

# INAUGURAL-DISSERTATION

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

Vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Jens Oliver Marquetand  
aus  
Kleingartach  
Tag der mündlichen Prüfung:  
16. 7. 2010



# Simulation der Rußbildung in Flammen und Stoßrohren mit einem detaillierten und einem semi-empirischen Modell

Gutachter: Prof. Dr. Uwe Riedel  
apl. Prof. Dr. Hans-Robert Volpp



## Zusammenfassung

Ruß entsteht als Schadstoff bei der Verbrennung und hat einen negativen Einfluss auf Gesundheit und Umwelt. Die Vermeidung von Ruß stellt deshalb eines der Hauptziele in der aktuellen Rußforschung dar.

In den letzten Jahren konnte hierbei durch Weiterentwicklungen in der Simulation und in der experimentellen Untersuchung große Fortschritte erreicht werden. Die genauen Abläufe der Rußbildung und ihre Abhängigkeit von den jeweiligen Verbrennungsbedingungen sind jedoch noch nicht vollständig verstanden und müssen darum weiterhin untersucht werden. Da dies mit Experimenten allerdings nicht immer möglich oder zu teuer ist, spielt die Simulation der Rußbildung eine zunehmend wichtigere Rolle.

Eine detaillierte Modellierung der rußbildenden Vorgänge in komplexen technischen Systemen ist wegen des resultierenden großen Rechenaufwandes aber auch mit aktuellen Computern kaum möglich.

Aus diesem Grund muss der rechnerische Aufwand für die Simulation verringert werden. Hierfür sind zwei Ansätze möglich: Zum einen die Betrachtung eines einfachen Systems mit detaillierter Beschreibung der Rußbildung, zum anderen eine reduzierte Beschreibung der Rußbildung, was die Simulation der Rußentstehung in technischen Systemen erlaubt. Beide Ansätze werden in dieser Arbeit behandelt.

Die Entstehung von Ruß wird hier in einer, als eindimensional angenommenen, laminaren Vormischflamme detailliert simuliert, wobei die einzelnen Vorgänge mit verschiedenen Schritten wiedergegeben werden. Dies stellt eine Weiterentwicklung des detaillierten Rußmodells dar, das bisher lediglich für die Simulation der Rußbildung in Stoßrohren und somit ohne die Berücksichtigung von Transportprozessen verwendet wurde. Dieses Modell dient dem besseren Verständnis der Vorgänge und der Verbesserung ihrer reaktionskinetischen Beschreibung.

Für diese Simulationen wurde ein Programm entwickelt, das die Entstehung der Rußpartikel in der Flamme beschreibt. Die dabei stattfindenden Vorgänge sind im detaillierten Rußmodell als Polymerreaktionen formuliert, die mit Hilfe der Kompartiment-Methode\* berechnet werden. Daraus werden die interessierenden Rußeigenschaften, wie etwa der Partikeldurchmesser, ermittelt.

---

\*M. Nullmeier. *A Discrete Compartment Method for Soot Polymerisation Kinetics*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, in Vorbereitung.

Die mit dem neuen Programm erhaltenen Resultate werden zur Validierung überprüft und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Dabei werden für die erste Verwendung des reaktionskinetischen Modells unter Flammenbedinugen zufriedenstellende Übereistimmungen erzielt. Auf diesen Ergebnissen aufbauend kann das Programm somit für eine Weiterentwicklung des Rußmodells verwendet werden.

Für die reduzierte Beschreibung der Rußbildung wird ein semi-empirisches Rußmodell verwendet, das die Entstehung der Partikel durch zwei zusätzliche Ratengleichungen beschreibt. Diese repräsentieren die Anzahl und die Masse bzw. das Volumen der Partikel. Dieses Modell wird erweitert um die Entstehung von Partikelkeimen aus Phenyl, da die bisherige Version des Modells Schwächen bei der Simulation der Rußbildung aus aromatischen Brennstoffen zeigte. Das erweiterte semi-empirische Modell wurde für die Simulation unter Stoßrohrbedingungen getestet, wobei eine deutliche Verbesserung bei der Beschreibung der Rußbildung erreicht wurde.

## Abstract

Soot is formed as a pollutant in combustion processes and has a negative impact on health and environment. Due to which, one of the main goals in current combustion research is the prevention of soot formation. In the last few years there has been great advancement in theoretical and experimental research. However the exact information on the soot formation processes and their dependence on the combustion conditions is not completely understood. Therefore more research on that topic is needed. Experimental investigations are not always possible and can be expensive. For that reason soot formation simulations become more and more important. On the other hand, due to the involvement of enormous computational effort, a detailed modeling of the soot formation in complex technical systems is nearly impossible, even with today's powerful computers.

Therefore simplified models need to be considered to reduce the computational efforts. This can be achieved in two ways: looking at a simplified system with a detailed description of the soot formation, or using a reduced formulation of soot formation, which allows simulation of more complex technical systems. Both approaches are followed in this thesis.

In the first approach, the formation of soot is simulated on a detailed level for a laminar premixed flame, assumed to be one-dimensional. In this case the soot formation processes are described by numerous intermediate steps. This is an advancement in the detailed soot model, compared to the former works, where just shock-tube simulations with no transport processes were considered. This model will provide a better understanding and improvement of the reaction-kinetics description of the soot forming processes. For the simulations with the detailed model, a program has been developed describing the soot formation in flames. This processes are formulated as polymer reactions which are solved using the compartment-method<sup>†</sup>. Soot characteristics, like particle diameter, are derived from this method. The results of the newly developed program were validated and compared with the experimental results. A satisfying agreement was found with the detailed reaction-kinetics model under flame conditions. For the very first time flame calculations with this detailed soot model were performed. This result shows the potential of the program for its further use in the development of the detailed soot model.

For the reduced description of the soot formulation processes a semi-empirical model was used in the second approach. It describes formation of particles by introducing two

---

<sup>†</sup>M. Nullmeier. *A Discrete Compartment Method for Soot Polymerisation Kinetics*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, *in preparation*.

additional rate equations for the number and the mass or volume of the particles. This model is extended to include nucleation of the particles depending on phenyl-radicals as its earlier simpler versions showed disadvantages with respect to soot formation from aromatic species. The extended semi-empirical model was tested for shock-tube conditions, where a significant improvement was found, compared to the earlier version of the model.



# Danksagung

Ich bedanke mich bei Prof. Jürgen Warnatz für die Möglichkeit, in seiner Forschungsgruppe zu arbeiten und für die Betreuung, die leider durch seinen zu frühen Tod beendet wurde. Außerdem danke ich Prof. Uwe Riedel, der danach die Betreuung meiner Arbeit übernommen hat.

Prof. Ulrich Maas danke ich dafür, dass er mir das Programm INSFLA zur Verfügung gestellt hat und ich es für Vergleichsrechnungen verwenden konnte.

Des Weiteren danke ich meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe „Reaktive Strömungen“ am IWR. Ingrid Hellwig danke ich für ihre Unterstützung bei organisatorischen und administrativen Aufgaben. Iliyana Naydenova, Volkmar Reinhardt, Trupti Kathrotia, Marcel Vogler sowie Elke Goos und Benjamin Rust am DLR danke ich für zahlreiche Diskussionen, nicht nur zu wissenschaftlichen Themen.

Ein ganz besonderer Dank gilt Anne und meiner Familie für die Unterstützung vor und während dieser Arbeit.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1. Chemische Reaktionen . . . . .	4
2.1.1. Elementarreaktionen . . . . .	9
2.1.2. Polymerreaktionen . . . . .	9
2.1.3. Reaktionsmechanismen . . . . .	10
2.2. Rußbildung und -abbau . . . . .	11
2.2.1. Gasphase, Rußvorläufer . . . . .	13
2.2.1.1. Bildung des ersten aromatischen Rings . . . . .	13
2.2.1.2. Wachstum der Aromaten . . . . .	17
2.2.1.3. Oxidation der Aromaten . . . . .	18
2.2.2. Rußpartikelphase . . . . .	19
2.2.2.1. Keimbildung . . . . .	19
2.2.2.2. Oberflächenwachstum . . . . .	20
2.2.2.3. Koagulation und Agglomeration . . . . .	22
2.2.2.4. Oxidation . . . . .	23
2.3. Thermodynamik . . . . .	24
2.4. Stoffspezifische Transporteigenschaften . . . . .	26
2.4.1. Dynamische Viskosität . . . . .	26
2.4.2. Diffusion . . . . .	27
2.4.3. Thermodiffusion . . . . .	29
2.4.4. Wärmeleitfähigkeit . . . . .	30
2.5. Erhaltungsgleichungen für eine eindimensionale laminare Vormischflamme	32
2.5.1. Erhaltungsgleichung der Gesamtmasse $m$ . . . . .	33
2.5.2. Erhaltungsgleichungen der einzelnen Speziesmassen $m_i$ . . . . .	33
2.5.3. Energieerhaltung . . . . .	34

2.5.4. Wärme- und Stofftransport . . . . .	35
<b>3. Rußmodelle</b>	<b>36</b>
3.1. Detailliertes Rußmodell . . . . .	37
3.2. Semi-empirisches Modell . . . . .	45
<b>4. Implementierung</b>	<b>50</b>
4.1. Aufbau des Programms . . . . .	50
4.2. Polymerspezies . . . . .	56
4.2.1. Molare Masse der Polymerspezies . . . . .	56
4.2.2. Transporteigenschaften der Polymerspezies . . . . .	58
4.2.2.1. Dynamische Viskosität . . . . .	58
4.2.2.2. Diffusionskoeffizient . . . . .	59
4.2.2.3. Thermodiffusion . . . . .	59
4.2.2.4. Wärmeleitfähigkeit . . . . .	60
4.2.3. Erhaltungsgleichungen der Polymerspezies . . . . .	60
4.3. Randbedingungen . . . . .	62
4.3.1. Kalte Seite . . . . .	62
4.3.2. Heiße Seite . . . . .	64
<b>5. Ergebnisse</b>	<b>65</b>
5.1. Test des Simulationsprogramms . . . . .	65
5.1.1. Berechnung der Gasphase . . . . .	65
5.1.2. Berechnung der Polymere . . . . .	68
5.2. Detailliertes Rußmodell . . . . .	77
5.3. Semi-empirisches Modell . . . . .	88
<b>6. Diskussion</b>	<b>97</b>
6.1. Bewertung experimenteller Ergebnisse . . . . .	97
6.1.1. Versuchsbedingungen und -auswertung . . . . .	97
6.1.2. Rußeigenschaften . . . . .	98
6.1.2.1. Rußdichte . . . . .	98
6.1.2.2. Rußkonzentration, Partikeldurchmesser und Volumenbruch	100
6.2. Simulationsergebnisse . . . . .	101
6.2.1. Detailliertes Rußmodell . . . . .	102
6.2.1.1. Gasphase . . . . .	102
6.2.1.2. Partikelphase . . . . .	102

---

6.2.2. Semi-empirisches Rußmodell . . . . .	106
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>109</b>
<b>8. Ausblick</b>	<b>112</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>
<b>A. Speziesbezeichnungen</b>	<b>128</b>



# Abkürzungsverzeichnis

$A$	präexponentieller Faktor im Arrheniusgesetz	*
$a_{\text{Ruß}}$	Rußoberflächendichte	$\text{m}^2/\text{m}^3$
$b$	Temperaturkoeffizient im Arrheniusgesetz	-
$c$	Konzentration	$\text{mol}/\text{m}^3$
$\bar{C}_p$	molare isobare Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{mol K})$
$c_p$	spezifische isobare Wärmekapazität	$\text{J}/\text{kg K}$
$\bar{C}_V$	molare isochore Wärmekapazität	$\text{J}/\text{mol K}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$D^T$	Thermoeffusionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$d$	Teilchendurchmesser	$\text{m}$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\text{J}/\text{mol}$
$f$	Reibkoeffizient	$\text{kg}/\text{s}$
$f_V$	Rußvolumenbruch	-
$f_{V,\infty}$	maximaler Rußvolumenbruch	-
$\bar{G}$	molare Gibbs-Energie/freie Enthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$\bar{H}$	molare Enthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$h$	spezifische Enthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$j$	Diffusionsfluss	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$
$j^B$	Diffusionsfluss in den Brenner	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$
$j_q$	Wärmefluss	$\text{J}/(\text{m}^2 \text{s})$
$k$	Geschwindigkeitskoeffizient	*
$k_0$	Geschwindigkeitskoeffizient am unteren Drucklimit	*

\*Die Einheit hängt von der Ordnung der jeweiligen Reaktion ab.

