OH	⇌ N-C ₃ H ₇ + CH ₂ O	6.5·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
1-C ₄ H ₈	+	OH	⇌ C ₄ H ₇ + H ₂ O	1.8·10 ¹³	0.00	29.1	[32]
1-C ₄ H ₈	+	CH ₃	⇌ C ₄ H ₇ + CH ₄	1.0·10 ¹¹	0.00	30.6	[32]
1-C ₄ H ₈	+	O ₂	⇌ C ₄ H ₇ + HO ₂	4.0·10 ¹²	0.00	167.4	[32]
1-C ₄ H ₈	+	HO ₂	⇌ C ₄ H ₇ + H ₂ O ₂	1.0·10 ¹¹	0.00	71.4	[32]
1-C ₄ H ₈	+	C ₂ H ₅	⇌ C ₄ H ₇ + C ₂ H ₆	1.0·10 ¹¹	0.00	33.5	[32]
1-C ₄ H ₈	+	C ₃ H ₅	⇌ C ₄ H ₇ + C ₃ H ₆	8.0·10 ¹⁰	0.00	51.9	[32]
1-C ₄ H ₈	+	C ₄ H ₇	⇌ C ₄ H ₇ + 2-C ₄ H ₈	4.0·10 ¹⁰	0.00	51.9	[32]
1-C ₄ H ₈	+	C ₄ H ₇	⇌ C ₄ H ₇ + C-2-C ₄ H ₈	4.0·10 ¹⁰	0.00	51.9	[32]
<u>trans-2-C₄H₈ Reaktionen</u>							
2-C ₄ H ₈	⇌	H	+ C ₄ H ₇	4.1·10 ¹⁸	-1.00	407.7	[32]
2-C ₄ H ₈	⇌	CH ₃	+ C ₃ H ₅	6.5·10 ¹⁴	0.00	298.3	[32]
2-C ₄ H ₈	+	H	⇌ C ₄ H ₇ + H ₂	5.0·10 ¹²	0.00	14.6	[32]
2-C ₄ H ₈	+	O	⇌ C ₂ H ₄ + CH ₃ CHO	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
2-C ₄ H ₈	+	O	⇌ I-C ₃ H ₇ + CHO	6.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
2-C ₄ H ₈	+	OH	⇌ C ₄ H ₇ + H ₂ O	1.0·10 ¹⁴	0.00	12.8	[32]
2-C ₄ H ₈	+	OH	⇌ C ₂ H ₅ + CH ₃ CHO	1.5·10 ¹³	0.00	0.0	[32]
2-C ₄ H ₈	+	CH ₃	⇌ C ₄ H ₇ + CH ₄	1.0·10 ¹¹	0.00	34.3	[32]
<u>cis-2-C₄H₈ Reaktionen</u>							
C-2-C ₄ H ₈	⇌	2-C ₄ H ₈		1.0·10 ¹³	0.00	259.4	[32]
C-2-C ₄ H ₈	⇌	C ₄ H ₆	+ H ₂	1.0·10 ¹³	0.00	274.1	[32]
C-2-C ₄ H ₈	⇌	C ₄ H ₇	+ H	4.1·10 ¹⁸	-1.00	407.3	[32]
C-2-C ₄ H ₈	⇌	C ₃ H ₅	+ CH ₃	1.3·10 ¹⁵	0.00	298.3	[32]
C-2-C ₄ H ₈	+	H	⇌ C ₄ H ₇ + H ₂	1.0·10 ¹²	0.00	14.6	[32]
C-2-C ₄ H ₈	+	OH	⇌ C ₄ H ₇ + H ₂ O	1.3·10 ¹⁴	0.00	12.8	[32]
C-2-C ₄ H ₈	+	OH	⇌ C ₂ H ₅ + CH ₃ CHO	1.4·10 ¹³	0.00	0.0	[32]
C-2-C ₄ H ₈	+	O	⇌ I-C ₃ H ₇ + CHO	6.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C-2-C ₄ H ₈	+	O	⇌ C ₂ H ₄ + CH ₃ CHO	1.0·10 ¹²	0.00	0.0	[32]
C-2-C ₄ H ₈	+	CH ₃	⇌ C ₄ H ₇ + CH ₄	1.0·10 ¹¹	0.00	34.3	[32]
<u>p-C₄H₉ Reaktionen</u>							
P-C ₄ H ₉	⇌	C ₂ H ₅	+ C ₂ H ₄	2.5·10 ¹³	0.00	120.6	[32]
P-C ₄ H ₉	⇌	1-C ₄ H ₈	+ H	1.3·10 ¹³	0.00	161.6	[32]
P-C ₄ H ₉	+	O ₂	⇌ 1-C ₄ H ₈ + HO ₂	1.0·10 ¹²	0.00	8.4	[32]
<u>s-C₄H₉ Reaktionen</u>							
S-C ₄ H ₉	⇌	1-C ₄ H ₈	+ H	2.0·10 ¹³	0.00	169.2	[32]
S-C ₄ H ₉	⇌	2-C ₄ H ₈	+ H	5.0·10 ¹³	0.00	158.7	[32]
S-C ₄ H ₉	⇌	C-2-C ₄ H ₈	+ H	5.0·10 ¹³	0.00	158.7	[32]
S-C ₄ H ₉	⇌	C ₃ H ₆	+ CH ₃	4.0·10 ¹⁴	0.00	139.0	[32]

				A	n	E_a	Ref.
<u>weitere s-C₄H₉ Reaktionen</u>							
S-C ₄ H ₉	+	O ₂	\rightleftharpoons	1-C ₄ H ₈	+	HO ₂	$2.0 \cdot 10^{12}$ 0.00 18.8 [32]
S-C ₄ H ₉	+	O ₂	\rightleftharpoons	2-C ₄ H ₈	+	HO ₂	$2.0 \cdot 10^{13}$ 0.00 17.8 [32]
S-C ₄ H ₉	+	O ₂	\rightleftharpoons	C-2-C ₄ H ₈	+	HO ₂	$2.0 \cdot 10^{13}$ 0.00 17.8 [32]
<u>C₄H₁₀ Reaktionen</u>							
C ₂ H ₅	+	C ₂ H ₅	\rightleftharpoons	C ₄ H ₁₀			$8.0 \cdot 10^{12}$ 0.00 0.0 [14]
C ₄ H ₁₀	\rightarrow	N-C ₃ H ₇	+	CH ₃			$1.0 \cdot 10^{17}$ 0.00 357.6 [147]
N-C ₃ H ₇	+	CH ₃	\rightarrow	C ₄ H ₁₀			$2.0 \cdot 10^{13}$ 0.00 0.0 [147]
C ₄ H ₁₀	+	H	\rightarrow	P-C ₄ H ₉	+	H ₂	$5.6 \cdot 10^{07}$ 2.00 32.2 [147]
P-C ₄ H ₉	+	H ₂	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	H	$9.1 \cdot 10^{12}$ 0.00 60.6 [147]
C ₄ H ₁₀	+	H	\rightarrow	S-C ₄ H ₉	+	H ₂	$1.8 \cdot 10^{07}$ 2.00 20.9 [147]
S-C ₄ H ₉	+	H ₂	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	H	$1.5 \cdot 10^{13}$ 0.00 66.5 [147]
C ₄ H ₁₀	+	O	\rightarrow	P-C ₄ H ₉	+	OH	$1.1 \cdot 10^{14}$ 0.00 32.9 [147]
P-C ₄ H ₉	+	OH	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	O	$1.5 \cdot 10^{13}$ 0.00 51.3 [147]
C ₄ H ₁₀	+	O	\rightarrow	S-C ₄ H ₉	+	OH	$5.6 \cdot 10^{13}$ 0.00 21.8 [147]
S-C ₄ H ₉	+	OH	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	O	$7.4 \cdot 10^{12}$ 0.00 40.2 [147]
C ₄ H ₁₀	+	OH	\rightarrow	P-C ₄ H ₉	+	H ₂ O	$4.1 \cdot 10^{07}$ 1.70 3.2 [147]
P-C ₄ H ₉	+	H ₂ O	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	OH	$7.2 \cdot 10^{07}$ 1.70 93.3 [147]
C ₄ H ₁₀	+	OH	\rightarrow	S-C ₄ H ₉	+	H ₂ O	$7.2 \cdot 10^{07}$ 1.60 -1.0 [147]
S-C ₄ H ₉	+	H ₂ O	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	OH	$1.3 \cdot 10^{08}$ 1.60 89.1 [147]
C ₄ H ₁₀	+	HO ₂	\rightarrow	P-C ₄ H ₉	+	H ₂ O ₂	$1.1 \cdot 10^{13}$ 0.00 81.2 [147]
P-C ₄ H ₉	+	H ₂ O ₂	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	HO ₂	$4.6 \cdot 10^{12}$ 0.00 41.1 [147]
C ₄ H ₁₀	+	HO ₂	\rightarrow	S-C ₄ H ₉	+	H ₂ O ₂	$6.8 \cdot 10^{12}$ 0.00 71.2 [147]
S-C ₄ H ₉	+	H ₂ O ₂	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	HO ₂	$1.6 \cdot 10^{12}$ 0.00 31.0 [147]
C ₄ H ₁₀	+	CH ₃	\rightarrow	P-C ₄ H ₉	+	CH ₄	$1.3 \cdot 10^{12}$ 0.00 48.6 [147]
P-C ₄ H ₉	+	CH ₄	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	CH ₃	$1.0 \cdot 10^{13}$ 0.00 77.7 [147]
C ₄ H ₁₀	+	CH ₃	\rightarrow	S-C ₄ H ₉	+	CH ₄	$8.0 \cdot 10^{11}$ 0.00 39.8 [147]
S-C ₄ H ₉	+	CH ₄	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	CH ₃	$6.2 \cdot 10^{12}$ 0.00 68.9 [147]
C ₄ H ₁₀	+	O ₂	\rightarrow	P-C ₄ H ₉	+	HO ₂	$2.5 \cdot 10^{13}$ 0.00 205.2 [147]
P-C ₄ H ₉	+	HO ₂	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	O ₂	$2.5 \cdot 10^{12}$ 0.00 -9.2 [147]
C ₄ H ₁₀	+	O ₂	\rightarrow	S-C ₄ H ₉	+	HO ₂	$4.0 \cdot 10^{13}$ 0.00 199.3 [147]
S-C ₄ H ₉	+	HO ₂	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	O ₂	$4.1 \cdot 10^{12}$ 0.00 -15.2 [147]
C ₄ H ₁₀	+	CH ₃ O	\rightarrow	P-C ₄ H ₉	+	CH ₃ OH	$3.0 \cdot 10^{11}$ 0.00 29.3 [147]
P-C ₄ H ₉	+	CH ₃ OH	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	CH ₃ O	$1.2 \cdot 10^{10}$ 0.00 209.4 [147]
C ₄ H ₁₀	+	CH ₃ O	\rightarrow	S-C ₄ H ₉	+	CH ₃ OH	$6.0 \cdot 10^{11}$ 0.00 29.3 [147]
S-C ₄ H ₉	+	CH ₃ OH	\rightarrow	C ₄ H ₁₀	+	CH ₃ O	$2.4 \cdot 10^{10}$ 0.00 209.4 [147]
<u>C Reaktionen</u>							
CH	+	H	\rightleftharpoons	C	+	H ₂	$1.2 \cdot 10^{14}$ 0.00 0.0 [174] ¹
C	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO	+	O	$5.0 \cdot 10^{13}$ 0.00 0.0 [174]
<u>i-C₄H₇ Reaktionen</u>							
I-C ₄ H ₇	\rightleftharpoons	C ₃ H ₄	+	CH ₃			$1.0 \cdot 10^{13}$ 0.00 213.6 [56] ²