$k_{\infty}$	Geschwindigkeitskoeffizient am oberen Drucklimit	*
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
$K_c$	konzentrationsabhängige Gleichgewichtskonstante	*
$K_p$	druckabhängige Gleichgewichtskonstante	*
$M$	molare Masse	kg/mol
$m$	Masse	kg
$\bar{M}$	mittlere molare Masse	kg/mol
$N$	Teilchendichte	$1/\text{m}^3$
$N_A$	Avogadro-Konstante	$6,02214 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$
$p$	Druck	bar
$p_r$	reduzierter Druck	-
$R$	Gaskonstante	$8,3143 \text{ J/(molK)}$
$\bar{S}$	molare Entropie	$\text{J/(molK)}$
$T$	Temperatur	K
$T^*$	reduzierte Temperatur	-
$t$	Zeit	s
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3/\text{s}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$w$	Massenbruch	-
$x$	Molenbruch	-
$z$	Stoßzahl pro Zeit- und Flächeneinheit	$1/(\text{m}^2 \text{ s})$
$Z_{\text{rot}}$	Stoßzahl für die intramolekulare Rotationsrelaxation	-

### Griechische Symbole

$\alpha$	Oberflächenaktivität	-
$\Delta_r$	Änderung in der Reaktion $r$	
$\epsilon$	Tiefe des intermolekularen Potentialtopfes	J
$\eta$	Viskositätskoeffizient	$\text{kg}/(\text{m s})$



$\gamma$	Reaktionswahrscheinlichkeit	-
$\lambda$	Luftzahl	-
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	J/(m K s)
$\mu$	reduzierte Masse	kg
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient	-
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\Omega$	Stoßintegral	-
$\Phi$	Äquivalenzverhältnis	-
$\psi$	Stromfunktion	kg/m <sup>2</sup>
$\psi$	intermolekulares Potential	J
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	intermolekularer Längenparameter	Å

#### Hochgestellte Symbole

E	Edukt
$M$	in der Mischung $M$
P	Produkt
R	auf die Wasserstoff-Rekombination am Brenner bezogen

#### Tiefgestellte Symbole

Br	Brennstoff
$i$	auf Spezies $i$ bezogen
$j$	auf Spezies $j$ bezogen
$L$	auf den Gitterpunkt $L$ bezogen
Ox	Oxidator
$r$	auf Reaktion $r$ bezogen
rück	Rückwärtsreaktion
rot	Rotationsbeitrag

stöch	stöchiometrisch
trans	Translationsbeitrag
vib	Vibrationsbeitrag
vor	Vorwärtsreaktion

# 1. Einleitung

Ruß ist zusammen mit  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}_x$  einer der wesentlichen Schadstoffe in Abgasen und als Produkt der Verbrennung schon lange bekannt. Er entsteht aus nicht vollständig umgesetztem Brennstoff bei fetten Verbrennungsbedingungen. Diese herrschen vor, wenn etwa eine zu hohe Dosierung des Brennstoffes stattfindet oder wenn dieser nicht ausreichend genug mit dem Oxidator, meist Luftsauerstoff, vermischt wird.

In der Industrie wird Ruß jährlich im Millionen-Tonnen-Maßstab hauptsächlich für die Reifen- und Fließbandproduktion produziert, findet aber auch Verwendung als Farbpigment z.B. in Druckerschwärze.

Ruß erzeugt in einer Flamme eine gelbliche Strahlung, die bei der Kerzenflamme sogar den eigentlichen Sinn der Verbrennung darstellt. In industriellen Brennern liefert dieses Leuchten einen wichtigen Beitrag zur Wärmeübertragung und dient so der Effizienzsteigerung.

Allerdings entsteht bei der Verbrennung einer Wachskerze nicht nur die durch Ruß erzeugte Strahlung, sondern es erhöht sich auch die Anzahl der Partikel in der Raumluft. Auch beim Kochen kann sich durch Entstehung von kleinsten Teilchen die Partikelkonzentration im Raum erhöhen, beim Grillen sogar um das 90-fache [1]. Weit wichtiger für die Emission von Partikeln ist allerdings die stationäre und mobile Verbrennung von Biomasse und fossiler Brennstoffe z.B. in Kraftwerken, Automobilen und Flugzeugen [1,2].

Rußpartikel werden beim Einatmen in die Lunge aufgenommen und dringen, abhängig von der Partikelgröße, unterschiedlich tief ein. Je weiter sie eingeatmet werden, um so schwerer können sie von den Reinigungsprozessen der Lunge ausgestoßen oder abgebaut werden [1]. Sehr kleine Partikel können bis in die Alveolen eindringen und werden von Zellen aufgenommen [1]. Dort können sie zur Entstehung von Entzündungen und Lungenkrebs führen [1]. Die schädliche Wirkung der Rußpartikel hängt folglich nicht nur von deren Anzahl, sondern auch von ihrer Größe ab.

Neben der Verursachung gesundheitlicher Schäden hat Ruß auch negativen Einfluss auf die Umwelt. So spielen Rußpartikel in Bodennähe eine Rolle bei der Entstehung von Smog und in der Troposphäre dienen die aus Flugzeugtriebwerken ausgestoßenen Teilchen als Kondensationskeime des in der Luft enthaltenen Wassers. Dies führt zu einer künstlichen

Wolkenbildung [3]. Darüber hinaus verringert eine durch Ruß verursachte Verschmutzung in der Luft und auf Gletscheroberflächen die Reflexion von Sonnenlicht, was zu einer Erwärmung der Atmosphäre führt. Weiterhin können Rußpartikel z.B. in Gasturbinen Materialschäden verursachen.

Wegen solchen Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt hat sich das öffentliche und politische Interesse an Verbrennungsemissionen in den letzten Jahrzehnten verstärkt. Dies führte unter anderem zur Verschärfung der gesetzlichen Regelungen für Schadstoffe in Abgasen. Die Vermeidung von Ruß bei der Verbrennung ist somit einer der Schwerpunkte in der Rußforschung.

Um die Entstehung von Ruß verhindern zu können, ist ein besseres Verständnis der einzelnen Rußbildungsprozesse und ein tieferer Einblick in die Verbrennungsvorgänge erforderlich. Zwar konnte bei der Erforschung der Rußbildung in den vergangenen Jahren sowohl große experimentelle als auch theoretische Fortschritte erzielt werden. Allerdings sind viele Prozesse und Details nach wie vor nicht vollständig verstanden und erfordern weitere Untersuchungen. Durch die Steigerung der verfügbaren Rechenkapazitäten wird dabei die Simulation neben dem Experiment immer wichtiger. Sie ermöglicht die Darstellung von Vorgängen, die experimentell nicht zu beobachten sind, und verursacht häufig geringere Kosten als das Experiment.

Die detaillierte Simulation der komplexen Vorgänge während der Rußbildung in mehrdimensionalen realen Systemen wie Motoren und Gasturbinen ist allerdings wegen des daraus resultierenden Rechenaufwands kaum möglich. Darum ist eine Vereinfachung des zu betrachtenden Systems erforderlich. Dies kann durch unterschiedliche Vorgehensweisen erreicht werden: durch die Vereinfachung des zu simulierenden Systems, was die Beibehaltung der detaillierten Beschreibung der Rußentstehung erlaubt, oder durch eine reduzierte Darstellung der Rußbildungsprozesse, was wiederum die Berechnung komplizierterer Systeme ermöglicht.

In dieser Arbeit werden beide Möglichkeiten behandelt. Ein detailliertes Modell für die Beschreibung der Rußbildung wird für die Simulation einer laminaren Vormischflamme implementiert und angewendet. Diese stellt ein einfaches, als eindimensional angenommenes System dar, bei dem gegenüber der bisherigen Anwendung des Modells (Rußbildung in Stoßrohren) zusätzlich Transportprozesse berücksichtigt werden müssen. Der dadurch mögliche Vergleich des detaillierten Modells mit Flammenexperimenten dient dem besseren Verständnis der Rußbildung und der Weiterentwicklung ihrer reaktionskinetischen Beschreibung.

Außerdem wird ein semi-empirisches Rußmodell verwendet, das mit nur zwei zusätzlichen Gleichungen eine vereinfachte Beschreibung der Rußbildungsprozesse darstellt. Die-

se reduzierte Formulierung erlaubt eine Verwendung des Modells in technischen Systemen, wie Gasturbinen [4] und Dieselmotoren [5]. Im Folgenden wird eine bereits existierende Variante dieses Modells [6, 7] erweitert, um die Rußbildung bei Verwendung von aromatischen Brennstoffen und deren Temperaturabhängigkeit besser beschreiben zu können.

Vor der Anwendung dieser Modelle wird zunächst auf die Grundlagen der Rußbildung und deren Formulierung eingegangen. Danach werden die oben erwähnten Rußmodelle erklärt. Ihre Implementierung wird beschrieben und es werden die mit diesen Modellen berechneten Ergebnisse dargestellt und anschließend diskutiert. Die beiden letzten Kapitel enthalten eine Zusammenfassung und geben einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten.

## 2. Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die für diese Arbeit relevanten Kenntnisse zur Verbrennung und zur Rußbildung. Es erklärt kurz die formale Beschreibung der Verbrennungschemie und anschließend die Vorgänge bei der Rußentstehung. Die hierfür zu berücksichtigende Thermodynamik und die Erhaltungsgleichungen einer eindimensionalen Flamme, sowie die dazugehörigen Transportprozesse werden in entsprechenden Abschnitten beschrieben.

### 2.1. Chemische Reaktionen

Bei der Verbrennung in einer Flamme reagieren Brennstoffe, meist Kohlenwasserstoffe, und Oxidatoren, meist Sauerstoff, miteinander. Sie können dabei in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt sein. Die Luftzahl  $\lambda$  oder der entsprechende Reziprokwert, das Äquivalenzverhältnis  $\Phi$ , geben dabei Auskunft über das Verhältnis des Gemisches im Bezug auf eine stöchiometrische Mischung:

$$\lambda = \frac{1}{\Phi} = \frac{x_{\text{Ox}}/x_{\text{Br}}}{(x_{\text{Ox}}/x_{\text{Br}})_{\text{stöch}}} = \frac{w_{\text{Ox}}/w_{\text{Br}}}{(w_{\text{Ox}}/w_{\text{Br}})_{\text{stöch}}}. \quad (2.1)$$

Hier stehen  $x_{\text{Ox}}$  und  $x_{\text{Br}}$  für die Molenbrüche von Oxidator und Brennstoff,  $w_{\text{Ox}}$  und  $w_{\text{Br}}$  für die entsprechenden Massenbrüche. Stöchiometrisch bedeutet, dass bei diesem Mischungsverhältnis Brennstoff und Oxidator vollständig verbraucht werden und lediglich  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen. Eine Mischung mit  $\lambda < 1$  bzw.  $\Phi > 1$  wird als *fett* bezeichnet, ein Gemisch mit  $\lambda > 1$  bzw.  $\Phi < 1$  als *mager*.

Der jeweilige Molenbruch  $x_i$  kann aus den Konzentrationen der einzelnen Stoffe  $c_i$  und der aus dem idealen Gasgesetz in Gl. 2.2 berechneten Gesamtkonzentration (Gl. 2.3)

$$pV = nRT \quad (2.2)$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \quad (2.3)$$

bestimmt werden mit

$$x_i = \frac{c_i}{c}. \quad (2.4)$$

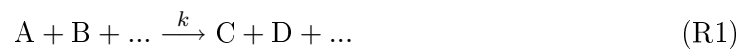
Der Zusammenhang zwischen den Molenbrüchen und den Massenbrüchen lässt sich über die mittlere molare Masse und den molaren Massen der einzelnen Spezies  $M_i$  herstellen:

$$\bar{M} = \sum x_i M_i = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}. \quad (2.5)$$

So lassen sich die Massenbrüche aus der mittleren molaren Masse und den Molenbrüchen bestimmen mit

$$w_i = x_i \frac{M_i}{\bar{M}}. \quad (2.6)$$

Die Reaktionen zwischen den unterschiedlichen Brennstoffen, den Oxidatoren, sowie den entstehenden Zwischenprodukten kann in einer allgemeinen Form als



geschrieben werden. Hierbei stehen die Großbuchstaben für die einzelnen Stoffe und  $k$  symbolisiert den Geschwindigkeitskoeffizient, von dem Abbau und Entstehung der entsprechenden Spezies abhängen.

Die zeitliche Änderung der Konzentration  $c$  eines Stoffes, hier beispielsweise A, lässt sich mit

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A^a c_B^b \dots \quad (2.7)$$

berechnen, wobei die Kleinbuchstaben die Reaktionsordnung der einzelnen Stoffe darstellen.

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen hängt stark und nichtlinear von der Temperatur ab [8]. Viele Reaktionen folgen hierbei dem Arrheniusgesetz

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (2.8)$$

Durch die Auftragung des gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten  $\ln k$  über der inversen Temperatur  $1/T$  können damit der präexponentielle Faktor  $A$  und die Aktivierungsenergie  $E_a$  der Reaktion bestimmt werden [9]. Durch Umformung ergibt sich daraus der in Gl. 2.7 verwendete Geschwindigkeitskoeffizient

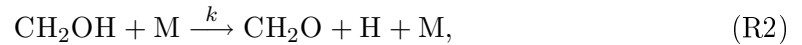
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.9)$$

Für die Beschreibung mancher Reaktionen ist diese Formulierung des Arrheniusgesetz-

zes allerdings nicht ausreichend, da zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors  $A$  berücksichtigt werden muss [8]. Dies wird durch die Multiplikation des Faktors mit der Temperatur  $T$  hoch dem Temperaturkoeffizienten  $b$  erreicht, wodurch sich das erweiterte Arrheniusgesetz ergibt als

$$k = A T^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.10)$$

Neben der Temperatur kann der Geschwindigkeitskoeffizient auch vom Druck abhängen. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion wie bei Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen nicht direkt, sondern über Zwischenschritte abläuft. Bei unimolekularer Dissoziation und trimolekularer Rekombination muss die zusätzlich erforderliche Energie durch einen Stoßpartner  $M$  aufgebracht oder abgeführt werden. Eine solche Reaktion ist beispielsweise die unimolekulare Reaktion



bei der aus einem Hydroxymethylen-Radikal Formaldehyd und ein Wasserstoffatom entstehen.

Bei niedrigem Druck ist die Konzentration der Stoßpartner  $M$  sehr gering, wodurch die Reaktion mit ihnen zum geschwindigkeitslimitierenden Schritt wird. Allgemein ergibt sich für die Änderung der Produktkonzentration  $c^{\text{P}}$  einer unimolekularen Reaktion so

$$\frac{dc^{\text{P}}}{dt} = k_0 c_A c_M, \quad (2.11)$$

mit einer Abhängigkeit vom Geschwindigkeitskoeffizienten am unteren Drucklimit  $k_0$  und den Konzentrationen der Eduktspezies  $A$  und Stoßpartner  $M$ ,  $c_A$  bzw.  $c_M$ .