				A	n	E_a	Ref.
<u>i-C₄H₈ Reaktionen</u>							
I-C ₄ H ₈	\rightleftharpoons	C ₃ H ₅	+ CH ₃	$5.0 \cdot 10^{18}$	-1.00	307.4	[56] ²
I-C ₄ H ₈	\rightleftharpoons	I-C ₄ H ₇	+ H	$1.0 \cdot 10^{17}$	0.00	368.5	[56] ²
I-C ₄ H ₈	+	H	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₇ + H ₂	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.00	15.9	[56] ²
I-C ₄ H ₈	+	O	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₇ + OH	$2.5 \cdot 10^{05}$	2.60	-4.7	[56] ²
I-C ₄ H ₈	+	O	\rightleftharpoons I-C ₃ H ₇ + CHO	$7.2 \cdot 10^{05}$	2.30	-4.4	[56] ²
I-C ₄ H ₈	+	OH	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₇ + H ₂ O	$9.6 \cdot 10^{12}$	0.00	5.2	[56] ²
I-C ₄ H ₈	+	OH	\rightleftharpoons I-C ₃ H ₇ + CH ₂ O	$1.5 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0	[56] ²
I-C ₄ H ₈	+	CH ₃	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₇ + CH ₄	$6.0 \cdot 10^{11}$	0.00	37.2	[135] ²
<u>i-C₄H₉ Reaktionen</u>							
I-C ₄ H ₉	\rightleftharpoons	C ₃ H ₆	+ CH ₃	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	125.3	[178] ²
I-C ₄ H ₉	\rightleftharpoons	I-C ₄ H ₈	+ H	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.00	151.9	[201] ²
I-C ₄ H ₉	+	O ₂	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₈ + HO ₂	$2.4 \cdot 10^{10}$	0.00	0.0	[178] ²
<u>t-C₄H₉ Reaktionen</u>							
T-C ₄ H ₉	\rightleftharpoons	H	+ I-C ₄ H ₈	$8.3 \cdot 10^{13}$	0.00	159.6	[178] ²
T-C ₄ H ₉	\rightleftharpoons	C ₃ H ₆	+ CH ₃	$1.0 \cdot 10^{16}$	0.00	193.0	[195] ²
T-C ₄ H ₉	+	O ₂	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₈ + HO ₂	$4.8 \cdot 10^{11}$	0.00	0.0	[178] ²
T-C ₄ H ₉	+	T-C ₄ H ₉	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₁₀ + I-C ₄ H ₈	$7.2 \cdot 10^{16}$	-1.73	0.0	[14] ²
<u>i-C₄H₁₀ Reaktionen</u>							
I-C ₄ H ₁₀	\rightleftharpoons	CH ₃	+ I-C ₃ H ₇	$1.1 \cdot 10^{26}$	-2.61	378.0	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	\rightleftharpoons	T-C ₄ H ₉	+ H	$1.0 \cdot 10^{15}$	0.00	390.7	[56] ²
I-C ₄ H ₁₀	\rightleftharpoons	I-C ₄ H ₉	+ H	$1.0 \cdot 10^{15}$	0.00	410.4	[56] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	H	\rightleftharpoons T-C ₄ H ₉ + H ₂	$6.0 \cdot 10^{05}$	2.40	10.8	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	H	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₉ + H ₂	$1.8 \cdot 10^{06}$	2.54	28.3	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	O	\rightleftharpoons T-C ₄ H ₉ + OH	$1.6 \cdot 10^{05}$	2.50	4.7	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	O	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₉ + OH	$4.3 \cdot 10^{05}$	2.50	15.2	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	OH	\rightleftharpoons T-C ₄ H ₉ + H ₂ O	$5.7 \cdot 10^{10}$	0.51	0.3	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	OH	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₉ + H ₂ O	$2.3 \cdot 10^{08}$	1.53	3.2	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	HO ₂	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₉ + H ₂ O ₂	$3.0 \cdot 10^{04}$	2.55	64.8	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	HO ₂	\rightleftharpoons T-C ₄ H ₉ + H ₂ O ₂	$3.6 \cdot 10^{03}$	2.55	44.1	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	CH ₃	\rightleftharpoons T-C ₄ H ₉ + CH ₄	$9.0 \cdot 10^{-01}$	3.46	19.2	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	CH ₃	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₉ + CH ₄	$1.4 \cdot 10^{00}$	3.65	29.9	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	O ₂	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₉ + HO ₂	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.00	213.1	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	O ₂	\rightleftharpoons T-C ₄ H ₉ + HO ₂	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.00	184.1	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	CH ₃ O ₂	\rightleftharpoons I-C ₄ H ₉ + CH ₃ O ₂ H	$3.0 \cdot 10^{04}$	2.55	64.8	[178] ²
I-C ₄ H ₁₀	+	CH ₃ O ₂	\rightleftharpoons T-C ₄ H ₉ + CH ₃ O ₂ H	$3.6 \cdot 10^{03}$	2.55	44.1	[178] ²

Stoßpartner

Species	H ₂	H ₂ O	O ₂	AR	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄
$\eta_{M(1),i}$	1.0	6.5	0.4	0.35	0.4	0.75	1.5	3.0
$\eta_{M(2),i}$	1.0	2.55	0.4	0.15	0.4	0.75	1.5	3.0
$\eta_{M(3),i}$	1.0	6.5	0.4	0.29	0.67	0.75	1.5	3.0
$\eta_{M(4),i}$	1.0	6.5	0.4	0.35	0.4	0.75	1.5	0.66

C Liste der Spezies

Aus programmtechnischen Gründen – HOMREA und MIXFLA erlauben nur maximal 8 Buchstaben zur Darstellung der chemischen Verbindungen – sind die verwendeten Symbole für die verschiedenen Stoffe nicht immer leicht zu interpretieren. Deshalb erfolgt eine Erläuterung der Symbole, die in dieser Arbeit in den verschiedenen Mechanismen verwendet wurden. Die Verbindungen sind in der Tabelle C.5 nach der Anzahl der C-, H- und O-Atome geordnet. Aus Platzgründen wird hier darauf verzichtet, jedes Isomer für bestimmte Stoffgruppen aufzulisten. Für n-Heptylradikale – 1-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl und 4-Heptyl – wird zum Beispiel nur der Eintrag x-C₇H₁₅ in der Tabelle angegeben. Das Kennzeichen x steht für 1, 2, 3 oder 4, und gibt die Radikalposition an. Analog zu dieser Vorgehensweise enthält die Tabelle weitere Kennzeichen, die meist die Position eines Radikals, einer funktionellen Gruppe oder einer Doppelbindung markieren. Für die Verbindungen im Isooctan werden die Buchstaben A, B, C und D zur Kennzeichnung der Position eines Radikals oder einer funktionellen Gruppe gewählt (Abbildung C.1). Außerdem werden die Buchstaben Z, E, und W zur Abkürzung von 10, 11 und 12 verwendet, wenn die Bezeichnung der Verbindung nach den im nächsten Absatz beschriebenen Regeln Acht Buchstaben überschreitet. Weiterhin werden für die O-Heterocyklen und ihren Derivaten zur Charakterisierung der Art des Ringes dreistellige Buchstabenkombinationen verwendet (Tab. C.1). Die Art der Substituenten wird in Heterocyklen-Derivaten durch einstellige Buchstaben bezeichnet (Tab. C.2). Die Position der Substituenten wird durch Ziffern angegeben. Demnach wird 2-Ethyl-5-Methyl-Tetrahydrofuran im Mechanismus als 2E5MTHF bezeichnet.

Für lineare Kohlenwasserstoffe kann neben der Auflistung der einzelnen Verbindungen in der Tabelle C.5 auch eine Beschreibung für die Verbindungsgruppen wie Alkane, Alkene, Alkanole und etc. angegeben werden (Tabelle C.3). Die in der Tabelle C.3 verwendeten Abkürzungen werden gesondert in der Tabelle C.4 erläutert.

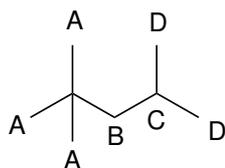


Abbildung C.1: Verwendete Bezeichnungen der C-Atome im Isooctan.

Tabelle C.1: Bezeichnung der O-Heterocyklen

Abkürzung	IUPAC-Bezeichnung	Abkürzung	IUPAC-Bezeichnung
OXI	Oxiran	OXE	Oxetan
THF	Tetrahydrofuran	THP	Tetrahydropyran

Tabelle C.2: Bedeutung der verwendeten Abkürzungen für die O-Heterocyclen-Substituenten

Symbol	IUPAC- Bezeichnung	Symbol	IUPAC- Bezeichnung	Symbol	IUPAC- Bezeichnung
M	Methyl	E	Ethyl	P	Propyl
B	Butyl	T	Pentyl	H	Hexyl
S	Heptyl	O	Octyl	N	Nonyl

Tabelle C.3: Auflistung der Bezeichnungen für verschiedene unverzweigte Kohlenwasserstoff-Verbindungsgruppen

Kennzeichen	Erläuterung
C_nH_{2n+2}	n-Alkan
$r-C_nH_{2n+1}$	n-Alk- <i>r</i> -ylradikal
$p(=)-C_nH_{2n}$	n-Alk- $p(=)$ -en
$rC_nH_{2n+1}-p(=)$	n-Alk- $p(=)$ -en- <i>r</i> -ylradikal
$1C_nH_{2n}O$	n-Alkanal
$p(=O)C_nH_{2n}O$	n-Alkan- $p(=O)$ -on
$r-p(=O)C_nO$	n-Alkan- $p=O$ -on- <i>r</i> -yl bzw. n-Alkanal- <i>r</i> -yl
$p(-O\cdot)C_nH_{2n+1}O$	n-Alk- $p(-O\cdot)$ -oxyradikal
$p(-OO\cdot)C_nO_2$	n-Alkyl- $p(-OO\cdot)$ -peroxyradikal
$p(-OOH)C_nOOH$	n-Alkyl- $p(-OOH)$ -hydroperoxid
$rC_nOOHp(-OOH)$	n- $p(-OOH)$ -Hydroperoxyalk- <i>r</i> -ylradikal
$p(-OO\cdot)OOnHPp(-OOH)$	n- $p(-OO\cdot)$ -Peroxyalkyl- $p(-OOH)$ -hydroperoxid
$p(-OOH,r)-p(-OOH)C_nHP$	n- $p(-OOH,r);p(-OOH)$ -Dihydroperoxyalk- <i>r</i> -ylradikal
$p(=O)OC_nHPp(-OOH)$	n- $p(-OOH)$ -Hydroperoxyalkan- $p(=O)$ -on bzw. n- $p(-OOH)$ -Hydroperoxyalkanal
$p(-O\cdot)-OC_nOp(=O)$	Alkan- $p(=O)$ -on- $p(-O\cdot)$ -oxyl bzw. Alkanal- $p(-O\cdot)$ -oxyl

Tabelle C.4: Bedeutung der verwendeten Kennzeichen

Kennzeichen	Erläuterung
n	Anzahl der C-Atome
r	Radikalposition an einem C-Atom
$p(=)$	Position einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen
$p(=O)$	Die Position eines doppelt gebundenen Sauerstoffatoms in einer Kohlenstoffkette
$p(-O\cdot)$	Die Position eines O-Radikals in einer Kohlenstoffkette
$p(-OO\cdot)$	Position der O-O-Gruppe in einer Kohlenstoffkette
$p(-OOH)$	Die Position der funktionellen Gruppe OOH in einer Kohlenstoffkette
$p(-OOH,r)$	Die Position der funktionellen Gruppe OOH in einer Kohlenstoffkette, an deren C-Atom auch eine Radikalposition ist

Tabelle C.5: Erläuterung der Symbole, die im Mechanismus für die chemischen Verbindungen verwendet werden.

Verbindungen aus H- und O-Atomen			
H	Wasserstoff	H ₂	Wasserstoffmolekül
O	Sauerstoff	O ₂	Sauerstoffmolekül
OH	Hydroxylradikal	H ₂ O	Wasser
HO ₂	Hydroperoxyradikal	H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
CH _x -Verbindungen			
C	Kohlenstoffatm	CH	Methinradikal
¹ CH ₂	Singulettmethylenradikal	³ CH ₂	Triplettmethylenradikal
CH ₃	Methylradikal	CH ₄	Methan
CO _x -Verbindungen			
CO	Kohlenmonoxid	CO ₂	Kohlendioxid
CH _x O-Verbindungen			
CHO	Formylradikal	CH ₂ O	Methanal
CH ₂ OH	Hydroxymethylenradikal	CH ₃ O	Methoxyradikal
CH ₃ OH	Methanol		
CH _x O ₂ -Verbindungen			
CH ₃ O ₂	Methylperoxyradikal	CH ₃ O ₂ H	Methylhydroperoxid
C ₂ H _x -Verbindungen			
C ₂ H	Ethynylradikal	C ₂ H ₂	Ethin
C ₂ H ₃	Vinylradikal	C ₂ H ₄	Ethen
C ₂ H ₅	Ethylradikal	C ₂ H ₆	Ethan
C ₂ H _x O-Verbindungen			
HCCO	Ketylradikal	CH ₂ CO	Keten
CH ₃ CO	Acetylradikal	CH ₂ CHO	Formylmeth-1-ylradikal
CH ₃ CHOH	1-Hydroxyeth-1-ylradikal	CH ₂ CH ₂ OH	2-Hydroxyeth-1-ylradikal
C ₂ H ₃ O	Ethoxyradikal	C ₂ H ₅ OH	Ethanol
C ₃ H _x -Verbindungen			
C ₃ H ₂	Propdi-1,2-en-1,3-yl und Prop-3-in-1,1-yl	C ₃ H ₃	Propinyl und Allenyl
C ₃ H ₄	Propin oder Allen	C ₃ H ₅	Prop-2-en-1-yl
n-C ₃ H ₇	Prop-1-ylradikal	i-C ₃ H ₇	Prop-2-ylradikal
C ₃ H ₈	Propan		
C ₃ H _x O-Verbindungen			
xC ₃ H ₄ O-y	Prop-x-enal	x-C ₃ H ₅ Oy	Propanal-x-yl
C ₂ H ₅ CO	Propanal-1-yl	3-1C ₃ O	Propanal-3-yl
CH ₂ COCH ₃	Propan-2-on-1-yl	CH ₃ COCH ₃	Propan-2-on (Aceton)
C ₂ H ₅ CHO	Propanal		

C ₄ H _x -Verbindungen			
C ₄ H ₂	1,3-Butadiin	C ₄ H ₆	1,3-Butadien
C ₄ H ₇	n-Butenylradikal	i-C ₄ H ₇	2-Methylenprop-1-en
1-C ₄ H ₈	But-1-en	2-C ₄ H ₈	E-But-2-en
c-2-C ₄ H ₈	Z-But-2-en	i-C ₄ H ₈	2-Methylprop-1-en
p-C ₄ H ₉	n-But-1-ylradikal	s-C ₄ H ₉	n-But-2-ylradikal
i-C ₄ H ₉	2-Methyl-Prop-1-yl	t-C ₄ H ₉	2-Methylen-Propyl
C ₄ H ₁₀	n-Butan	i-C ₄ H ₁₀	2-Methylpropan (Isobutan)

C ₄ H _x O-Verbindungen			
IC ₄ H ₆ O-I	2-Methylpropanal	T-C ₄ H ₇ OI	2-Methylpropanal-2-yl
C ₃ H ₇ CO	Butanal-1-yl	x-yC ₄ O	Butan-y-al-x-yl
C ₃ H ₇ CHO	Butanal	I-C ₄ H ₈ O	2-Methylpropanal

C ₅ H _x -Verbindungen			
1-4PEYLx	Penta-1,4-dien-x-yl	1-4C ₅ H ₈	Penta-1,4-dien
xC ₅ H ₉ -y	Pent-y-en-x-yl	xMYLyBE	x-Methylenbut-y-en
xMyBEzYL	x-Methylbut-y-en-z-yl	x-C ₅ H ₁₀	Pent-x-en
xMyBE	x-Methyl-But-y-en	x-C ₅ H ₁₁	x-Pentylradikal
xI-C ₅ H ₁₁	2-Methyl-x-Pentyl	NEOC ₅ H ₁₁	2,2-Dimethyl-Propyl
C ₅ H ₁₂	Pentan		

C ₅ H _x O-Verbindungen			
x-yC ₅ O	Pentan-y-al-x-y	A-C ₅ H ₉ OI	2,2-Dimethylpropan-1-al-1-yl
NEOC ₅ H ₉ O	2,2-Dimethylpropan-1-al-3-yl	NEOC ₅ H ₁₀ O	2,2-Dimethylpropan-1-al
2MTHF	2-Methyl-Tetrahydrofuran	2-4DMOXE	2,4-Dimethyl-Oxetan
2EOXE	2-Ethyl-Oxetan	1C ₅ H ₁₀ O	1-Alkoxy
xC ₅ H ₁₁ O	x-Pentoxyl		

C ₅ H _x O ₂ -Verbindungen			
x-OC ₅ Oy	Pent-x-oxyl-y-on	x-C ₅ O ₂	Pentylperoxyradikal
xC ₅ OOHy	Pentylhydroperoxyradikal	xC ₅ OOH	Pentylhydroperoxid

C ₅ H _x O ₃ -Verbindungen			
xOC ₅ HPy	y-Hydroperoxid-Pentan-x-on		

C ₅ H _x O ₄ -Verbindungen			
xOO ₅ HPy	Peroxy-pentylhydroperoxid	x-yC ₅ HP	Dihydroperoxy-pentylradikale

C ₆ H _x -Verbindungen			
1-4HEYLx	Hexa-1,4-dien-x-yl	1-4C ₆ H ₁₀	Hexa-1,4-dien
xC ₆ H ₁₁ -y	Hex-y-en-x-yl	2-2MC ₄ H ₇	3,3-Dimethylbut-1-en-4-yl
xMyPEzYL	x-Methylpent-y-en-z-yl	xMYLyPE	x-Methylenpent-y-en
x-C ₆ H ₁₂	Hex-x-en	x-xDMzBE	x,y-Dimethyl-But-z-en
xMyPE	x-Methylpent-y-en	x-C ₆ H ₁₃	x-Hexyl
x-yDMB-z	x,y-Dimethylbut-z-yl	xMP-yYL	x-Methyl-Pent-y-yl
C ₆ H ₁₄	Hexan		