Im Hochdruckbereich ist die Konzentration der Stoßpartner viel höher und es finden öfter Stöße zwischen den Molekülen statt. In diesem Fall verlieren die Stoßpartner ihren geschwindigkeitslimitierenden Einfluss und die Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit vereinfacht sich zu

$$\frac{dc^{\text{P}}}{dt} = k_{\infty} c_A. \quad (2.12)$$

Gleichung 2.11 und 2.12 stellen eine Vereinfachung dar und beschreiben die Geschwindigkeit der Reaktionen nur in den Grenzfällen für sehr niedrigen oder hohen Druck. Mit der Theorie der unimolekularen Reaktionen lässt sich die Druckabhängigkeit der Reaktionen durch so genannte *fall-off*-Kurven genauer beschreiben. In Abb. 2.1 ist eine solche Kurve dargestellt für die unimolekulare Reaktion eines Hydroxymethylen-Radikals zu



Formaldehyd bei  $T = 2000$  K zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten im oberen und untern Drucklimit. Der dort ebenfalls angegebene Druck wurde mit dem idealen Gasgesetz in Abhängigkeit der Konzentration  $c_M$  berechnet.

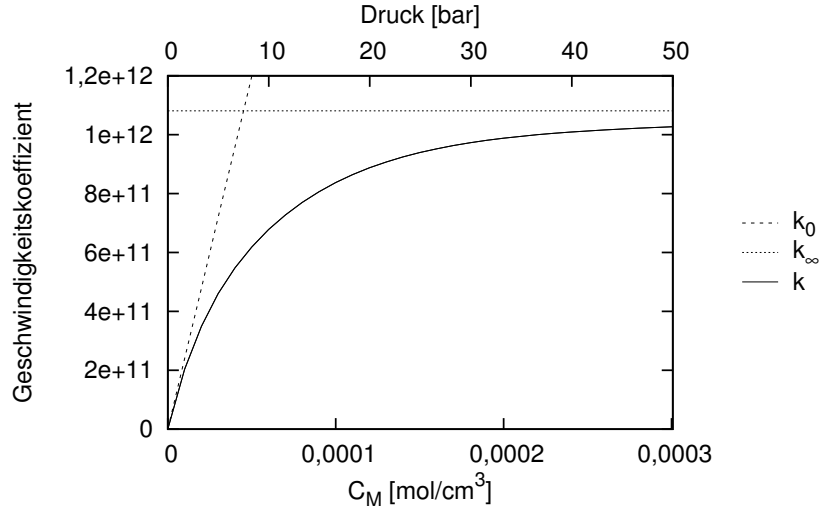


Abb. 2.1: Druckabhängigkeit der *fall-off*-Kurve für die unimolekulare Reaktion eines Hydroxymethylen-Radikals zu Formaldehyd und einem Wasserstoffatom bei  $T = 2000$  K.

Zur Berechnung dieser *fall-off*-Kurven wird hier der  $F_{\text{cent}}$ -Formalismus [10] verwendet, bei dem mit

$$F_{\text{cent}} = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right) \quad (2.13)$$

die mittlere Position des *fall-off*-Bereiches bestimmt wird. Hierfür müssen die Parameter  $a$ ,  $T^{***}$ ,  $T^*$  und  $T^{**}$  bekannt sein, die den Einfluss des Drucks auf die einzelne Reaktion wiedergeben.

Neben diesen vier Parametern werden noch jeweils drei Arrhenius-Parameter für die Berechnung der Geschwindigkeiten im niederen und hohen Drucklimit  $k_0$  und  $k_\infty$  benötigt. Sind diese zehn Parameter bekannt, lässt sich aus

$$\log F = \log F_{\text{cent}} \left( 1 + \left( \frac{\log p_r + c}{n - d(\log p_r + c)} \right)^2 \right)^{-1} \quad (2.14)$$

mit dem reduzierten Druck

$$p_r = \frac{k_0 c_M}{k_\infty} \quad (2.15)$$

und den Vereinfachungen

$$c = -0,4 - 0,67 \log F_{\text{cent}} \quad (2.16)$$

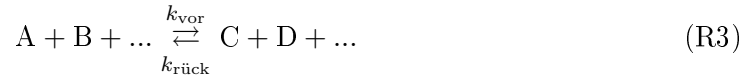
$$n = 0,75 - 1,27 \log F_{\text{cent}} \quad (2.17)$$

$$d = 0,14 \quad (2.18)$$

letztlich der von Druck und Temperatur abhängige Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient  $k$  berechnen mit:

$$k = k_{\infty} \left( \frac{p_r}{1 + p_r} \right) F. \quad (2.19)$$

Für einige Reaktionen ist neben der Entstehung der Produkte mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  wie in der Formulierung R1 eine Reaktion in die Gegenrichtung möglich:



Hierbei stehen  $k_{\text{vor}}$  und  $k_{\text{rück}}$  für die Geschwindigkeitskoeffizienten, mit denen die Reaktionsgeschwindigkeit für die jeweilige Richtung berechnet werden kann. In vielen Fällen fehlen Angaben zur direkten Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{\text{rück}}$  der Rückreaktion. Dieser wird dann aus der Annahme eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Hin- und Rückreaktion bestimmt. Mit dieser Annahme ergibt sich

$$k_{\text{vor}} c_A^a c_B^b \dots = k_{\text{rück}} c_C^c c_D^d \dots \quad (2.20)$$

und es gilt

$$K_c = \frac{c_C^c c_D^d \dots}{c_A^a c_B^b \dots} = \frac{k_{\text{vor}}}{k_{\text{rück}}} \quad (2.21)$$

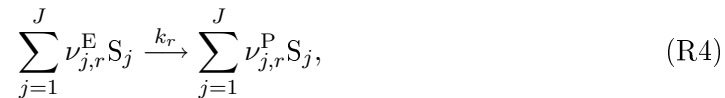
mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_c$ . Dies kann zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Rückreaktionsrate verwendet werden

$$k_{\text{rück}} = \frac{k_{\text{vor}}}{K_c}, \quad (2.22)$$

wenn neben dem Geschwindigkeitskoeffizient der Vorwärtsreaktion  $k_{\text{vor}}$  auch  $K_c$  berechnet werden kann. Der Wert der Gleichgewichtskonstante hängt dabei von der Thermodynamik der jeweiligen Reaktion ab. Seine Bestimmung ist zusammen mit der zugehörigen Herleitung im Abschnitt 2.3 beschrieben.

### 2.1.1. Elementarreaktionen

Eine Elementarreaktion läuft auf molekularer Ebene genau der Reaktionsgleichung entsprechend ab. Die Formulierung von Elementarreaktionen ist vorteilhaft, da sich für diese die Reaktionsordnung aus der Molekularität der Reaktion ergibt. Die so erhaltene Reaktionsordnung ist unabhängig von den Versuchsbedingungen. Für eine Elementarreaktion  $r$  mit der Reaktionsgleichung



bei der für Edukte und Produkte jeweils alle im System enthaltenen Spezies berücksichtigt werden, ergibt sich die Änderung der Konzentration von Spezies  $S_i$  bei Reaktion  $r$  zu

$$\left( \frac{dc_i}{dt} \right)_r = k_r (\nu_{i,r}^P - \nu_{i,r}^E) \prod_{j=1}^J c_j^{\nu_{j,r}^E}, \quad (2.23)$$

wobei  $\nu_{i,r}^E$  und  $\nu_{i,r}^P$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte und Produkte von Spezies  $i$  in Reaktion  $r$  darstellen.

### 2.1.2. Polymerreaktionen

Polymerreaktionen beschreiben nicht wie Elementarreaktionen den Ablauf von genau einer Reaktion, stattdessen werden durch die Formulierung als Polymerreaktion viele Elementarreaktionen, die nach dem Gleichen Schema ablaufen, zusammengefasst. So lässt sich für die Polymere  $P[n]$  die Reaktion mit einer einer Spezies  $X$  formulieren als



Dabei repräsentiert  $n$  die Anzahl der im Polymer  $P[n]$  enthalten Monomere, was als Polymerisierungsgrad bezeichnet wird. Dies erlaubt eine Vereinfachung der eigentlich notwendigen Formulierung von  $n_{max}$  Reaktionsgleichungen für  $P[1], P[2], P[3], \dots, P[n_{max}]$ , wobei  $n_{max}$  sehr groß werden kann.

Durch die Verwendung von Polymerreaktionen kann die eigentlich notwendige große Anzahl der zu berücksichtigenden Spezies und somit auch der Reaktionen reduziert werden. Dies erlaubt eine Simulation von Polymerisationsprozessen mit vertretbarem rechnerischen Aufwand.

Da eine Polymerspezies  $P[n]$  unterschiedlich große Moleküle bzw. Teilchen zusammenfasst, muss sie durch eine Größenverteilung repräsentiert werden, die Auskunft über die Anzahl der Teilchen mit den verschiedenen Größen gibt. In Abb. 2.2 ist eine solche Größenverteilung dargestellt, die aus einer log-normalen Verteilungsfunktion resultiert.

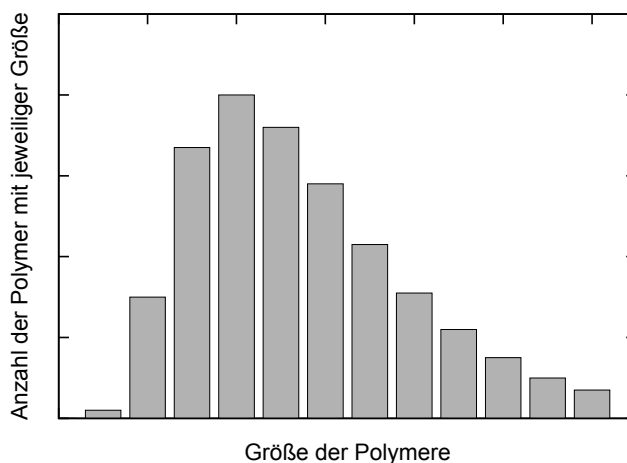


Abb. 2.2: Log-normale Größenverteilung der Polymere über einer allgemeinen Größenachse, die sich z. B. auf die Zahl der Monomere, die Masse oder das Volumen beziehen kann.

Die dabei berücksichtigte Größe kann sich auf die jeweilige Anzahl der im Polymer enthaltenen Monomere beziehen, auf die Polymeroberfläche oder auf dessen Volumen bzw. Masse. So muss für das Zeitgesetz des Polymers  $P[n]$  nicht nur die Änderung einer Konzentration bestimmt werden, wie bei den Gasphasenspezies, sondern es muss die gesamten Größenverteilung berücksichtigt werden.

Diese Berechnung erfordert die Verwendung spezieller mathematischer Methoden, die in Abschnitt 3.1 genauer beschrieben werden. Der daraus resultierende Rechenaufwand liegt höher als bei der Berechnung einer Elementarreaktion, ist jedoch deutlich geringer, als die einzelne Berücksichtigung aller  $n_{max}$  Spezies, die durch das Polymer repräsentiert werden.

### 2.1.3. Reaktionsmechanismen

Ein Reaktionsmechanismus besteht aus einer Vielzahl von Reaktionen, durch die ein komplizierter chemischer Prozess, wie etwa die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, repräsentiert wird. Die Beschreibung der Abläufe mit allen möglichen Elementarreaktionen führt zu einem vollständigen Mechanismus, der für alle Temperaturen und Zusammensetzungen

zungen gilt [8]. Aus dieser detaillierte Darstellung resultiert eine große Anzahl an Spezies und Reaktionen. Allein für die Verbrennung von Wasserstoff ergeben sich bereits ungefähr 40 Elementarreaktionen. Bei größeren Kohlenwasserstoffen kann der Mechanismus ohne Weiteres tausende Reaktionen mit hunderten verschiedenen Spezies enthalten.

Die zeitliche Konzentrationsänderung aller Spezies im Mechanismus lässt sich mit Gl. 2.23 berechnen. Dafür werden die aus einzelnen Reaktionen resultierenden Änderungen aufsummiert, wodurch sich die gesamte Änderung der Spezieskonzentration  $c_i$  ergibt als

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{r=1}^R k_r (\nu_{i,r}^P - \nu_{i,r}^E) \prod_{j=1}^J c_j^{\nu_{j,r}^E}. \quad (2.24)$$

## 2.2. Rußbildung und -abbau

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (KWS) kann das Abgas bei schlechten Bedingungen als unerwünschtes Verbrennungsprodukt neben verschiedenen KWS und  $\text{NO}_x$  auch Ruß enthalten. Ruß ist ein schwarzer, manchmal brauner, spröder Stoff, der aus einzelnen Partikeln besteht. Diese Partikel haben einen Durchmesser von wenigen Nanometern bis zu einigen hundert Nanometern [11] und eine Dichte, die meist zwischen ca.  $1,8 \text{ g/cm}^3$  [12, 13] und  $2,0 \text{ g/cm}^3$  [14, 15] angenommen wird. Sie besitzen eine fraktale, kettenartige Struktur, die sich aus einzelnen kleineren kugelförmigen Partikeln zusammensetzt. In Abb. 2.3 ist eine Aufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eines solchen Rußagglomerats [3] dargestellt, das bei der Verbrennung in der Brennkammer einer Fluggasturbine entstand. Die kleineren sphärischen Partikel werden bezogen auf die Reihenfolge bei der Entstehung als primäre Partikel, die größeren Agglomerate als sekundäre Partikel bezeichnet.