C ₆ H _x O-Verbindungen			
x-yC6O	Hexan-y-al-x-y	1C6H12O	1-Hexoxyl
C ₇ H _x -Verbindungen			
1-4HTYLx	Hepta-1,4-dien-x-yl	1-4C7H12	Hept-1,4-dien
xC7H13-y	Hept-y-en-x-yl	x-ADMyPE	2,4-Dimethylpent-y-en-x-yl
x-BDMyPE	2,2-Dimethylpent-y-enx-yl	x-yDMzPE	x,y-Dimethylpent-z-en
x-C7H14	Hept-x-en	x-C7H15	Hept-x-yl
x-yDMP-z	x,y-Dimethylpent-z-yl	x-y2DP-z	x,y-Dimethylpent-z-yl
C7H16	Heptan		
C ₇ H _x O-Verbindungen			
x-yC7O	Heptan-y-al-x-y	x-yADMPO	2,4-Dimethylpenta-y-on-x-yl
x-yBDMPO	2,2-Dimethylpenta-y-on-x-yl	1C7H14O	Heptan-1-al
AC7H14O	4,4-Dimethylpentan-2-on	2E5MTHF	2-Ethyl-5-Methyl-Tetrahydrofuran
2M4POXE	2-Methyl-4-Propyl-Oxetan	2BOXE	2-Butyl-Oxetan
2-4DEOXE	2,4-Diethyl-Oxetan	2PTHF	2-Propyl-Tetrahydrofuran
xC7H15O	Heptoxyl		
C ₇ H _x O ₂ -Verbindungen			
x-OC7Oy	Hept-x-oxyl-y-on	x-C7O2	x-Heptylperoxyradikal
xC7OOHy	Hept-x-yl-y-hydroperoxid	xC7OOH	Heptylhydroperoxid
C ₇ H _x O ₃ -Verbindungen			
xOC7HPy	y-Hydroperoxid-Heptan-x-on		
C ₇ H _x O ₄ -Verbindungen			
xOO7HPy	x-Peroxyheptyl-y-hydroperoxid	x-yC7HP	x-y-Dihydroperoxy-x-heptylradikal
C ₈ H _x -Verbindungen			
xC8H15-y	Oct-y-en-x-yl	ACIC8H15	2,2,4-Trimethylpent-4-en-1-yl
x-C8H16	Oct-x-en	CI-C8H16	2,4,4-Trimethylpent-2-en
DI-C8H16	2,4,4-Trimethylpent-1-en	x-C8H17	Oct-x-yl
A-C8H17	2,2,4-Trimethylpent-1-yl	B-C8H17	2,2,4-Trimethylpent-3-yl
C-C8H17	4,4,2-Trimethylpent-2-yl	D-C8H17	4,4,2-Trimethylpent-1-yl
C8H18	n-Octan	I-C8H18	Isooctan
C ₈ H _x O-Verbindungen			
x-yC8O	Isooctan-y-al-x-y	1C8H16O	Octan-1-al
A-C7HF	2,2,4,4-Tetramethyl-Tetrahydrofuran	B-DOXE	2-(1,1-Dimethyl-Ethyl)-3-Methyl-Oxetan
A-BOXE	2-(1-Methyl-Ethyl)-3,3-Dimethyl-Oxetan	D-DOXE	2-Neopentyl-Oxetan
A-AOXE	3-Methyl-3-(2-Methylpropyl)-Oxetan	x-C8H17O	Isooct-x-oxyl

C ₈ H _x O ₂ -Verbindungen			
x-OC8Oy	Isooct-x-oxyl-y-on	x-C8O2	Isooctyl-x-Peroxyradikal
xC8OOHy	y-Hydroperoxyisooct-x-yl	xC8OOH	Isooctyl-x-hydroperoxid
C ₈ H _x O ₃ -Verbindungen			
xOC8HPy	y-Hydroperoxid-Isooctan-x-on		
C ₈ H _x O ₄ -Verbindungen			
xOOC8HPy	x-Peroxyisooctyl-y-hydroperoxidradikal	x-yC8HP	x-y-Dihydroperoxidisooctylradikal
C ₉ H _x -Verbindungen			
xC9H17-y	Non-y-en-x-yl	x-C9H18	Non-x-en
x-C9H19	Non-x-yl		
C ₉ H _x O-Verbindungen			
x-yC9O	Non-x-yl-y-on	xC9H18O	Non-1-al bzw. Non-x-on
C ₁₀ H _x -Verbindungen			
xyC10H19	Dec-y-en-x-yl	x-C10H20	Dec-x-en
x-C10H21	Dec-x-ylradikal	C10H22	Decan
C ₁₀ H _x O-Verbindungen			
1C10H20O	Decanal	2M5TTHF	2-Methyl-5-Pentyl-Tetrahydrofuran
2H4MOXE	2-Hexyl-4-Methyl-Oxetan	2B5ETHF	2-Butyl-5-Ethyl-Tetrahydrofuran
2SOXE	2-Heptyl-Oxetan	2E4TOXE	2-Ethyl-4-Pentyl-Oxetan
2HTHF	2-Hexyl-Tetrahydrofuran	2-5DP THF	2,5-Dipropyl-Tetrahydrofuran
2B4POXE	2-Butyl-4-Propyl-Oxetan	x-yC10O	Dec-x-yl-y-on
xC10H21O	Dec-x-oxyl		
C ₁₀ H _x O ₂ -Verbindungen			
x-OC10Oy	Dec-x-oxyl-y-on	x-C10O2	Decyl-x-Peroxyradikal
xC10OOHy	Dec-x-yl-y-hydroperoxid	xC10OOH	Decyl-x-hydroperoxid
C ₁₀ H _x O ₃ -Verbindungen			
xOC10HPy	y-Hydroperoxid-Decan-x-on		
C ₁₀ H _x O ₄ -Verbindungen			
xOO10HPy	x-Peroxydecyl-y-Hydroperoxidradikal	x-yC10HP	x-y-Dihydroperoxydecylradikal
C ₁₁ H _x -Verbindungen			
xyC11H21	Undec-y-en-x-yl	x-C11H22	Undec-x-en
x-C11H23	Undec-x-yl		
C ₁₁ H _{xx} O-Verbindungen			
x-yC11O	Undec-x-yl-y-on	xC11H22O	Undecan-1-al bzw. Undecan-x-on

C ₁₂ H _x -Verbindungen			
xyC ₁₂ H ₂₃	Dodec-y-en-x-yl	x-C ₁₂ H ₂₄	Dodec-x-en
x-C ₁₂ H ₂₅	Dodec-x-yl-Radikal	C ₁₂ H ₂₆	n-Dodecan
C ₁₂ H _x O-Verbindungen			
2M5STHF	2-Methyl-5-Heptyl-Tetrahydrofuran	2M4OOXE	2-Methyl-4-Octyl-Oxetan
2E5HTHF	2-Ethyl-5-Hexyl-Tetrahydrofuran	2NOXE	2-Nonyl-Oxetan
2E4SOXE	2-Ethyl-4-Heptyl-Oxetan	2OTHF	2-Octyl-Tetrahydrofuran
2H4POXE	2-Hexyl-4-Propyl-Oxetan	2-4DBTHF	2-4-Dibutyl-Tetrahydrofuran
2B4TOXE	2-Butyl-4-Pentyl-Oxetan	2P5TTTF	2-Pentyl-5-Pentyl-Tetrahydrofuran
xC ₁₂ H ₂₅ O	Dodec-x-oxyl		
C ₁₂ H _x O ₂ -Verbindungen			
x-OC ₁₂ O _y	Dodec-x-oxyl-y-on	x-C ₁₂ O ₂	Dodecyl-x-peroxyradikal
xC ₁₂ OOH _y	y-Hydroperoxydodec-x-ylradikal	xC ₁₂ OOH	Dodecyl-x-hydroperoxid
C ₁₂ H ₂₄ O ₃ -Verbindungen			
xOC ₁₂ HP _y	y-Hydroperoxid-Dodecan-x-on		
C ₁₂ H ₂₅ O ₄ -Verbindungen			
xOO ₁₂ HP _y	x-Peroxydodecyl-y-hydroperoxidradikal	x-yC ₁₂ HP	x-y-Dihydroperoxydodecylradikal

Literatur

- [1] ADERS, W.K. und WAGNER, H.GG.: *Reactions of hydrogen atoms with ethanol and tert-butyl alcohol*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77**(9):712–18 (1973).
- [2] ALLARA, D. L. und SHAW, R.: *A Compilation of Kinetic Parameters for the Thermal Degradation of n-Alkane Molecules*. J. Phys. Chem. Ref. Data **9**(3):523–59 (1980).
- [3] ALVENSLEBEN: *Integrierte Lehrveranstaltung Wärme- und Stoffübertragung. Skriptteil I*. Technische Universität Berlin, Fachbereich Energie- und Verfahrenstechnik, Fachgebiet Wärmeübertragung, 1988.
- [4] ANDREWS, G.E. und BRADLEY, D.: *Determination of Burning Velocities: Critical Review*. Combust. Flame **18**:133–53 (1972).
- [5] ANDREWS, G.E. und BRADLEY, D.: *Determination of Burning Velocity by Double Ignition in a Closed Vessel*. Combust. Flame **20**(1):77–89 (1973).
- [6] ATKINS, P.W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 3. Auflage, 1996.
- [7] ATKINSON, R.: J. Chem. Kinet. **18**:555ff (1986).
- [8] BAKER, J.A. und SKINNER, G.B.: *Shock-Tube Studies on the Ignition of Ethylene-Oxygen-Argon Mixtures*. Combust. Flame **19**:347–50 (1972).
- [9] BALDWIN, R.R., HISHAM, M.W.M. und WALKER, R.W.: *Arrhenius Parameters of Elementary Reactions Involved in the Oxidation of Neopentane*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **78**:1615–27 (1982).
- [10] BARTELS, M., HOYERMANN, K. und SIEVERT, B.: *Elementary Reactions in the Oxidation of Ethylene: The Reaction of OH Radicals with Ethylene and the Reaction of C₂H₄OH Radicals with H Atoms*. In: Nineteenth-Symposium (International) on Combustion, 61–72, Pittsburgh, 1982. The Combustion Institute.
- [11] BARTHOLOMÉ, E.: *Zur Methodik der Messung von Flammgeschwindigkeiten*. Z. Elektrochem. **53**:191–96 (1949).
- [12] BÄUERLE, B., HOFFMANN, F., BEHRENDT, F. und WARNATZ, J.: *Detection of Hot Spots in the End Gas of an Internal Combustion Engine Using Two-Dimensional LIF of Formaldehyde*. In: Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, 135–41, Pittsburgh, 1994. The Combustion Institute.
- [13] BAULCH, D.L., COBOS, C.J., COX, R.A., ESSER, C., FRANK, P., JUST, TH., KERR, J.A., PILLING, M.J., TROE, J., WALKER, R.W. und WARNATZ, J.: *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling*. J. Phys. Chem. Ref. Data **21**(3):411–734 (1992).

- [14] BAULCH, D.L., COBOS, C.J., COX, R.A., FRANK, P., HAYMANN, G., JUST, TH., KERR, J.A., MURELLS, T., PILLING, M.J., TROE, J., WALKER, R.W. und WARNATZ, J.: *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling Supplement I*. J. Phys. Chem. Ref. Data **23**(6):847–1033 (1994).
- [15] BEHRENDT, F., BAEUERLE, B., KULL, E., NEHSE, M. und WARNATZ, J.: *Experimentelle Untersuchung und Simulation der Formaldehydbildung im unverbrannten Endgas eines Otto-Motors*. Poster, 17. Deutscher Flammentag **VDI-Bericht 1193**(646) (1995).
- [16] BENSON, S. W.: J.A.C.S. **87**:972ff (1965).
- [17] BENSON, S.W.: Int. J. Chem. Kinet. **29**:29– (1968).
- [18] BENSON, S.W.: *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1976.
- [19] BENSON, S.W.: *The Kinetics and Thermochemistry of Chemical Oxidation with Application to Combustion and Flames*. Prog. Energy Combust. Sci. **7**:125–134 (1981).
- [20] BOHLAND, T., DOBE, S., TEMPS, F. und WAGNER, HGG.: *Kinetics of the Reactions between CH₂(X3B1)-radicals and saturated hydrocarbons in the temperature range 296 K ≤ T ≤ 707 K*. Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **89**:1110ff (1985).
- [21] BOZZELLI, J.W. und DEAN, A.M.: *Hydrocarbon Radical Reactions with O₂: Comparison of Allyl, Formyl, and Vinyl to Ethyl*. J. Phys. Chem. **97**:4427–41 (1993).
- [22] BRAUER, H.: *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen*. Verlag Sauerländer/Aarau Ffm., 1971.
- [23] BURCAT, A.: *Thermochemical Data for Combustion Calculations*. In: Gardiner, Jr., W.C. (Hrsg.), *Combustion Chemistry*, Kapitel 8, 455–473. Springer-Verlag, New York, 1984.
- [24] BURCAT, A., FARMER, R.F. und MATULA, R.A.: In: 13th Inter. Symp. on Shock Tubes and Waves, Niagara Falls, 1981.
- [25] BURCAT, A., LIFSHITZ, A., SCHELLER, K. und SKINNER, G.B.: *Shock-Tube Investigation of Ignition in Propane-Oxygen-Argon Mixtures*. Thirteenth-Symposium (International) on Combustion 745–55 (1971).
- [26] BURCAT, A. und MCBRIDE, B.: *1995 Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air-Pollution Use*. TAE Report 732, Technion Aerospace Engineering, Isreal, <http://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>, last updated on March 1997, 1995.

- [27] BURCAT, A., OLCZANSKI, E. und C., SOKOLINSKI: *Modeling of 2-Methyl-Pentane and Hexane Ignition Kinetics in a Shock-Tube*. In: Warnatz, J. und Behrendt, F. (Hrsg.), *Modelling of Chemical Reaction Systems, Proceedings of an International Workshop, Universität Heidelberg, 1996*. Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen and SFB 359 „Reaktive Strömungen, Diffusion und Transport“.
- [28] BURCAT, A. und RADHAKRISHNAN, K.: *High Temperature Oxidation of Propene*. *Combust. Flame* **60**:157–69 (1985).
- [29] BURCAT, A., SCHELLER, K. und LIFSHITZ, A.: *Shock-Tube Investigation of Comparative Ignition Delay Times for C1–C5 Alkanes*. *Combust. Flame* **16**(1):29–33 (1971).
- [30] BURWASSER, H. und PEASE, R.N.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**:5806ff (1955).
- [31] CALDWELL, F.R., BROIDA, H.P. und DOVER, J.J.: *Ind. Eng. Chem.* **43**:2731ff (1951).
- [32] CHAKIR, A., CATHONNET, M., BOETTNER, J. C. und GAILLARD, F.: *Kinetic study of n-butane oxidation*. *Combust. Sci. Technol.* **65**(4-6):207–30 (1989).
- [33] CHASE, M.W.JR., DAVIS, C.A., DOWNEY, J.R.JR., FRURIP, D.J., McDONALD, R.A. und SYVERUD, A.N.: *JANAF Thermochemical Tables Third Edition*. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985).
- [34] CHEVALIER, C.: *Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen bei Hoch- und Niedertemperaturbedingungen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.
- [35] CHEVALIER, C., WARNATZ, J. und MELENK, H.: *Automatic Generation of Reaction Mechanisms for the Description of the Oxidation of Higher Hydrocarbons*. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**:1362–1367 (1990).
- [36] CHEVALIER, C., WARNATZ, J. und MELENK, H.: *Automatic Generation of Reaction Mechanisms for the Description of the Oxidation of Higher Hydrocarbons*. ZIB, Preprint SC 90-8 1–15 (1990).
- [37] CHINNICK, S.J., BAULCH, D.L. und AYSOUGH, P.B.: *An Expert System for Hydrocarbon Pyrolysis Reactions*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **5**:39–52 (1988).
- [38] CIEZKI, H. und ADOMEIT, G.: *Untersuchung des Selbstzündungsverhaltens von n-Heptan/Luft-Gemischen in einem Hochdruck-Stoßwellenrohr unter für dieselmotorische Randbedingungen*. *VDI Berichte* **765**:35–45 (1989).
- [39] CIEZKI, H. K. und ADOMEIT, G.: *Shock-tube Investigation of Self-ignition of n-Heptane-Air Mixtures under Engine Relevant Conditions*. *Combust. Flame* **93**(4):421–33 (1993).

- [40] CLINGMAN, W.H., BROKAW, R.S. und PEASE, R.N.: *Burning Velocities of Methane with Nitrogen–Oxygen, Argon–Oxygen, and Helium–Oxygen Mixtures*. In: Fourth–Symposium (International) on Combustion, 310–13, Pittsburgh, 1953. The Combustion Institute.
- [41] CÔME, G.M., AZAY, P., ALRAN, D. und NICLAUSE, M.: AICHe 72nd Annual Meeting, San Francisco, CA, 21a (1979).
- [42] COOKE, D.F., DODSON, M.G. und WILLIAMS, A.: *A Shock–Tube Study of the Ignition of Methanol and Ethanol with Oxygen*. Combust. Flame **16**:233–36 (1971).
- [43] CROSSLEY, R.W., DORKO, E.A., SCHELLER, K. und BURCAT, A.: *Effect of higher alkanes on the ignition of methane–oxygen–argon mixtures in shock waves*. Combust. Flame **19**(3):373–8 (1972).
- [44] DAGAUT, P., CATHONNET, M., MCGUINNESS, M. und SIMMIE, J.M.: *The Ignition of Oxetane in Shock Waves and Oxidation in a Jet–Stirred Reactor: An Experimental and Kinetic Modeling Study*. CAF **111**:409–17 (1997).
- [45] DAGAUT, P., REUILLON, M. und CATHONNET, M.: *High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 1. n–Heptane and iso–octane*. Combust. Sci. and Tech. **95**(1–6):233–60 (1994).
- [46] DAGAUT, P., REUILLON, M. und CATHONNET, M.: *Experimental study of the oxidation of n–heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressures up to 40 atm*. Combust. Flame **101**(1/2):132–40 (1995).
- [47] DAGAUT, P., REUILLON, M., CATHONNET, M. und PRESVOTS, D.: *Gas Chromatography and Mass Spectrometry Identification of Cyclic Ethers Formed from Reference Fuels Combustion*. Chromatographia **40**(3/4):147–154 (1995).
- [48] DEUFLHARD, P., HAIRER, E. und ZUGCK, J.: *One–Step and Extrapolation Methods for Differential/Algebraic Systems*. Tech. Report SFB 123, Ruprecht–Karls Universität Heidelberg, Heidelberg, 1985.
- [49] EDMONDSON, H. und HEAP, M.P.: *Burning Velocity of Hydrogen–Air Flames*. Combust. Flame **16**(2):161–5 (1971).
- [50] EGERTON, H.C. und LEFEBVRE, O.: Proc. Roy. Soc. **A222**:215ff (1954).
- [51] EGOLFOPOULOS, F. N., ZHU, D. L. und LAW, C. K.: *Experimental and Numerical Determination of Laminar Flame Speeds: Mixtures of C₂–Hydrocarbons with Oxygen and Nitrogen*. In: Twenty–Third Symposium (International) on Combustion, 471–478, Pittsburgh, 1990. The Combustion Institute.
- [52] EGOLFOPOULOS, F.N., CHO, P. und LAW, C.K.: Combust. Flame **76**:375ff (1989).