Die Größe und der Aufbau der primären und sekundären Partikel hängt von den Umgebungsbedingungen bei der Entstehung ab [16]. Abbildung 2.4 zeigt eine hoch aufgelöste TEM-Photographie von primären Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 20 nm, die bei der Pyrolyse von Ethanol entstanden sind. Gut zu erkennen ist dabei die innere Struktur der primären Partikel mit einer äußeren Hülle und einem inneren Kern.

Ähnlich große Primärpartikel wurden auch bei Ruß aus Dieselmotoren [17] und bei der Verbrennung von Kerosin in einer Gasturbinenbrennkammer nachgewiesen [3]. Der Durchmesser des Kerns wurde für Dieselfuß mit ca. 10 nm bestimmt. Er besteht im Inneren wiederum aus einigen kleinen Teilchen, die zusammen einen Durchmesser von 3 bis 4 nm besitzen. Jedes einzelne Teilchen hat einen Durchmesser von ca. 1 nm, was einigen dutzend Kohlenstoffatomen entspricht [17]. Diese kleinen Teilchen werden von

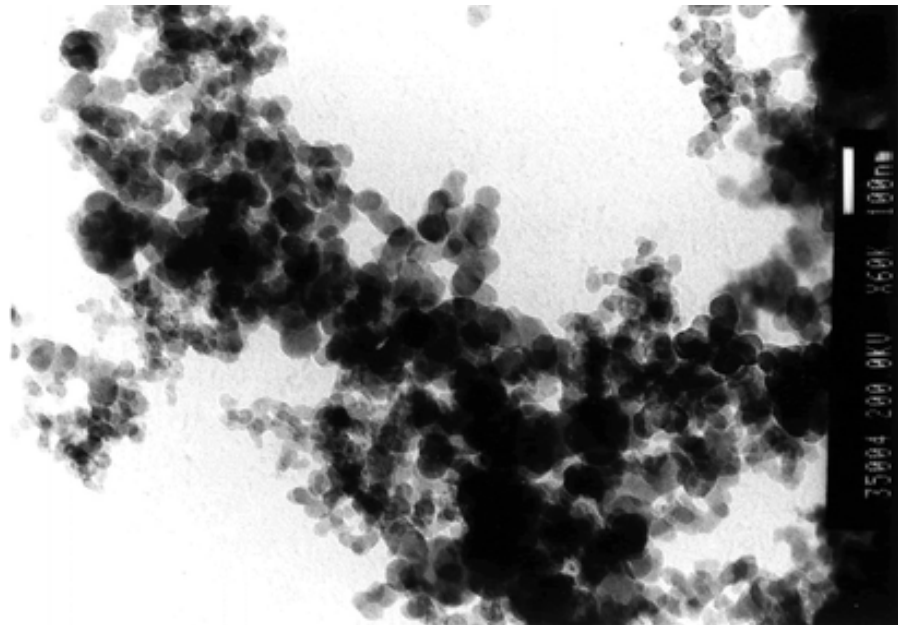


Abb. 2.3: TEM-Photographie eines Rußpartikels aus einer Gasturbinenbrennkammer [3].

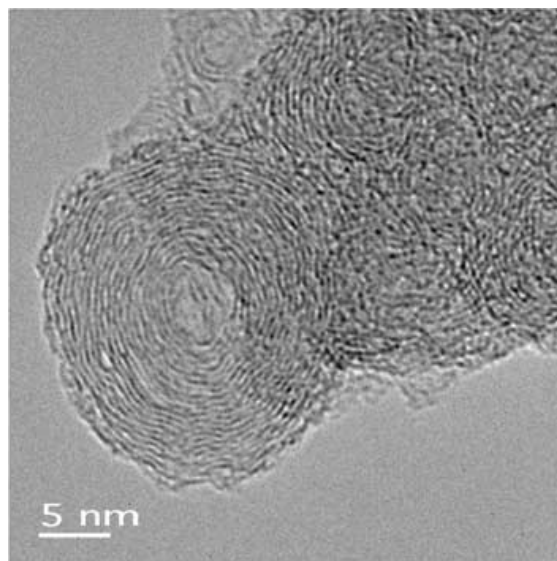


Abb. 2.4: Hoch aufgelöste TEM-Photographie eines Rußpartikels bei der Pyrolyse von Ethanol ( $T = 1650^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{V} = 100 \text{ sccm}$ , [16] Abb. 3).

mehreren Kohlenstofflagen mit ungeordneter, turbostratischer Struktur bedeckt.

Die äußere Hülle der primären Partikel besteht aus Mikrokristalliten, die sich aus periodisch angeordneten Kohlenstoffplättchen zusammensetzen. Diese graphitischen Strukturen sind senkrecht zum Radius der primären Partikel angeordnet und ungefähr 1 nm dick und 3,5 nm lang [17]. Die meisten dieser Kristallite sind planar, allerdings besitzen einzelne auch eine gebogene Struktur. Dies deutet darauf hin, dass die Kristallite nicht nur aus Sechsringen bestehen, sondern dass auch fünf- und siebengliedrige Ringe enthalten sind [17].

Die Entstehung der Rußpartikel ist ein komplizierter chemischer und physikalischer Vorgang, der in zwei unterschiedlichen Phasen, der Gasphase und der Partikelphase, stattfindet. In diesen laufen jeweils typische Prozesse ab, die für die Bildung von Rußpartikeln verantwortlich sind. Die beiden folgenden Abschnitte beschreiben diese Abläufe, wobei aufgrund der Vielzahl und der Komplexität der einzelnen Schritte nur ein unvollständiger Überblick gegeben werden kann.

### 2.2.1. Gasphase, Rußvorläufer

#### 2.2.1.1. Bildung des ersten aromatischen Rings

Bei der Verbrennung wird der Brennstoff zunächst aufgespalten und es entstehen verschiedene kleine Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen bzw. Ethin ( $C_2H_2$ ) oder Propargyl ( $C_3H_3$ ) [18]. Dieser Vorgang ist stark vom Brennstoff und der Temperatur abhängig und beeinflusst somit die resultierende Menge und Zusammensetzung von kleinen KWS. Bei aromatischen Brennstoffen entstehen beispielsweise wegen der Stabilität des aromatischen Ringes häufig weniger dieser kleinen KWS, da für das Aufbrechen des Ringes große Energien erforderlich sind.

Ausgehend von den so erzeugten kleinen KWS und eventuell aus dem Brennstoff verbliebenen Fragmenten, entstehen durch Reaktionen dieser Spezies miteinander größere Moleküle, wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die über eine Vielzahl von Reaktionspfaden letztlich zu Rußpartikeln anwachsen.

Der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt für die Entstehung von Ruß bei der Verbrennung aliphatischer Brennstoffe ist die Bildung des ersten aromatischen Rings [18,19]. Für diesen Ringschluss wurden verschiedene Reaktionspfade vorgeschlagen [20], wovon hier nur die wichtigsten beschrieben werden.

Eine Möglichkeit ist beispielsweise die Bildung von Benzol oder Phenyl aus geradzahlig Kohlenwasserstoffen wie  $n-C_4H_3$  oder  $n-C_4H_5$  durch die Reaktion mit Acetylen [18]:



Das hierbei reagierende  $n\text{-C}_4\text{H}_5$  kann aus Acetylen über den Reaktionsweg



gebildet werden [19,21].

Eine weitere Möglichkeit der Entstehung eines aromatischen Ringes ist die Rekombination zweier Propargyl-Radikale miteinander [22,23]:



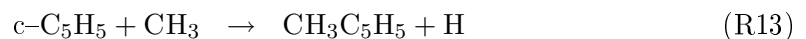
oder



Dies ist laut Miller et al. [19] der dominierende Pfad für die Entstehung von Benzol, da  $n\text{-C}_4\text{H}_3$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_5$  relativ schnell zu den stabileren iso-Formen reagieren können [19,22]. Propargyl hingegen ist ein so genanntes Resonanz-stabilisiertes freies Radikal (RSFR) und als solches stabiler als gewöhnliche Radikale [19]. Wie ab-initio-Rechnungen [24] gezeigt haben, existieren für die Rekombination von Propargyl-Radikalen verschiedene Reaktionspfade mit einer Vielzahl von Zwischenprodukten. Neben Benzol und Phenyl entstehen so auch die Produkte Fulven ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$ ) und 2-Ethynyl-1,3-Butadien in unterschiedlichen Verhältnissen, die stark von der Temperatur und dem Druck abhängen [24]. Darüber hinaus kann Fulven auch durch die Reaktion von Propargyl mit Allyl ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) entstehen [19] :



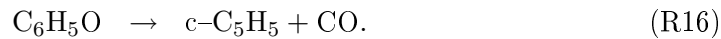
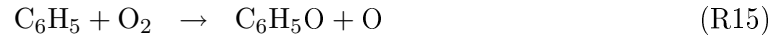
Melius et al. [25] und Moskaleva et al. [26] haben darüber hinaus die Entstehung von Fulven aus Cyclopentadienyl ( $c\text{-C}_5\text{H}_5$ ), einem weiteren RSFR, untersucht. Die Reaktion läuft hierbei über das Zwischenprodukt Methylcyclopentadien ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5$ ) ab:





Das bei den Reaktionen R12 und R14 entstandene Fulven kann wiederum durch eine H-Atom unterstützte Isomerisation relativ leicht zu Benzol umgewandelt werden [19].

Laut Marinov et al. [27] entsteht Cyclopentadienyl, wie es in Reaktion R14 verbraucht wird, in den meisten Flammen als Nebenprodukt bei der Oxidation über Phenoxy ( $C_6H_5O$ ):



So könnte Sauerstoff zu Bildung von PAK beitragen, statt sie zu verhindern [27]. Eine weitere Möglichkeit für die Bildung von Cyclopentadien ist die Reaktion von Propargyl mit Acetylen [18, 28]:



Der Beitrag dieser Reaktion zur Entstehung eines aromatischen Ringes ist allerdings fraglich. Laut Miller et al. [19] dominiert bei Flammenbedingungen die Rückreaktion und dient so als Quelle für Propargyl. Frenklach [18] hingegen betrachtet die Bildung von Cyclopentadienyl durch Reaktion R17 als wichtigen Beitrag für die Entstehung des ersten aromatischen Ringes. Diese läuft nach seinen Berechnungen bis zu tausendmal schneller ab, als die Bildung von Benzol aus der Rekombination von Propargyl [18].

Die wichtigsten Spezies bei der Bildung des ersten aromatischen Rings scheinen somit  $C_4H_3$ ,  $C_4H_5$  und  $C_3H_3$  zu sein [20], wobei die einzelnen Beiträge der verschiedenen Reaktionspfade jedoch nicht eindeutig geklärt sind. Besonders zur  $C_3H_3$ -Rekombination und der daraus resultierenden Bildung von Benzol existieren unterschiedliche Meinungen. So wird Reaktion R10 einerseits als wesentlich für die Benzolbildung bezeichnet [19], während dies von anderen [18] angezweifelt wird, die eine Entstehung von Benzol aus den Reaktionen R6 und R7 als Hauptbeitrag betrachten. Letztlich hängen die Beiträge der einzelnen Reaktionspfade jedoch höchstwahrscheinlich stark von den vorherrschenden Reaktionsbedingungen, besonders der Temperatur und dem Druck, ab [20].

Neben der Bildung eines einzelnen aromatischen Ringes bei der Reaktion kleinerer Gasphasenspezies miteinander, können auch Spezies mit mehreren aromatischen Ringen entstehen. In Abb. 2.5 sind solche Reaktionen dargestellt.

Neben der Bildung von Naphthalen ( $C_{10}H_8$ ) durch die Reaktion von Benzyl ( $C_6H_5CH_2$ ) mit Propargyl [19] (Reaktion *b* in Abb. 2.5) spielt hierbei das stabile Radikal Cyclopentadienyl und dessen Kombination zu Naphthalen wie in Reaktion *c*, Abb. 2.5 eine wichtige Rolle [19]. In Benzolflammen stellt diese Reaktion den mit Abstand wichtigsten Pfad für die Bildung von Naphthalen dar [20].

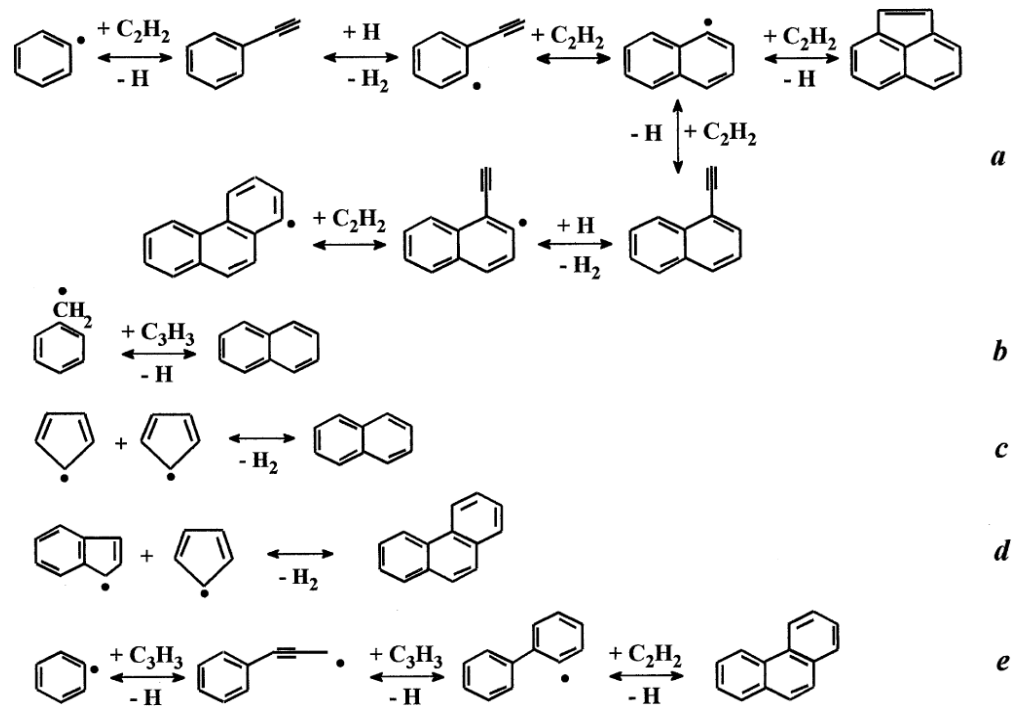


Abb. 2.5: Übersicht über verschiedene Reaktionspfade zur Bildung verschiedener polyaromatischer Kohlenwasserstoffe [29].