- [53] EL-DESSOUKY, M. und WAGNER, H. GG.: *Flammenausbreitung*. In: Hausen, H. (Hrsg.), Landolt-Börnstein, 6. Auflage Zahlenwerte und Funktionen IV. Band Technik 4. Teil Wärmetechnik Bandteil b, Kapitel 49122, 341–367. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1972.
- [54] ELSDEN, M., GUTHEIL, E., NEHSE, M. und WARNATZ, J.: *Auto-Ignition Modeling in Diesel Engine*. 3rd International Conference, ICE97 (1997).
- [55] ELSDEN, M., GUTHEIL, E., WARNATZ, J. und NEHSE, M.: *Diesel Engine Ignition Modeling*. VDI-Berichte **1313**:473–78 (1997).
- [56] ESSER, C.: *Simulation der Zündung und Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe*. Dissertation, Universität Heidelberg, 1990.
- [57] ESSER, C., MAAS, U. und WARNATZ, J.: *Chemistry of the Combustion of higher Hydrocarbons and its relation to engine knock*. In: Proc. First Int. Symp. on diagnostics and modeling of combustion in reciprocating Engines, 335–, Tokyo, 1985. The Japanese Society of Mechanical Engineers.
- [58] FIEWEGER, K.: *Selbstzündung von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen unter motorischen Bedingungen*. Dissertation, RWTH Aachen, 1996.
- [59] FIEWEGER, K., PFAHL, U., BLUMENTHAL, R. und ADOMEIT, G.: *Selbstzündung von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen unter motornahen Randbedingungen*. In: Pischinger, F. (Hrsg.), Kolloquium des Sonderforschungsbereich 224, „Motorische Verbrennung“. RWTH Aachen, 1996.
- [60] FISH, A.: . In: Swern, D. (Hrsg.), Organic Peroxides. Wiley, New York, 1970.
- [61] FORST, W.: *Theory of Unimolecular Reactions*. Academic Press, New York, 1973.
- [62] FRENKLACH, M., WANG, H., BOWMAN, C.T., HANSON, R.K., SMITH, G.P., GOLDEN, D.M., GARDINER, W.C. und LISSIANSKI, V.: *An Optimized Kinetics Model for Natural Gas Combustion*. In: Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, Band Work-In-Progress Poster Session 3. , Number 26ff, Pittsburgh, 1994. The Combustion Institute.
- [63] FRENKLACH, M. und BORNSIDE, D.E.: *Shock-Initiated Ignition in Methane-Propane Mixtures*. Combust. Flame **56**:1–27 (1984).
- [64] FRIEDMAN, R. und BURKE, E.: Ind. Eng. Chem. **47**:2772ff (1951).
- [65] FRISTROM, R.M. und WESTENBERG, A.A.: *Flame Structure*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.
- [66] GARDINER, W.C., WAKEFIELD, C.B. und WALKER, B.F.: . In: Lifshitz, A. (Hrsg.), Shock Waves in Chemistry and Chemical Technology. Marcel Dekker, New York, 1981.

- [67] GAYDON, A. G. und WOLFHARD, H. G.: *Spectroscopic Studies of Low-Pressure Flames*. In: Third-Symposium (International) on Combustion, 504–518, Pittsburgh, 1949. The Combustion Institute.
- [68] GAYDON, A.G. und WOLFHARD, H.G.: *Flames, Their Structure, Radiation and Temperature*. Chapman and Hall, London, 1960.
- [69] GERSTEIN, M., LEVINE, O. und WONG, E.L.: *Flame Propagation. II. The Determination of Fundamental Burning Velocities of Hydrocarbons by a Revised Tube Method*. J. Am. Chem. Soc. **73**:418–22 (1951).
- [70] GIBBS, G.J. und CALCOTE, H.F.: *Effect of Molecular Structure on Burning Velocity*. Journal of Chemical and Engineering Data **4**(3):226–37 (1959).
- [71] GILBERT, M.: *The Influence of Pressure on Flame Speed*. In: Sixth-Symposium (International) on Combustion, 74–83, Pittsburgh, 1957. The Combustion Institute.
- [72] GILBERT, R.G., LUTHER, K. und TROE, J.: *Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**:169–77 (1983).
- [73] GILL, A., GUTHEIL, E. und WARNATZ, J.: *Flamelet modeling of turbulent diffusion flames in engines*. VDI-Berichte **1090(Verbrennung und Feuerungen)**:219–26 (1993).
- [74] GILL, A., GUTHEIL, E. und WARNATZ, J.: *Numerical investigation of the combustion process in a direct injection stratified charge engine*. Combust. Sci. and Tech. **115**(4–6):317–333 (1996).
- [75] GOOSSENS, A.G., DENTE, M. und RANZI, E.: *Improve Steam Cracker Operation*. Hydrocarbon Processing **57**:227–36 (1978).
- [76] GORDON, S. und MCBRIDE, B.J.: *A Computer Program for Complex Chemical Equilibrium Compositions — Incident and Reflected Shocks and Chapman Jouguet Detonations*. NASA Report SP-239, NASA, 1971.
- [77] GOYAL, G., MAAS, U. und WARNATZ, J.: *Simulation of the Transition from Deflagration to Detonation*. Paper 900026, SAE, 1990.
- [78] GRAY, P. und HEROD, A.A.: *Methyl radical reactions with ethanol and deuterated ethanols*. Trans. Faraday Soc. **64**:1568ff (1968).
- [79] GRIFFITHS, J. F.: *Kinetic Fundamentals of Alkane Autoignition at Low Temperatures*. Combust. Flame **93**(1-2):202–6 (1993).
- [80] GRIFFITHS, J. F., HALFORD-MAW, P. A. und ROSE, D. J.: *Fundamental Features of Hydrocarbon Autoignition in a Rapid Compression Machine*. Combust. Flame **95**(3):291–306 (1993).

- [81] GROTHEER, H.H., NESBITT, F.L. und KLEMM, R.B.: J. Phys. Chem. **54**:984ff (1976).
- [82] GROTHEER, H.H., NESBITT, F.L. und KLEMM, R.B.: *Absolute rate constants for the reaction of O(3P) with ethanol.* J. Phys. Chem. **90**:2512ff (1986).
- [83] GÜLDER, Ö.L.: *Laminar Burning Velocities of Methanol, Ethanol and Isooctane-Air Mixtures.* In: Nineteenth-Symposium (International) on Combustion, 275-81, Pittsburgh, 1982. The Combustion Institute.
- [84] GÜNTHER, R. und JANISCH, G.: *Meßwerte der Flammgeschwindigkeiten von Gasen und Gasgemischen.* Chemie-Ing.-Techn. **43**(17):975-78 (1971).
- [85] GÜNTHER, R. und JANISCH, G.: *Measurements of Burning Velocity in a Flat Flame Front.* Combust. Flame **19**:49-53 (1972).
- [86] HAO, C.: *Thermische und laserinduzierte Oxidation von C₇- und C₈-Kohlenwasserstoffe.* Dissertation, Universität Heidelberg, 1992.
- [87] HEICKLEN, J.: *The decomposition of alkyl nitrites and the reactions of alkoxy radicals.* Advances in Photochem. **14**:177ff (1988).
- [88] HEYWOOD, J. B.: *Internal Combustion Engine Fundamentals.* McGraw-Hill series in mechanical engineering, New York, 1989.
- [89] HIDAKA, Y., TANIGUCHI, T., KAMESAWA, T. und MASAOKA, ?.: *High-temperature Pyrolysis of Formaldehyde in Shock Waves.* Int. J. Chem. Kinet. **25**(4):305-22 (1993).
- [90] HIRSCHFELDER, J.O. und CURTIS, C.F.: *Theory of Propagation of Flames. Part I: General Equations.* In: Third Symposium (International) on Combustion, 121-27, Pittsburgh, 1949. The Combustion Institute.
- [91] HIRSCHFELDER, J.O., CURTIS, C.F. und BIRD, R.B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids.* John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [92] HOLBROOK, K. A., PILLING, M. J. und ROBERTSON, S. H.: *Unimolecular reactions.* Wiley, Chichester, 2. Edition, 1996.
- [93] HOMER, J.B. und KISTIAKOWSKY, G.B.: *Oxidation and Pyrolysis of Ethylene in Shock Waves.* Journal of Computational Physics **47**(12):5290-295 (1967).
- [94] HUGHES, K.J., HALFORD-MAW, P.A., LIGHTFOOT, P.D., TURÁNYI, T. und PILLING, M.J.: *Direct Measurements of the Neopentyl Peroxy-Hydroperoxy Radical Isomerization Over the Temperature Range 660-750K.* In: Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, 645-652, Pittsburgh, 1992. The Combustion Institute.
- [95] JAHN, G.: *Der Zündvorgang in Gasgemischen.* Oldenbourg, Berlin, 1934.

- [96] KAISER, E.W., WESTBROOK, C.K. und PITZ, W.J.: *Acetaldehyde Oxidation in the Negative Temperature Coefficient Regime: Experimental and Modeling Results*. Int. J. Chem. Kinet. **18**:655–688 (1986).
- [97] KARBACH, V.: *Aktualisierung und Validierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1997.
- [98] KEE, R.J., RUPLEY, F.M. und MILLER, J.A.: *The Chemkin Thermodynamic Data Base*. Report SAND87-8215.UC4, Sandia Nat. Lab., Livermore, 1987.
- [99] KEE, R.J., RUPLEY, F.M. und MILLER, J.A.: *The Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*. Report SAND89-8009.UC-706, Sandia Nat. Lab., Livermore, 1989.
- [100] KEE, R.J., WARNATZ, J. und MILLER, J.A.: *A FORTRAN Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities, and Diffusion Coefficients*. Report SAND83-8209, Sandia Nat. Lab., Livermore, 1983.
- [101] KLAUS, P.: *Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Bildung von Stickoxiden in Flammenfronten*. Dissertation, Universität Heidelberg, 1997.
- [102] KOENIG, G., MALY, R.R., SCHÖFFEL, S. und BLESSING, G.: *Gas/Surface Interactions and Damaging Mechanisms in Knocking Combustion: Effects of Engine Conditions*. CEC-Research JOUE-0028-D-(MB), 6th Periodic Report, 1993.
- [103] KOJIMA, SHINJI: *Detailed modeling of n-butane autoignition chemistry*. Combust. Flame **99**(1):87–136 (1994).
- [104] KONNOV, A.A.: *Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.3*. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 1997.
- [105] KUBO, S.: *Flat Flame Burner Experiments: The Effects of Molecular Structure on Laminar Flame Speed*. private communication, 1996 Toyota central Res. & Develop. Labs., Inc.
- [106] KULL, E.: *Laserinduzierte Fluoreszenz bei instationärer Hochdruckverbrennung von Kohlenwasserstoffen*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1994.
- [107] LIDE, D.R. und FREDERIKSE, H.P.R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co., New York, 78th edition, 1997-98.
- [108] LIFSHITZ, A., SCHELLER, K., BURCAT, A. und SKINNER, G.B.: *Shock-Initiated Ignition in Methane-Propane Mixtures*. Combust. Flame **16**:311ff (1971).
- [109] LIGNOLA, P. G.: *Cool flames*. Prog. Energy Combust. Sci. **13**(1):75–96 (1987).