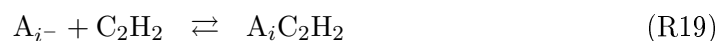
### 2.2.1.2. Wachstum der Aromaten

Nach der Bildung der ersten aromatischen Verbindungen im System wachsen diese weiter, wodurch sich die Zahl der aromatischen Ringe dieser Spezies erhöht. Es entstehen über verschiedene Reaktionspfade polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die als Rußvorläufer betrachtet werden.

Mit der hier verwendeten Nomenklatur werden diese als  $A_i$  bezeichnet und  $A_{i-}$  steht für das zugehörige Radikal. Dabei gibt  $i$  die Anzahl der im jeweiligen PAK enthaltenen peri-kondensierten Aromaten an. In dieser abkürzenden Schreibweise wird folglich Benzol als  $A_1$ , Phenyl als  $A_{1-}$  und Naphthalen als  $A_2$  bezeichnet.

Einer der wichtigsten Reaktionspfade zur Bildung von PAK ist der sogenannte HACA-Mechanismus (*hydrogene abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-addition*), der von Bockhorn et al. [30] für das Wachstum von Phenyl vorgeschlagen wurde und der bei Frenklach et al. [31] das Wachstum bis zu Benzo[ghi]perylen (C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>) beschreibt. Dieser Mechanismus besteht aus zwei sich wiederholenden Schritten [18], die in Reaktion *a*, Abb. 2.5 gut zu erkennen sind: Zuerst die H<sub>2</sub>-Bildung durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom reagierenden Kohlenwasserstoff durch die Reaktion mit einem Wasserstoffatom aus der Gasphase, wodurch das KWS-Molekül für weiteres Wachstum zum Radikal wird, und anschließend die Addition von gasförmigem Acetylen an der Radikalstelle.

Die Reversibilität stellt dabei eines der Hauptmerkmale des ersten Schrittes dar und auch der zweite Schritt läuft aufgrund von Entropieverlusten häufig in die Gegenrichtung ab oder ist hoch reversibel [18]. Diese Verknüpfung zwischen dem thermodynamischen Widerstand, der Reversibilität und der kinetischen Triebkraft ist eine der bestimmenden Eigenschaften des HACA-Modells [18]. Das Wachstum eines PAK um einen weiteren aromatischen Ring folgt mit dem HACA-Mechanismus somit dem Reaktionspfad



Diese Schritte sind in Reaktion *a*, Abb. 2.5 gut zu erkennen, bei der das Wachstum von Benzol ( $A_1$ ) zu Phenanthren ( $A_3$ ) skizziert ist.

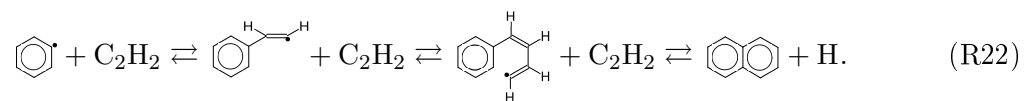
Neben Acetylen spielen beim Wachstum der aromatischen Ringe auch andere Spezies eine wichtige Rolle. Für die Pyrolyse von 1,3-Butadien konnten z.B. Vinyl und Vinylacetylen als dominierende Wachstumsspezies für Aromaten mit zwei Ringen identifiziert werden. Als Wachstumsspezies dienen diese allerdings nur bei kurzen Reaktionszeiten während der Zündphase. Später spielt hier Acetylen wieder die wichtigste Rolle [32].

Ein ähnliches Ergebnis wurde für die Pyrolyse von Benzol beobachtet. Hier wird der Brennstoff nicht, wie bei der Pyrolyse von 1,3-Butadien, umgehend abgebaut, sondern es bildet sich Biphenyl:



Auch hier findet das weitere Wachstum über Phenanthren zu Pyren, über die Reaktion mit Acetylen statt [32]. Frenklach et al. [32] kamen letztlich zu dem Ergebnis, dass bei der Rußbildung in der Pyrolyse der HACA-Mechanismus vorherrscht und die Struktur des Brennstoffes den Prozess nur am Anfang beeinflusst.

Neben dem HACA-Mechanismus wurde das Wachstum durch eine zweistufige Acetylenanlagerung an den aromatischen Ring vorgeschlagen [33], deren Ablauf in Reaktion R22 dargestellt ist



Dieser Reaktionspfad ist nach Frenklach et. al [34] allerdings langsamer, als der von ihnen vorgeschlagene Mechanismus, da die Zwischenprodukte der Acetylenanlagerung instabiler sind, als das Phenylacetylen, das beim HACA-Mechanismus entsteht. Laut Richter et al. [20] ist Phenylacetylen aber lediglich unter niederen Drücken und hohen Temperaturen stabiler als  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_2$ . Die von Bittner und Howard [33] vorgeschlagene Route könnte so eine wichtige Rolle bei hohen Drücken und niederen Temperaturen spielen. Eine zusätzliche Stabilisierung wird hierbei eventuell durch eine zunehmende Molekülgröße erreicht [20].

Wie bei der Bildung des ersten aromatischen Ringes werden auch für das Wachstum Reaktionspfade unter Beteiligung von RSFR wie Propargyl und Cyclopentadienyl vorgeschlagen [25, 35] (s. Reaktion d und e, Abb. 2.5), deren Beitrag in verschiedenen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte [20].

Weitere Möglichkeiten für Reaktionspfade zur Vergrößerung der Anzahl aromatischer Ringe berücksichtigen als Wachstumsspezies Benzol und Phenyl oder schlagen eine Bildung von PAK aus ionischen Spezies oder langkettigen Polyinen vor [20].

### 2.2.1.3. Oxidation der Aromaten

Die Oxidation durch  $\text{O}_2$  und  $\text{OH}$  stellt einen, dem zuvor beschriebenen Wachstum entgegenwirkenden Prozess dar, indem sie durch Reaktionen mit den PAK deren Masse reduziert. Dabei ist ihr Einfluss auf die resultierende Partikelmasse beim Abbau der kleineren Aromaten in der Gasphase größer als bei der heterogenen Reaktion mit der Partikelo-

berfläche größerer Teilchen [36]. Somit zeigt sich der größte Abbaueffekt der Oxidation zu Beginn des Wachstums durch die Oxidation der Rußvorläufer, wie Phenyl [18].

Der genaue Beitrag von  $O_2$  und OH ist unklar. Simulationen von laminaren Vormischflammen zeigen einen starken Einfluss von  $O_2$  auf die Oxidation der Aromaten, während hier OH unwichtig scheint [18].

Als Schlüsselstelle für das Wachstum oder die Oxidation des Kohlenstoffs konnte bei einer Acetylenflamme durch numerische Simulationen die Oxidation von  $C_2H_3$  ermittelt werden [37]. So kann unter pyrolytischen Bedingungen und bei hohen Temperaturen die Zugabe von geringen Mengen an Sauerstoff neben dem Abbau von Aromaten und Ruß auch den gegenteiligen Effekt bewirken. Frenklach erklärt dies durch den Aufbau des Radikalpools, besonders des H-Atoms. Es könnten jedoch auch andere Prozesse, wie die oben erwähnte Bildung von Cyclopentadien, dafür verantwortlich sein [27].

## 2.2.2. Rußpartikelphase

### 2.2.2.1. Keimbildung

Die aus dem Anwachsen der PAK resultierende Zunahme der Molekülmasse führt zu einem Übergang von der Gasphase zur festen Phase, der Partikelphase, und damit zur Bildung von Partikelkeimen. Diese Keimbildung wird von Frenklach [18] als der wahrscheinlich am schlechtesten verstandene Teil der Rußbildung bezeichnet. Die Massen, bei denen sie stattfindet, liegen zwischen 300 und 5000 a.m.u. [38,39], da die Moleküle dann groß genug sind, um durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten zu werden.

In leicht rußenden Methan/Sauerstoffflammen konnten D'Anna et al. [39] „transparente“ Partikel als Vorläufer von Rußpartikeln identifizieren, da ihre Konzentration während der Keimbildung abnimmt. Diese Partikel haben eine Größe von 3–4 nm und zeigen keine Adsorption oder Fluoreszenz im sichtbaren Bereich. Sie sind schwerer als PAK und ihre Konzentration ist mit der der Rußpartikel vergleichbar. Die Entstehung dieser Teilchen konnte auf die schnelle Polymerisation von Aromaten mit wenigen, nicht mehr als 2–3 kondensierten Ringen zu Beginn der Verbrennung zurückgeführt werden [39]. Durch innere Umordnung dieser Teilchen steigt die Zahl der kondensierten aromatischen Ringe und es entsteht eine kompaktere dreidimensionale Struktur, die letztlich zur Bildung der Rußkeime führt [39].

Hinweise auf eine reaktive Dimerisation von PAK und ihren Radikalen für Teilchen mit einer Masse  $>400$  amu wurden auch von Pfefferle et al. [40] gefunden. Das dabei resultierende C/H-Verhältnis der Dimere könnte eine Erklärung für das geringe C/H-Verhältnis von jungen Rußpartikeln sein.

Einen weiteren möglichen Reaktionspfad für die Entstehung der Rußkeime bildet die Polymerisation von Polyinen [41]. Ein Argument für diesen Pfad ist die größere Stabilität der Polyine bei hohen Temperaturen gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen [41]. Außerdem lassen sich mit diesem Modell die Unterschiede zwischen „jungen“ und „gealterten“ (*matured*) Rußpartikeln erklären.

### 2.2.2.2. Oberflächenwachstum

Der Beitrag der Keimbildung zur Gesamtmasse der Rußpartikel ist gering. Ein weitaus größerer Teil der Partikelmasse entsteht durch das Wachstum der bereits gebildeten Rußkeime [11]. Die meisten Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Vorgänge sind unbekannt und werden darum aus Analogien zu der Gasphase abgeschätzt [36]. Der Hypothese der chemischen Ähnlichkeit folgend [18], sind die Reaktionspfade des Wachstums an der Partikeloberfläche vergleichbar mit dem in Abschnitt 2.2.1.2 beschriebenen Wachstum der PAK. Es handelt sich hier allerdings um einen heterogenen Prozess, der zusätzlich durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an der Oberfläche beeinflusst wird [8].

Experimentell wurde eine abnehmende Oberflächenwachstumsrate während des Wachstums der Partikel beobachtet, was als *Rußoberflächenalterung* bezeichnet wird [18]. Dies führt, wie in Abb. 2.6 dargestellt, zu einem asymptotischen Anstieg der Rußmasse und somit auch des Rußvolumenbruchs  $f_V$ , dem Anteil des Rußvolumens am Gesamtvolumen.

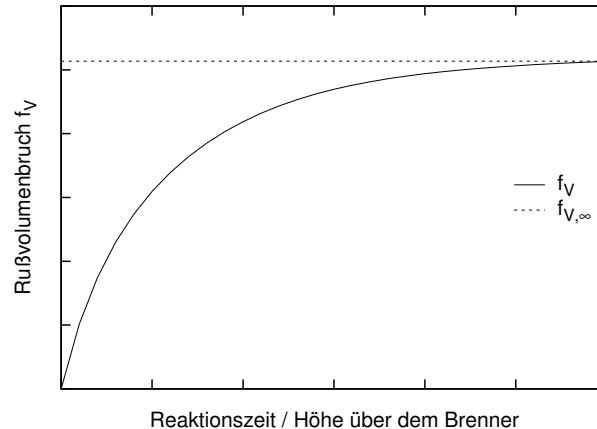


Abb. 2.6: Asymptotischer Anstieg des Rußvolumenbruchs mit der Reaktionszeit bzw. der Höhe über dem Brenner.

Aufgrund fehlender detaillierter Kenntnisse des Oberflächenwachstums und der Alterung der Partikel wurde von Haynes und Wagner [11] eine phänomenologische Beschreibung für dieses Verhalten vorgeschlagen

$$\frac{df_V}{dt} = k(f_{V,\infty} - f_V), \quad (2.25)$$

die den Verlauf des Rußvolumenbruchs mit der Zeit beschreibt. Dabei steht  $k$  für den mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten des Oberflächenwachstums und  $f_{V,\infty}$  für den maximalen Rußvolumenbruch am Ende der Rußbildung. Beide Werte besitzen keine kinetische Deutung [42] und müssen für die jeweiligen Bedingungen aus experimentellen Werten bestimmt werden.

Einen anderen Ansatz schlagen Harris und Weiner [43] vor. Sie haben Acetylen als Wachstumsspezies identifiziert und gehen davon aus, dass die Rußoberflächendichte  $a_{\text{Ruß}}$  [ $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ] das Oberflächenwachstum beeinflusst. So ergibt sich für den Rußvolumenbruch

$$\frac{df_V}{dt} = k_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_2} a_{\text{Ruß}}, \quad (2.26)$$

mit der Geschwindigkeitskonstante für den Beitrag von Acetylen am Oberflächenwachstum  $k_{\text{C}_2\text{H}_2}$  und dem Partialdruck von Acetylen  $p_{\text{C}_2\text{H}_2}$ . Dabei muss  $k_{\text{C}_2\text{H}_2}$  mit der Zeit abklingen, da sich  $f_V$  dem asymptotischen Limit nähert und sich  $p_{\text{C}_2\text{H}_2}$  und  $a_{\text{Ruß}}$  in den Regionen des finalen Oberflächenwachstums im Experiment kaum ändern [43]. Die konstante Oberflächendichte ergibt sich hier aus dem Zusammenspiel des Oberflächenwachstums mit der Koagulation [43].

Laut Dasch [42] lässt sich der Abfall der Oberflächenreaktivität formulieren als

$$k_{\text{C}_2\text{H}_2} = k_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 e^{-\alpha t}, \quad (2.27)$$

mit der Abnahmerate der Oberflächenaktivität  $\alpha$ . Eingesetzt in Gl. 2.26 ergibt sich

$$\frac{df_V}{dt} = k_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 e^{-\alpha t} p_{\text{C}_2\text{H}_2} a_{\text{Ruß}}. \quad (2.28)$$

Dies lässt sich mit der Annahme von konstantem  $p_{\text{C}_2\text{H}_2}$  und  $a_{\text{Ruß}}$  integrieren, woraus

$$f_V = f_V^0 + \alpha^{-1} k_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 p_{\text{C}_2\text{H}_2} a_{\text{Ruß}} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (2.29)$$

folgt. Durch Kombination von Gl. 2.28 und 2.29 lässt sich ein Zusammenhang zur Formulierung von Haynes und Wagner [11] herstellen:

$$\frac{df_V}{dt} = \alpha [(f_V^0 + k_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 p_{\text{C}_2\text{H}_2} a_{\text{Ruß}}/\alpha) - f_V]. \quad (2.30)$$

So können  $k$  und  $f_{V,\infty}$  aus Gl. 2.25 gedeutet werden als  $k = \alpha$ , die Abnahmerate der

Oberflächenreaktivität und  $f_{V,\infty} = f_V^0 + k_{C_2H_2}^0 p_{C_2H_2} a_{Ru\beta} / \alpha$  für den maximalen Rußvolumenbruch.

Eine Erklärung für die Abnahme der Oberflächenaktivität könnte die Migration an der Oberfläche sein [18], die einen Mechanismus beschreibt, bei dem fünf-atomige Ringstrukturen an der Oberfläche der Partikel „wandern“ und durch Bildung neuer aromatischer Ringe zum Wachstum der Partikel beitragen. An bestimmten Positionen kann es dabei zu Fehlstellen kommen, die ein weiteres Wachstum verhindern, wodurch die Reaktivität der Oberfläche vermindert wird [18].

### 2.2.2.3. Koagulation und Agglomeration

Als Koagulation wird das Zusammenhaften und Verschmelzen zweier Rußpartikel bezeichnet. Dadurch verringert sich die Zahl der Partikel und die Teilchenmasse bzw. der Teilchendurchmesser wird größer [11]. Während der Koagulation haben die Teilchen eine geringe Größe und durch rasches Oberflächenwachstum bildet sich um die aneinander haftenden Partikel eine äußere Schale. In Abb. 2.4 sind die kleinen Partikel im Kern und die umschließenden Schichten gut zu erkennen. Theoretisch kann die Koagulation und somit die Abnahme der Partikelzahl mit der *Smoluchowski-Gleichung*

$$\frac{dN}{dt} = -k(d)N^2 \quad (2.31)$$

beschrieben werden [11, 44]. Dabei hängt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  vom Durchmesser der koagulierenden Partikel  $d$  ab. Für die Verwendung von Gl. 2.31 werden häufig die folgenden Annahmen angewendet: der Durchmesser der Partikel muss klein sein im Vergleich zur mittleren freien Weglänge im Gas, die zwei Partikel koagulieren bei jedem Stoß, die Teilchen sind kugelförmig [8].

Bei der Agglomeration haften ebenfalls Partikel aneinander, allerdings bilden sich dabei kettenartige Strukturen. Sie ist in Flammen später zu beobachten, wenn die Rußpartikel schon älter sind [18]. Es wird häufig angenommen, dass die Bildung der kettenartigen Strukturen nach der Entstehung von kugelförmigen Partikeln stattfindet. Numerische Simulationen [18, 45] haben aber gezeigt, dass die Prozesse der Koagulation und der Agglomeration nicht nacheinander ablaufen, sondern dass die Agglomeration schon mit der Keimbildung beeinflusst wird.

Wie der Übergang von sphärischem zu koagulativem Wachstum abläuft wird bislang allerdings noch unzureichend verstanden [18] und es existieren verschiedene Theorien, um diesen Vorgang zu erklären. Laut Prado et al. [46] entstehen die Partikel aus flüssigen Tröpfchen, die bei geringen Durchmessern verschmelzen, aber mit zunehmender Parti-



kelgröße nicht mehr die Zeit haben, sich vollständig zu verbinden. Bei einem weiteren Ansatz wird die runde Form der primären Partikel auf das simultane Stattfinden von Koagulation und Oberflächenwachstum zurückgeführt [11]. Der Übergang zur Bildung von kettenförmigen Strukturen wird hierbei durch den Stillstand des Oberflächenwachstums begründet [18]. Die Form der resultierenden Partikel hängt folglich von zwei Faktoren ab: der Geschwindigkeit des Oberflächenwachstums (können die koagulierten Partikel schnell genug mit einer äußeren Schale bedeckt werden) und der Größe der koagulierenden Partikel. Sind diese zu groß kann durch Oberflächenwachstum nicht schnell genug eine Hülle um die Partikel gebildet werden.

#### 2.2.2.4. Oxidation

Die Oxidation der Rußpartikel führt zu einer Reduktion der Partikelmasse, weshalb die nach der Verbrennung verbleibende Menge an Ruß zumeist deutlich geringer ist als die insgesamt gebildete Rußmenge [11]. Oxidation ist wie das Wachstum ein heterogener Prozess, bei dem an der Oberfläche Reaktionen zwischen dem festen Kohlenstoff der Partikel und dem Oxidator stattfinden, wodurch CO und CO<sub>2</sub> entstehen [47]. Spezies, die als Oxidator in Frage kommen sind O<sub>2</sub>, O, OH, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub> [47], wobei sich die einzelnen Beiträge stark unterscheiden.

Als die wichtigsten Spezies wurden OH und O<sub>2</sub> identifiziert. Ein entscheidender Beitrag zur Oxidation durch OH konnte sowohl bei Stoßrohrexperimenten [48] wie auch bei vorgemischten Flammen [49–51] und Diffusionsflammen [52] nachgewiesen werden. Eine Übersicht der Argumente für die Wichtigkeit von OH bei der Oxidation von Ruß geben Lucht et al. [53].

In mageren Flammen und bei niedrigeren Temperaturen kann O<sub>2</sub> als die wichtigste oxidierende Spezies angenommen werden, da hier die OH-Konzentration niedrig ist [11]. Bei der Untersuchung der Oxidation in Vormischflammen hat sich gezeigt, dass Sauerstoff bei mageren Bedingungen durch Verbrennung im Inneren der Rußaggregate zu deren Aufbrechen beiträgt [50]. In fetten Flammen, bei denen die Konzentration von O<sub>2</sub> gering ist, findet dieses Aufbrechen nicht statt. Hier wird die Oberfläche durch das reaktivere OH oxidiert [50].

Der Mechanismus der Rußoxidation durch OH ist allerdings kaum verstanden [18]. Darum wird als Vereinfachung oft folgendes Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von CO verwendet [8]:

$$\frac{dc_{\text{CO}}}{dt} = \gamma_i z_i a_{\text{Ruß}}, \quad (2.32)$$

wobei  $\gamma_i$  die Reaktionswahrscheinlichkeit beim Stoß eines Moleküls  $i$  auf die Oberfläche

des Partikels,  $z_i$  die Stoßzahl des Moleküls  $i$  pro Zeit- und Flächeneinheit und  $a_{\text{Ruß}}$  die Rußoberflächendichte darstellt. Darüber hinaus haben Nagle und Strickland-Constable ein semi-empirisches Modell für die Oxidation von Ruß vorgeschlagen, das die Oxidationsrate unter verschiedenen Bedingungen wiedergibt [54].

Neben der Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Oxidatoren wird die Oxidationsrate stark von der Nanostruktur, dem Aufbau der primären Partikel, beeinflusst [55]. So werden die aus Benzol oder Ethanol erzeugten Partikel ungefähr fünfmal schneller oxidiert als die aus Acetylen erzeugten [55].

Die geringere Größe der Graphensegmente bei Benzol führt dazu, dass eine größere Anzahl von reaktiveren C-Atomen an den Kanten der Segmente vorhanden sind und diese so schneller oxidieren. Die höhere Oxidationsrate des aus Ethanol erzeugten Ruß, verglichen mit Acetylen, resultiert aus der stärkeren Krümmung einzelner Segmente und der daraus resultierenden Streckung der C-C-Bindungen [55].

Diese Ergebnisse zeigen, dass weitere Untersuchungen zur Oxidation von Rußpartikeln erforderlich sind, da bei bisherigen Experimenten häufig Graphit oder industriell erzeugter Ruß verwendet wurden, ohne die Struktur der Rußpartikel zu berücksichtigen [55].

### 2.3. Thermodynamik

Die Thermodynamik beeinflusst bei der Verbrennung nicht nur die Temperatur bzw. die Energiefreisetzung des Systems, sie spielt auch eine wichtige Rolle bei der Bestimmung des Gleichgewichtszustandes reversibler Reaktionen, indem sie die Lage des Reaktionsgleichgewichts und somit die Geschwindigkeit der Rückreaktion beeinflusst (s. Abschnitt 2.1).

Für die Verwendung dieses in Gl. 2.21 und 2.22 dargestellten Zusammenhangs müssen die thermodynamischen Eigenschaften Wärmekapazität  $\bar{C}_{p,i}$ , Enthalpie  $\bar{H}_i$  und Entropie  $\bar{S}_i$  der einzelnen Spezies bekannt sein. Diese werden mit einem Polynom vierten Grades und einem zu der jeweiligen Spezies gehörenden Parametersatz für die aktuelle Temperatur  $T$  berechnet. Die Wärmekapazität  $\bar{C}_{p,i}^0$  der Spezies  $i$  bei einem Standarddruck von  $p^0 = 1,013$  bar berechnet sich so aus

$$\bar{C}_{p,i}^0 = (a_{i,1}^0 + a_{i,2}^0 T + a_{i,3}^0 T^2 + a_{i,4}^0 T^3 + a_{i,5}^0 T^4) R. \quad (2.33)$$

Mit den zwei zusätzlichen Parametern  $a_{i,6}^0 R = \bar{H}_{298}^0$  und  $a_{i,7}^0 R = \bar{S}_{298}^0$ , die den Wert der Enthalpie bzw. Entropie bei der Temperatur  $T^0 = 298$  K wiedergeben, können auch

diese bei der jeweiligen Temperatur berechnet werden:

$$\overline{H}_{T,i}^0 = a_{i,6}^0 R + \int_{T^0}^T \overline{C}_{p,i}^0 dT' \quad (2.34)$$

$$\overline{S}_{T,i}^0 = a_{i,7}^0 R + \int_{T^0}^T \frac{\overline{C}_{p,i}^0}{T'} dT'. \quad (2.35)$$

Die hier berücksichtigten Parameter  $a_{i,1}^0$ - $a_{i,7}^0$  resultieren aus der Anpassung des Polynoms an die sich mit der Temperatur ändernden Verläufe der thermodynamischen Eigenschaften der jeweiligen Spezies. Diese Parametersätze wurden für unterschiedliche Spezies bestimmt und sind in Tabellen hinterlegt.

Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_{i,r}$  lassen sich aus den so bestimmten Enthalpien  $\overline{H}_{T,i}^0$  und Entropien  $\overline{S}_{T,i}^0$  der jeweiligen Spezies mit

$$\Delta_r \overline{H}_T^0 = \sum_{i=1}^I \nu_{i,r} \overline{H}_{T,i}^0 \quad (2.36)$$

$$\Delta_r \overline{S}_T^0 = \sum_{i=1}^I \nu_{i,r} \overline{S}_{T,i}^0 \quad (2.37)$$

die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r \overline{H}_T^0$  und -entropie  $\Delta_r \overline{S}_T^0$  für die Reaktion  $r$  berechnen. Aus diesen ergibt sich wiederum mit

$$\Delta_r \overline{G}_T^0 = \Delta_r \overline{H}_T^0 - T \Delta_r \overline{S}_T^0 \quad (2.38)$$

die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r \overline{G}_T^0$  bei der Temperatur  $T$ . Diese Gibbs-Energie kann dann zur Berechnung der druckabhängigen Gleichgewichtskonstante  $K_p$  verwendet werden:

$$K_{p,r} = \exp\left(-\frac{\Delta_r \overline{G}_T^0}{RT}\right). \quad (2.39)$$

Neben dieser thermodynamischen Definition lässt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  auch aus einer chemischen Formulierung abhängig von den Partialdrücken  $p_i$  bestimmen

$$K_{p,r} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_{i,r}}. \quad (2.40)$$

Durch Ersetzen der Partialdrücke  $p_i$  mit den Konzentrationen  $c_i$ , unter Verwendung des

idealen Gasgesetzes (Gl. 2.2)

$$p_i = c_i RT \quad (2.41)$$

kann Gl. 2.40 umgeformt werden

$$K_{p,r} = \prod_i \left( \frac{c_i RT}{p^0} \right)^{\nu_{i,r}} = \prod_i c_i^{\nu_{i,r}} \prod_i \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{\nu_{i,r}} = K_{c,r} \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{\sum_i \nu_{i,r}}. \quad (2.42)$$

Daraus resultiert die konzentrationsabhängige Gleichgewichtskonstante  $K_c$ , wie sie bei der Berechnung der Rückreaktionsraten in Abschnitt 2.1 verwendet wird:

$$K_{c,r} = K_{p,r} \left( \frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_i \nu_{i,r}} = \exp \left( \frac{-\Delta_r \bar{G}_T^0}{RT} \right) \left( \frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_i \nu_{i,r}}. \quad (2.43)$$

## 2.4. Stoffspezifische Transporteigenschaften

Der Transport einzelner Spezies innerhalb einer Strömung wird von ihren stoffspezifischen Eigenschaften, beispielsweise der molaren Masse, beeinflusst. Diese Eigenschaften sind tabellarisch gegeben und können so für die Berechnung der Transportgrößen Viskosität, Wärmeleitfähigkeit- und Diffusionskoeffizient der Spezies verwendet werden.