- [110] LIGNOLA, P. G., REVERCHON, E. und PIRO, R.: *Dynamics of Combustion Processes of n-Heptane, i-Octane and their Mixtures and Knocking*. In: Twentieth-Symposium (International) on Combustion, 123–31, Pittsburgh, 1984. The Combustion Institute.
- [111] LINDEMANN, F.A.: Trans. Farad. Soc. **17**:599– (1922).
- [112] LINDOW, R.: *Eine verbesserte Brennermethode zur Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeiten von Brenngas/Luft-Gemischen*. Brennst.-Wärme-Kraft **20**(1):8–14 (1968).
- [113] LINNET, J., PICKERING, H. und WHEATLEY, P.: Trans. Faraday Soc. **47**:974ff (1951).
- [114] LOVELL, W.G.: *Knocking Characteristics of Hydrocarbons*. Industrial and Engineering Chemistry **40**(12):2388–2438 (1948).
- [115] MAAS, U.: *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. Dissertation, Universität Heidelberg, 1988.
- [116] MAAS, U.: *Automatische Reduktion von Reaktionsmechanismen zur Simulation reaktiver Strömungen*. Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1995.
- [117] MAAS, U. und POPE, B.S.: *Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space*. Combust. Flame **88**(3–4):239–264 (1992).
- [118] MAAS, U. und WARNATZ, J.: *Ignition Processes in Carbon-Monoxide-Hydrogen-Oxygen Mixtures*. In: Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, 1695–704, Pittsburgh, 1988. The Combustion Institute.
- [119] MAAS, U. und WARNATZ, J.: *Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures*. Combust. Flame **74**(1):53–69 (1988).
- [120] MALLARD, W.G., WESTLEY, F., HERRON, J.T., HAMPSON, R.F. und FRIZZELL, D.H.: *NIST Chemical Kinetic Database: Version 6.0*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1994.
- [121] MARKUS, M.W., WOIKI, D. und ROTH, P.: *Two-channel thermal decomposition of CH₃*. In: Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, 581–88, Pittsburgh, 1992. The Combustion Institute.
- [122] MARTINENGO, A. und WAGNER, H. GG.: *Zündverhalten von Brennstoffen*. In: Hausen, H. (Hrsg.), Landolt-Börnstein, 6. Auflage Zahlenwerte und Funktionen IV. Band Technik 4. Teil Wärmetechnik Bandteil b, Kapitel 49122, 379–93. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1972.
- [123] MAYER, O.: *Programmieren in COMMON LISP*. Band 638. BI-Wissenschaftsverlag, Zürich, 1988.

- [124] MCGUINNESS, M.: . Dissertation, University of Ireland Galway, 1996.
- [125] MCLEAN, I.C., SMITH, D.B. und TAYLOR, S.C.: *The Use of Carbon Monoxide/Hydrogen Burning Velocities to Examine the Rate of the CO + OH Reaction*. In: Twentieth-Fifth Symposium (International) on Combustion, 749–57, Pittsburgh, 1994. The Combustion Institute.
- [126] MEBEL, A. M., DIAU, E. W. G., LIN, M. C. und MOROKUMA, K.: *Ab Initio and RRKM Calculations for Multichannel Rate Constants of the C₂H₃ + O₂ Reaction*. J. Am. Chem. Soc. **118**:9759–71 (1996).
- [127] METGHALCHI, M. und KECK, R.J.: *Burning Velocities of Mixtures of Air with Methanol, Isooctane, and Indolene at High Pressure and Temperature*. Combust. Flame **48**:191–210 (1982).
- [128] MILLER, D.E., EVERS, R.L. und SKINNER, G.B.: Combust. Flame **7**:137ff (1963).
- [129] MILLER, J.A. und BOWMAN, C.T.: *Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion*. Prog. Energy Combust. Sci. **15**:287–38 (1989).
- [130] MILLER, J.A., MITCHELL, R.E., SMOOKE, M.D. und KEE, R.J.: *Toward a Comprehensive Chemical Kinetic Mechanism for the Oxidation of Acetylene: Comparison of Model Predictions with Results from Flame and Shock Tube Experiments*. In: Nineteenth-Symposium (International) on Combustion, 181–96, Pittsburgh, 1982. The Combustion Institute.
- [131] MINETTI, R., CARLIER, M., RIBAUOUR, E., M. THERSSEN und SOCHET, L.R.: *Comparison of Oxidation and Autoignition of the Two Primary Reference Fuels by Rapid Compression*. In: Twenty-Sixth-Symposium (International) on Combustion, 747–753, Pittsburgh, 1996. The Combustion Institute.
- [132] MINETTI, R., CARLIER, M., RIBAUOUR, M., THERSSEN, E. und SOCHET, L.R.: *A Rapid Compression Machine Investigation of Oxidation and Auto-Ignition of n-Heptane: Measurements and Modeling*. Combust. Flame **102**(3):298–309 (1995).
- [133] MINETTI, R., RIBAUOUR, M., CARLIER, M. und SOCHET, L. R.: *Auto-ignition Delays of a Series of Linear- and Branched-chain Alkanes in the Intermediate Range of Temperature*. Combust. Sci. and Tech. **113/114**:179–192 (1996).
- [134] MITCHELL, M.B., NAVA, D.F. und STIEF, L.J.: *Rate constant for the reaction of O(3P) with diacetylene from 210 to 423 K*. J.Chem.Phys. **85**:3300ff (1986).
- [135] MITCHELL, T.J. und BENSON, S.W.: *Modelling of the homogeneously catalyzed and uncatalyzed pyrolysis of neopentane: thermochemistry of the neopentyl radical*. Int. J. Chem. Kinet. **25**(931-955) (1993).
- [136] MOEHLMANN: *Formaldehyde Detection in Air by Laser-Induced Fluorescence*. Applied Spectroscopy **39**(1) (1984).

- [137] MORGAN, C. A., PILLING, M. J., TULLOCH, J. M., RUIZ, R. P. und BAYES, K. D.: *Direct determination of the equilibrium constant and thermodynamic parameters for the reaction allyl radical + oxygen .dblharw. allylperoxy radical.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **78**(8):1323ff (1982).
- [138] MORLEY, C.: *A Fundamentally Based Correlation between Alkane Structure and Octane Number.* Combust. Sci. Technol. **55**(4-6):115–23 (1987).
- [139] NEHSE, M.: *MOLEC: A Package for the Generation of Chemical Reaction Equations.* IWR, Forschungsgruppe reaktive Strömungen, Universität Heidelberg, 1997.
- [140] OPPENHEIM, A.K.: *The Knock Syndrome – Its Cures and Its Victims.* Paper 841339, SAE, 1984.
- [141] PATRICK, R. und GOLDEN, D.M.: *Third-order Rate Constants of Atmospheric Importance.* Int. J. Chem. Kinet. **15**(11):1189–227 (1983).
- [142] PERRY, R.A.: *Absolute rate measurements for the reaction of the OH radicals with diacetylene over the temperature range of 296–688 K.* Combust. Flame **58**:221ff (1984).
- [143] PETERS, N. und WARNATZ, J.: *Numerical Methods in Laminar Flame Propagation.* Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 1982.
- [144] PETZOLD, L.R.: *A Description of DASSL: A Differential/ Algebraic System Solver.* Sandia Report SAND82-8637, Sandia Nat. Lab., Livermore, 1982.
- [145] PFAHL, U., FIEWEGER, K. und ADOMEIT, G.: *Self-Ignition of Diesel-Relevant Hydrocarbon–Air Mixtures under Engine Conditions.* In: Twenty–Sixth–Symposium (International) on Combustion, 781–789, Pittsburgh, 1996. The Combustion Institute.
- [146] PILLING, M.J., TURANYI, T., HUGHES, K.J. und CLAGUE, A.R.: *The Leeds methane oxidation mechanism.* <http://chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>, 1996.
- [147] PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K., PROSCIA, W.M. und DRYER, F.L.: *A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction Mechanism for the Oxidation of n-Butane.* In: Twentieth–Symposium (International) on Combustion, 831–843, Pittsburgh, 1984. The Combustion Institute.
- [148] POLLARD, R. T.: *Hydrocarbons.* In: Bamford, C. H. und Tipper, C. F. H. (Hrsg.), Comprehensive Chemical Kinetics, Bd. 17, Gas–Phase Combustion, Kapitel 2, 249–367. Eslevier, New York, 1977.
- [149] RAEZER, S.D. und OLSEN, H.L.: Combust. Flame **6**:227ff (1962).
- [150] RALLIS, C.J., GARFORTH, A.M. und STEINZ, J.A.: Combust. Flame **9**:345ff (1965).