### 2.4.1. Dynamische Viskosität

Der Viskositätskoeffizient berechnet sich nach der von *Chapman und Enskog* entwickelten kinetischen Theorie verdünnter Gase [56]. Diese beschreibt die Transporteigenschaften in Abhängigkeit des intermolekularen Potentials  $\phi$ , das näherungsweise durch ein *Lennard-Jones-(6-12)-Potential* beschrieben wird:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.44)$$

Das resultierende Potential ist, neben dem Abstand der Moleküle  $r$ , abhängig vom intermolekularen Längenparameter  $\sigma$  und der Tiefe des intermolekularen Potentialtopfes  $\epsilon$ .

Der *Chapman-Enskog-Theorie* folgend ergibt sich für den Viskositätskoeffizienten  $\eta_i$  eines reinen Gases

$$\eta_i = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m_i k_B T}}{\pi \sigma_i^2 \Omega^{(2,2)*}}, \quad (2.45)$$

mit der Masse des Moleküls  $m_i$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der Temperatur  $T$ , dem Längenparameter  $\sigma_i$  und dem Stoßintegral  $\Omega^{(2,2)*}$ . Dieses Stoßintegral dient als Korrekturfaktor für Realgas-Effekte und ist bei der Annahme des *Lennard-Jones-Potentials* eine

eindeutige Funktion der reduzierten Temperatur  $T^*$  [56]

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}. \quad (2.46)$$

Im Temperaturbereich  $1 < T^* < 90$  kann das Stoßintegral  $\Omega^{(2,2)*}$  aus der Funktion

$$\begin{aligned} \Omega^{(2,2)*}(T^*) = \exp \left[ 0,46649 - 0,57015 \ln T^* + 0,19164 (\ln T^*)^2 \right. \\ \left. - 0,03708 (\ln T^*)^3 + 0,00241 (\ln T^*)^4 \right] \end{aligned} \quad (2.47)$$

berechnet werden [57].

Durch Einsetzen der Konstanten in Gl. 2.45 lässt sich diese auf die praktischere Form

$$\eta_i = 2,6696 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega^{(2,2)*}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right] \quad (2.48)$$

vereinfachen, wenn die Temperatur  $T$  in Kelvin, die molare Masse  $M_i$  in g/mol und der Längenparameter  $\sigma_i$  in Å eingesetzt werden.

Die Viskosität einer Gasmischung lässt sich mit den Molenbrüchen  $x_i$  aus einer empirischen Näherung berechnen:

$$\eta^M = \frac{1}{2} \left[ \sum_i x_i \eta_i + \left( \sum_i \frac{x_i}{\eta_i} \right)^{-1} \right], \quad (2.49)$$

wobei sich ein Fehler von ca. 10% [8] ergibt. Dieser ließe sich bei Verwendung der *Chapman-Enskog-Theorie* verringern, was jedoch einen wesentlich höheren Rechenaufwand erfordern würde [8].

### 2.4.2. Diffusion

Der Diffusionskoeffizient  $D$  wird wie der Viskositätskoeffizient  $\eta$  nach der *Chapman-Enskog-Theorie* berechnet. Bei Berücksichtigung der Realgaseffekte unter Verwendung des Lennard-Jones-Potentials ergibt sich so der Selbstdiffusionskoeffizient [56] zu

$$D_{ii} = \frac{3 \sqrt{\pi k_B T m_i}}{8 \pi \sigma_i^2 \Omega^{(1,1)*}} \frac{1}{\rho} = \frac{3 \sqrt{\pi k_B^3 T^3 \frac{1}{m_i}}}{8 \pi p \sigma_i^2 \Omega^{(1,1)*}} = \frac{3 \sqrt{2 \pi k_B^3 T^3 \frac{1}{\mu_{ii}}}}{16 \pi p \sigma_i^2 \Omega^{(1,1)*}}. \quad (2.50)$$

Hierbei steht  $\mu$  für die reduzierte Masse, die allgemein aus

$$\mu_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \quad (2.51)$$

berechnet wird [8], sich aber bei nur einer Spezies zu  $\mu_{ii} = \frac{1}{2}m_i$  vereinfacht. Das reduzierte Stoßintegral  $\Omega^{(1,1)*}$  in Gl. 2.50 gibt die Realgaseffekte wieder. Es lässt sich in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur  $T^*$  (s. Gl. 2.46) im Bereich von  $1 < T^* < 25$  berechnen [57]:

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = \exp \left[ 0,348 - 0,459 \ln T^* + 0,095 (\ln T^*)^2 - 0,01 (\ln T^*)^3 \right]. \quad (2.52)$$

Die Verwendung von molarer Masse und das Ersetzen der Konstanten in Gl. 2.50 führen zu einer praktischeren Formulierung des Selbstdiffusionskoeffizienten [56]:

$$D_{ii} = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi N_A k_B^3 T^3 \frac{1}{M_i}}}{\pi p \sigma_i^2 \Omega^{(1,1)*}} = 2,6636 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3 \frac{1}{M_i}}}{p \sigma_i^2 \Omega^{(1,1)*}}, \quad (2.53)$$

mit der Avogadro-Konstanten  $N_A$ . Dafür müssen die molare Masse in g/mol, der Druck in bar und der Längenparameter  $\sigma_i$  in Å eingesetzt werden. Der so resultierende Selbstdiffusionskoeffizient  $D_{ii}$  hat die Dimension  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Bei der Mischung zweier Gase ergibt sich unter Verwendung der reduzierten Masse (Gl. 2.51) in Gl. 2.50 der binäre Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  zu [56]

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k_B^3 T^3 \frac{1}{\mu_{ij}}}}{\pi p \sigma_i^2 \Omega^{(1,1)*}} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k_B^3 T^3 \frac{m_i + m_j}{m_i m_j}}}{\pi p \sigma_i^2 \Omega^{(1,1)*}}, \quad (2.54)$$

mit  $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$  [8]. Die reduzierte Temperatur  $T_{ij}^*$  zur Bestimmung des Stoßintegrals  $\Omega^{(1,1)*}$  berechnet sich für eine binäre Mischung aus  $T_{ij}^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{ij}}$  mit  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$  [8]. Dies lässt sich durch Verwendung von molaren Massen und Berücksichtigung der Konstanten vereinfachen zu:

$$D_{ij} = 2,6636 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3 \frac{M_i + M_j}{2M_i M_j}}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega^{(1,1)*}}, \quad (2.55)$$

wobei die selben Dimensionen eingesetzt werden müssen wie in Gl. 2.53.

Die Diffusionskoeffizienten von Makromolekülen lassen sich mit Hilfe der *Stokes-Gleichung*

[9] über den Reibkoeffizient  $f$  eines kugelförmigen Makromoleküls berechnen:

$$f = 6\pi r\eta, \quad (2.56)$$

mit dem Radius des Makromoleküls  $r$  und der Viskosität des Fluids  $\eta$ . Der Zusammenhang von  $f$  zum Diffusionskoeffizienten  $D$  besteht durch die *Stokes-Einstein-Beziehung*:

$$f = k_{\text{B}}T/D \quad (2.57)$$

aus der nach Umformung der Diffusionskoeffizient  $D$  für ein Makromolekül resultiert:

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{f} = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi r\eta}. \quad (2.58)$$

Der Diffusionskoeffizient der Spezies  $i$  in der Mischung  $M$  lässt sich mit Hilfe der *Chapman-Enskog-Theorie* genau bestimmen. Dies erfordert allerdings einen hohen Rechenaufwand [8]. Aus diesem Grund erfolgt die Berechnung des Gemischdiffusionskoeffizienten  $D_i^M$  mit einem empirischen Gesetz [8]:

$$D_i^M = \frac{1 - w_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}}, \quad (2.59)$$

mit den Massenbrüchen  $w_i$ , den Molebrüchen  $x_i$  und den binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$ . Diese Mischungsformel führt zu einem etwa 10%-igen Fehler [8].

### 2.4.3. Thermodiffusion

Die Thermodiffusion beschreibt den Transport von Masse aufgrund von Temperaturdifferenzen. Dieser wird durch Gasmoleküle verursacht, die das transportierte Teilchen auf der wärmeren Seite mit einem höheren Impuls treffen als auf der kälteren Seite und so eine Bewegung zur niedrigeren Temperatur bewirken. Der Einfluss der Thermodiffusion ist nur gering. Er spielt lediglich bei sehr kleinen Spezies wie H, H<sub>2</sub> und He [58] und sehr schweren Teilchen [8] wie Ruß eine Rolle.

Die Berechnung des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_i^T$  der kleinen Spezies lässt sich vereinfachen, wenn dabei eine binäre Mischung aus der Spezies  $i$  und dem Gasgemisch aller anderen Spezies angenommen wird. In diesem Fall ergibt sich der Thermodiffusionskoeffizienten  $D_i^T$  zu [59]:

$$D_i^T = k_i^T c D_i^M M_i \frac{\overline{M}_{j \neq i}}{\overline{M}} \quad (2.60)$$

mit

$$k_i^T = \sum_{j \neq i} k_{ij}^T$$

und

$$k_{ij}^T = \frac{1}{2} x_i x_j \frac{M_i - M_j}{M_i + M_j} k_{ij}^{T*}. \quad (2.61)$$

Dabei steht  $k_{ij}^{T*}$  für die dimensionslosen Thermodiffusionsverhältnisse, die in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur  $T^*$  tabelliert sind [59]. In Gl. 2.60 werden außerdem verwendet: die Gesamtkonzentration der Mischung  $c$ , die molare Masse der Spezies  $M_i$  und deren Gemischdiffusionskoeffizienten  $D_i^M$ , sowie die mittlere Molare Masse  $\bar{M}$  und die mittlere molare Masse  $\bar{M}_{j \neq i}$  aller Spezies außer  $i$ . Diese ergibt sich aus

$$\bar{M}_{j \neq i} = \bar{M} \frac{1 - w_i}{1 - x_i}. \quad (2.62)$$

Der Thermodiffusionskoeffizient für sehr große Spezies berechnet sich diese laut Mauss & Bockhorn und Appel [36, 60] aus der kinematischen Viskosität des umgebenden Gasgemisches  $\nu^M$  und den Massenbrüchen der jeweiligen Teilchen. Über den Zusammenhang  $\nu^M = \frac{\eta^M}{\rho}$  kann die Thermodiffusion in Abhängigkeit von der dynamischen Gemischviskosität  $\eta_L^M$  formuliert werden und es ergibt sich:

$$D_i^T = 0,55 \nu^M w_i = 0,55 \frac{\eta^M}{\rho} w_i. \quad (2.63)$$

#### 2.4.4. Wärmeleitfähigkeit

Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient  $\lambda_i$  wird nach der von Warnatz [61] verwendeten Formel berechnet

$$\lambda_i = \frac{\eta_i}{M_i} (f_{\text{trans}} \bar{C}_{V,\text{trans}} + f_{\text{rot}} \bar{C}_{V,\text{rot}} + f_{\text{vib}} \bar{C}_{V,\text{vib}}), \quad (2.64)$$

mit den isochoren Wärmekapazitäten  $\bar{C}_{V,\text{trans}}$ ,  $\bar{C}_{V,\text{rot}}$  und  $\bar{C}_{V,\text{vib}}$ . Diese repräsentieren unterschiedliche Beiträge und ergeben sich aus

$$\bar{C}_{V,\text{trans}} = 1,5R, \quad (2.65)$$

$$\bar{C}_{V,\text{rot}} = fR, \quad (2.66)$$

$$\bar{C}_{V,\text{vib}} = \bar{C}_{V,i} - \bar{C}_{V,\text{trans}} - \bar{C}_{V,\text{rot}}. \quad (2.67)$$

Dabei gilt für  $\bar{C}_{V,i}$  der Zusammenhang  $\bar{C}_{V,i} = \bar{C}_{p,i} - R$ , mit der nach Gl. 2.33 aus den stoffspezifischen Polynomen bestimmten isobaren Wärmekapazität  $\bar{C}_{p,i}$ .



Der Parameter  $f$  in Gl. 2.66 hängt von der Struktur der Spezies ab (Atom:  $f = 0$ , lineares Molekül:  $f = 1$ , nicht-lineares Molekül:  $f = 1,5$ ), wodurch bei der Berechnung von  $\overline{C}_{V,\text{rot}}$  der Beitrag der Molekülrotation zur Wärmeleitfähigkeit wiedergegeben wird.