- [151] RASSWEILER, G. M. und WITHROW, L.: *Ind. Eng. Chem.* **28**:672ff (1936).
- [152] ROSSER, W.A., WISE, H. und MILLER, J.: *Mechanism of Combustion Inhibition by Compounds Containing Halogen*. In: Seventh-Symposium (International) on Combustion, 175–82, Pittsburgh, 1958. The Combustion Institute.
- [153] SACHETCHIAN, K.A., HEISS, A., RIGNY, R. und BEN-AÏM, R.I.: *Determination of the Gas-Phase Decomposition Rate Constants of Heptyl-1 and Heptyl-2 Hydroperoxides C₇H₁₅OOH*. *Int. J. Chem. Kinet.* **14**:1325–1337 (1982).
- [154] SAHETCHIAN, K.A., RIGNY, R. und CIRCAN, S.: *Identification of the Hydroperoxide Formed by Isomerization Reactions During the Oxidation of n-Heptane in a Reactor and CFR Engine*. *Combust. Flame* **85**:511–514 (1991).
- [155] SAHETCHIAN, K.A., RIGNY, R. und MALEISSYE, J. TARDIEU DE: *The Pyrolysis of Organic Hydroperoxides (ROOH)*. In: Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, 637–43, Pittsburgh, 1992. The Combustion Institute.
- [156] SCHITTLER, M., HEINRICH, W. und KERSCHBAUM, W.: *MTZ Motorische Zeitschrift* **57**(9) (1996).
- [157] SCHMIDT, D.: *Modellierung reaktiver Strömungen unter Verwendung automatisch reduzierter Reaktionsmechanismen*. Dissertation, Universität Heidelberg, 1996.
- [158] SCHOLTE, T.G. und VAAGS, P.B.: *The Burning Velocity of Hydrogen-Air Mixtures and Mixtures of Some Hydrocarbons with Air*. *Combust. Flame* **3**:495–501 (1959).
- [159] SCHOTT, G.L. und KINSEY, J.L.: *Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. II. Induction Times in the Hydrogen-Oxygen Reaction*. *Journal of Computational Physics* **29**(5):1177–82 (1958).
- [160] SCHÜTT, E., NIETSCH, T. und ROGOWSKI, A.: *Prozessmodelle Bilanzgleichungen in der Verfahrenstechnik und Energietechnik*. VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1990.
- [161] SEMENOV, N. N.: *Z. Phys. Chem.* **48**:571ff (1928).
- [162] SENIOR, D.A.: *Combust. Flame* **5**:7ff (1961).
- [163] SINGER, J.M.: *Burning-Velocity Measurements on Slot Burners; Comparison with Cylindrical Burner Determinations*. In: Fourth-Symposium (International) on Combustion, 352–58, Pittsburgh, 1953. The Combustion Institute.
- [164] SKINNER, G.H., G.B. AND RINGROSE: *J. Chem. Phys.* **42**:2190ff (1965).
- [165] SLAGLE, I.R. und GUTMAN, D.: *Kinetics of the Reaction of C₃H₃ with Molecular oxygen from 293–900K*. In: Twenty-First Symposium (International) on Combustion, 875–883, Pittsburgh, 1986. The Combustion Institute.
- [166] SLOANE, T.M. und THOMPSON, M.: *Ignition and Flame Propagation Modeling with an Improved Methane Oxidation Mechanism*. *Combust. Sci. Technol.* **63**(4-6):287–313 (1989).

- [167] SMITH, F.A.: *Problems of Stationary Flames*. Chem. Rev. **21**:389–412 (1937).
- [168] SMITH, F.A. und PICKERING, S.F.: J. Res. nat. Bur. Standards **17**:7ff (1938).
- [169] SMITH, D.B., SMITH, TAYLOR, S.C. und WILLIAMS, A.: the combustion Institute, Section Française, British Section, Rouen, France, (1989).
- [170] STEIN, S.E., LIAS, S.G., LIEBMAN, J.F., LEVIN, R.D. und KAFABI, S.A.: *NIST Structures and Properties: Version 2.0*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1994.
- [171] STOER, J.: *Numerische Mathematik*. Springer-Verlag, Berlin, 5. Auflage, 1989.
- [172] SUSNOW, R.G., DEAN, A.M., GREEN, W.H. und PECZAK, P.: *Rate-Based Construction of Kinetic Models for Complex Systems*. J. Phys. Chem. A **101**(20):3731–3740 (1997).
- [173] TEILEBOIM, M.A., ROMANOVICH, L.B. und VEDEMEER, B.J.: *Calculation, based on RRKM theory, of certain channels of interaction of methyl radical with oxygen*. Kinet. Catal. **19**(1131–1136, Russ. orig.):1399ff (1973).
- [174] THORNE, L.R., BRANCH, M.C., CHANDLER, D.W., KEE, R.J. und MILLER, J.A.: *Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in Low-Pressure Flames*. In: Twenty-First Symposium (International) on Combustion, 965–77, Pittsburgh, 1986. The Combustion Institute.
- [175] TOWNEND, D.T.A.: Chem. Rev. **21**:259ff (1937).
- [176] TROE, J.: *Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**:116–69 (1983).
- [177] TROE, J. und WAGNER, H. GG.: *Maximale Temperaturen und Drücke bei der Verbrennung*. In: Hausen, H. (Hrsg.), Landolt-Börnstein, 6. Auflage Zahlenwerte und Funktionen IV. Band Technik 4. Teil Wärmetechnik Bandteil b, Kapitel 49122, 334–37. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1972.
- [178] TSANG, W.: *Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 4, Isobutane*. J. Phys. Chem. Ref. Data **19**:1–68 (1990).
- [179] TSANG, W. und HAMPSON, R.F.: *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data **15**(3):1087–279 (1986).
- [180] TSANG, WING: *Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part V. Propene*. J. Phys. Chem. Ref. Data **20**(2):221–73 (1991).
- [181] TSUBOI, T. und HASHIMOTO, K.: *Shock-Tube Studies on Homogeneous Thermal Oxidation of Methanol*. Combust. Flame **42**:61–76 (1981).

- [182] TSUBOI, T. und WAGNER, H.GG.: *Homogeneous Thermal Oxidation of Methane in Reflected Shock Waves*. In: Fifteenth-Symposium (International) on Combustion, 883–90, Pittsburgh, 1975. The Combustion Institute.
- [183] VAGELOPOULOS, C.M. und EGOLFOPOULOS, F.N.: *Laminar Flame Speeds and Extinction Strain Rates of Mixtures of Carbon Monoxide with Hydrogen, Methane and Air*. In: Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, 1317–23, Pittsburgh, 1994. The Combustion Institute.
- [184] MAAREN, A. VAN und GOEY, L.P.H. DE: *Stretch and the adiabatic burning velocity of methane- and propane-air flames*. Combust. Sci. and Tech. **102**:309–14 (1994).
- [185] VERMEER, D. J., MEYER, J. W. und OPPENHEIM, A. K.: *Autoignition of hydrocarbons behind reflected shock waves*. Combust. Flame **18**(3):327–36 (1972).
- [186] VOGIN, L.: . Dissertation, University of Nancy, 1983.
- [187] WARNATZ, J.: *Berechnung der Flammengeschwindigkeit und der Struktur von laminaren flachen Flammen*. Habilitationsschrift, Universität Darmstadt, 1977.
- [188] WARNATZ, J.: *Calculation of the Structure of Laminar Flat Flames. I. Flame Velocity of Freely Propagating Ozone Decomposition Flames*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**(2):193–200 (1978).
- [189] WARNATZ, J.: *Calculation of the Structure of Laminar Flat Flames II: Flame Velocity and Structure of Freely Propagating Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air-Flames*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**(6):643–49 (1978).
- [190] WARNATZ, J.: *Calculation of the Structure of Laminar Flat Flames. III: Structure of Burner-Stabilized Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Fluorine Flames*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**(8):834–41 (1978).
- [191] WARNATZ, J.: *The Structure of Freely Propagating and Burner-stabilized Flames in the Hydrogen-Carbon Monoxide-Oxygen System*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**(9):950–7 (1979).
- [192] WARNATZ, J.: *Chemistry of Stationary and Nonstationary Combustion*. In: Ebert, K.H., Deuffhard, P. und Jäger, W. (Hrsg.), Modelling of Chemical Reaction Systems, Proceedings of an International Workshop, 162–88, Heidelberg, 1981. Springer.
- [193] WARNATZ, J.: *The Structure of Laminar Alkane-, Alkene-, and Acetylene Flames*. In: Eighteenth-Symposium (International) on Combustion, 369–84, Pittsburgh, 1981. The Combustion Institute.
- [194] WARNATZ, J.: *Survey of the Rate Coefficients in the C/H/O System*. Report SAND83–8606, SANDIA, 1983.

- [195] WARNATZ, J.: *Rate Coefficients in the C/H/O/System*. In: Gardiner, W.C.Jr. (Hrsg.), *Combustion Chemistry*, Kapitel 5, 197–360. Springer-Verlag, New York, 1984.
- [196] WARNATZ, J.: *Resolution of Gas Phase and Surface Combustion Chemistry into Elementary Reactions*. In: Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, 553–579, Pittsburgh, 1992. The Combustion Institute.
- [197] WARNATZ, J. und MAAS, U.: *Technische Verbrennung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993.
- [198] WARNATZ, J., MAAS, U. und DIBBLE, R.W.: *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1997.
- [199] WATKINS, K.W. und WORD, W.W.: *Addition of Methyl Radicals to Carbon Monoxide + Chemically and Thermally Activated Decomposition of Acetyl Radicals*. *Int. J. Chem. Kinet.* **6**:855–873 (1974).
- [200] WEAST, R.C. und ASTLE, M.J.: *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co., Florida, 63rd edition, 1982-83.
- [201] WEISMANN, M. und BENSON, S.W.: *Pyrolysis of methyl chloride, a pathway in the chlorine-catalyzed polymerization of methane..* *Int. J. Chem. Kinet.* **16**:307ff (1984).
- [202] WESTBROOK, CHARLES K., PITZ, WILLIAM J., THORNTON, M.M. und MALTE, P.C.: *A kinetic modeling study of n-pentane oxidation in a well-stirred reactor*. *Combust. Flame* **72**(1):45–62 (1988).
- [203] WESTBROOK, C.K. und DRYER, F.L.: *Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion*. *Prog. Energy Combust. Sci.* **10**:1–57 (1984).
- [204] WESTBROOK, C.K., WARNATZ, J. und PITZ, W.J.: *A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for the Oxidation of iso-Octane and n-Heptane over an Extended Temperature Range and Its Application to Analysis of Engine Knock*. In: Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, 893–901, Pittsburgh, 1988. The Combustion Institute.
- [205] WILLIAMS, K. G., JOHNSON, J. E. und CARHART, H. W.: *The Vertical Tube Reactor – a Tool for Study of Flame Processes*. In: Seventh-Symposium (International) on Combustion, 392–98, Pittsburgh, 1959. The Combustion Institute.
- [206] WISER, W.H. und HILL, G.R.: *A Kinetic Comparison of the Combustion of Methyl Alcohol and Methane*. In: Fifth-Symposium (International) on Combustion, 553–58, Pittsburgh, 1955. The Combustion Institute.
- [207] YONEDA, Y.: *A Computer Program for the Analysis, Creation and Estimation of Generalised Reactions: GRACE*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **52**:8–14 (1979).

-
- [208] ZELLNER, R.: . unveröffentliche Ergebnisse.
- [209] ZHU, D.L., EGOLFOPOULOS, F.N. und LAW, C.K.: In: Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, 1537-, Pittsburgh, 1989. The Combustion Institute.
- [210] ZUGCK, J.: *Numerische Behandlung linear-impliziter Differentialgleichungen mit Extrapolationsmethoden*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1984.