Die modifizierten *Eucken-Korrekturen* für Translation  $f_{\text{trans}}$ , Rotation  $f_{\text{rot}}$  und Vibration  $f_{\text{vib}}$  in Gl. 2.64 werden bestimmt aus

$$f_{\text{trans}} = \frac{5}{2} \left( 1 - \frac{2}{\pi} \frac{\overline{C}_{V,\text{rot}}}{\overline{C}_{V,\text{trans}}} \frac{A}{B} \right), \quad (2.68)$$

$$f_{\text{rot}} = \frac{\rho D_{\text{rot}}}{\eta} \left( 1 + \frac{2}{\pi} \frac{A}{B} \right), \quad (2.69)$$

$$f_{\text{vib}} = \frac{\rho D_{\text{vib}}}{\eta}. \quad (2.70)$$

Dabei gelten außerdem die Ersetzungen

$$A = \frac{5}{2} - \frac{\rho D_{\text{rot}}}{\eta}, \quad (2.71)$$

$$B = Z_{\text{rot}} + \frac{2}{\pi} \left( \frac{5}{3} \frac{\overline{C}_{V,\text{rot}}}{R} + \frac{\rho D_{\text{rot}}}{\eta} \right). \quad (2.72)$$

Die hier verwendeten Diffusionskoeffizienten sind abhängig von der Struktur der Spezies. So gilt für diatomare Moleküle  $D_{\text{rot}} = D_{\text{vib}} = D_{ii}$  und für polyatomare Moleküle  $D_{\text{rot}} = D_{ii}$  und  $D_{\text{vib}} = 0,4 D_{ii}$ .

Die Stoßzahl für die intramolekulare Rotationsrelaxation  $Z_{\text{rot}}$  kann für eine beliebige Temperatur über die Relation

$$Z_{\text{rot}}(T) = Z_{\text{rot}}^{298} \frac{F(298 \text{ K})}{F(T^*)} \quad (2.73)$$

berechnet werden, wenn sie für eine Temperatur bekannt ist [62]. Hierfür wird  $Z_{\text{rot}}^{298}$  verwendet, das die aus Tabellen bekannte Relaxationszahl bei 298 K darstellt. Die in Gl. 2.73 verwendete Funktion  $F$  berechnet sich in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur  $T^*$  zu

$$F(T^*) = 1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left( \frac{1}{T^*} \right)^{1/2} + \left( \frac{\pi^2}{4} + 2 \right) \frac{1}{T^*} + \pi^{3/2} \left( \frac{1}{T^*} \right)^{3/2}. \quad (2.74)$$

Wie bereits bei der Viskosität und der Diffusion wird für die Berechnung der Wärme-

leitfähigkeit eines Gasgemisches ein einfaches Mischungsgesetz verwendet [63]:

$$\lambda^M = \frac{1}{2} \left[ \sum_i x_i \lambda_i + \left( \sum_i \frac{x_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right]. \quad (2.75)$$

Dieses erreicht eine Genauigkeit von 10-20% [8]. Wie zuvor lässt sich durch die Verwendung der *Chapman-Enskog-Theorie* auf Kosten des Rechenaufwands eine höhere Genauigkeit erreichen [8].

## 2.5. Erhaltungsgleichungen für eine eindimensionale laminare Vormischflamme

Eine Vormischflamme bildet sich, wenn der Brennstoff vor dem Brenner mit dem Oxidator vermischt wird, wobei die beiden Gasströme als ideal gemischt angenommen werden. Eine solche Flamme ist laminar, wenn es in ihr, bei hinreichend kleiner Strömungsgeschwindigkeit  $v$ , nicht zu Verwirbelungen kommt, sie also nicht turbulent ist. Dies ermöglicht eine eindimensionale Beschreibung der Verbrennung, wenn darüber hinaus angenommen wird, dass die Flamme im Querschnitt parallel zur Brenneroberfläche homogen ist und sich so die Abläufe nur mit der Höhe über dem Brenner ändern.

Die Beschreibung der Vorgänge erfolgt durch Erhaltungsgleichungen für eine Größe  $E$ , die sich für drei Dimensionen allgemein zu

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J} = Q \quad (2.76)$$

ergibt. Dabei steht  $W$  für die Dichte ( $W = E/\text{Volumen}$ ),  $J$  für den Fluss ( $J = E/(\text{Fläche} \cdot \text{Zeit})$ ) und  $Q$  für die Quelle ( $Q = E/(\text{Volumen} \cdot \text{Zeit})$  von  $E$ ).

Bei der hier verwendeten eindimensionalen Betrachtung mit der einzigen Raumkoordinate  $z$ , der Höhe über dem Brenner, ergibt sich aus Gl. 2.76

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial z} = Q. \quad (2.77)$$

Neben dieser Reduzierung der räumlichen Ausdehnung wird durch die folgenden Annahmen eine weitere Vereinfachung erreicht:

- Es wird ein ideales Gas angenommen,
- Externe Kräfte, wie Gravitation, werden vernachlässigt,

- Es herrscht ein konstanter Druck, es treten also keine Stoßwellen auf,
- Die Flamme ist stationär.

### 2.5.1. Erhaltungsgleichung der Gesamtmasse $m$

Mit der Masse  $m$  als Erhaltungsgröße ergibt sich für die Dichte  $W$  der Erhaltungsgleichung 2.77 die Massendichte  $\rho$  mit der Einheit  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Der Fluss  $J$  in Gl. 2.77 steht für die mittlere Massengeschwindigkeit des Schwerpunktes, die auch als Strömungsgeschwindigkeit bezeichnet wird. So ergibt sich  $J = \rho v$  mit der Einheit  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ . Da die Gesamtmasse in der Simulation konstant bleibt, gilt  $Q = 0$ . So ergibt sich aus Gl. 2.77 für die Gesamtmasse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial z} = 0, \quad (2.78)$$

was sich im stationären Fall mit  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  zu

$$\frac{\partial (\rho v)}{\partial z} = 0 \quad (2.79)$$

vereinfacht.

### 2.5.2. Erhaltungsgleichungen der einzelnen Speziesmassen $m_i$

Die partielle Dichte der einzelnen Spezies  $\rho_i$  lässt sich bestimmen aus  $\rho_i = \rho w_i$ . Für den Fluss der einzelnen Spezies, d.h. dem Produkt aus der partiellen Dichte und der Massengeschwindigkeit ergibt sich  $J = \rho_i v_i = \rho w_i v_i$ . Die Massen der einzelnen Spezies ändern sich durch die im System stattfindenden chemischen Reaktionen. Der Quellterm für die einzelnen Teilchenmassen ergibt sich somit zu  $Q = M_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = r_i$ , wobei  $r_i$  die Reaktionsgeschwindigkeit in  $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$  angibt. Für die Erhaltungsgleichungen der einzelnen Spezies ergibt sich so aus Gl. 2.78

$$\frac{\partial (\rho w_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho w_i v_i)}{\partial z} = r_i. \quad (2.80)$$

Die Massengeschwindigkeit der Spezies  $v_i$  kann formuliert werden als die Summe der Geschwindigkeit des Massenschwerpunktes  $v$  und einer zusätzlichen Diffusionsgeschwindigkeit  $V_i$  als

$$v_i = v + V_i. \quad (2.81)$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.81 in 2.80 und Anwendung der Produktregel ergibt sich

unter Berücksichtigung des konstanten Druckes und der Massenerhaltung (Gl. 2.78) die Erhaltungsgleichung der Spezies  $i$  als

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{\partial j_i}{\partial z} = r_i, \quad (2.82)$$

mit dem Diffusionsfluss  $j_i = \rho w_i V_i$ .

Eine Umformung von Gl. 2.82 und die zusätzliche Koordinaten-Transformation mit der Stromfunktion  $\psi$  [64]

$$\partial \psi = \rho \partial z \text{ bzw. } \frac{1}{\partial z} = \frac{\rho}{\partial \psi} \quad (2.83)$$

führt letztlich zur Gleichung für die Massenbrüche

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial \psi} - \rho v \frac{\partial w_i}{\partial \psi} + \frac{1}{\rho} r_i. \quad (2.84)$$

Mit dieser Transformation befindet sich zwischen zwei gleich großen Abschnitten  $\partial \psi$  immer die gleiche Masse an Gas [64].

### 2.5.3. Energieerhaltung

Die Energieerhaltung eines Gasgemisches lässt sich unter Verwendung der Enthalpie  $H$  als Erhaltungsgröße bestimmen. In diesem Fall gilt für die Dichte  $W = \sum_i \rho_i h_i = \sum_i \rho w_i h_i$  und den Fluss  $J = \sum_i \rho v_i w_i h_i + j_q$ . Hierbei steht  $h_i$  für die spezifische Enthalpie der Spezies  $i$  und  $j_q$  für einen Wärmefluss, der dem Diffusionsfluss  $j_i$  in Gl. 2.80 entspricht. Für die Quelle ergibt sich aufgrund der getroffenen Annahmen bezüglich des Energieaustauschs mit der Umgebung  $Q = 0$ . So ergibt sich aus der allgemeinen Erhaltungsgleichung 2.77 die Formulierung für die Enthalpie zu

$$\sum_i \frac{\partial (\rho w_i h_i)}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial (\rho v_i w_i h_i)}{\partial z} + \frac{\partial j_q}{\partial z} = 0. \quad (2.85)$$

Durch Einsetzen der Massengeschwindigkeit  $v_i$  (s. Gl. 2.81) und des Diffusionsflusses  $j_i$  ergibt sich aus Gl. 2.85

$$\sum_i \frac{\partial (\rho w_i h_i)}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial (\rho v w_i h_i)}{\partial z} + \sum_i \frac{\partial (j_i h_i)}{\partial z} + \frac{\partial j_q}{\partial z} = 0. \quad (2.86)$$

Die Anwendung der Produktregel auf Gl. 2.86, die Berücksichtigung von Gl. 2.82 und

die Annahme eines konstanten Drucks führen zu

$$\sum_i \rho w_i \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i \rho v w_i \frac{\partial h_i}{\partial z} + \sum_i j_i \frac{\partial h_i}{\partial z} + \frac{\partial j_q}{\partial z} + \sum_i h_i r_i = 0. \quad (2.87)$$

Dies lässt sich unter Verwendung der Zusammenhänge für die spezifische isobare Wärmekapazität  $c_{p,i} dT = dh$  und  $c_p = \sum w_i c_{p,i}$  Gl. 2.87 in Abhängigkeit der Temperatur formulieren als

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_i j_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial j_q}{\partial z} + \sum_i h_i r_i = 0. \quad (2.88)$$

Mit Verwendung der Stromfunktion  $\psi$  (Gl. 2.83) und einer Umformung führt dies letztlich zu der Ratengleichung der Temperatur

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{c_p} \sum_i j_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial \psi} - \frac{1}{c_p} \frac{\partial j_q}{\partial \psi} - \rho v \frac{\partial T}{\partial \psi} - \frac{1}{\rho c_p} \sum_i h_i r_i. \quad (2.89)$$

#### 2.5.4. Wärme- und Stofftransport

Der, in den Erhaltungsgleichungen für die Einzelmassen und die Energie auftauchende, Diffusionsfluss  $j_i$  setzt sich aus drei Beiträgen zusammen [8]: der gewöhnlichen Diffusion  $j_i^d$ , der Thermodiffusion  $j_i^T$  und der Druckdiffusion  $j_i^p$ , die allerdings bei Verbrennungsprozessen vernachlässigt werden kann. Der Diffusionsfluss ergibt sich so zu

$$j_i = \underbrace{-\rho D_i^M \frac{w_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial z}}_{j_i^d} - \underbrace{\frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial z}}_{j_i^T}, \quad (2.90)$$

und unter Verwendung der Stromfunktion  $\psi$  (Gl. 2.83) zu

$$j_i = -\rho^2 D_i^M \frac{w_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \psi} - \frac{\rho D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial \psi}. \quad (2.91)$$

Der Wärmefluss  $j_q$  berechnet sich in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches  $\lambda^M$  aus

$$j_q = -\lambda^M \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho \lambda^M \frac{\partial T}{\partial \psi}. \quad (2.92)$$

### 3. Rußmodelle

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Rußmodelle unterscheiden sich in der Zielsetzung und der Anwendung. So dient das detaillierte Modell dem besseren Verständniss der Abläufe bei der Rußbildung, erlaubt allerdings nur die Simulation einfacher Systeme (Stoßrohren, laminaren Flammen). Das semi-empirische Modell gibt die Rußbildung hingegen lediglich phänomenologisch wieder, kann allerdings in Simulationen komplizierterer Systeme (z. B. Turbinenbrennkammern und Dieselmotoren) implementiert werden. Der wesentliche Unterschied zwischen den Modellen ist dabei die Formulierung der Vorgänge in der Partikelphase. Die in der Gasphase stattfindenden Prozesse, die zur Entstehung von polyaromatischen Rußvorläufern und Rußpartikeln führen, werden in beiden Modellen grundsätzlich gleich behandelt.

Die chemischen Vorgänge in der Gasphase werden beschrieben durch ein Modell von Agafonov et al. [65], das bisher lediglich für die Simulation der Rußbildung bei räumlich homogenen Bedingungen verwendet wurde [7]. Dieses berücksichtigt Gasphasenspezies bis zur Größe von Coronen ( $C_{24}H_{12}$  bzw.  $A_7$ ), wobei die in Abschnitt 2.2 angedeuteten Vorgänge durch 2092 Reaktionen und 199 Spezies beschrieben werden.

Für die Simulationen mit dem semi-empirischen Rußmodell wird eine weiterentwickelte Version des Gasphasenmechanismus von Agafonov et al. verwendet, bei dem der Teil der  $C_1$ - $C_4$ -Chemie mit Werten von Baulch et al. [66] aktualisiert wurde [7, 67]. Die Beschreibung der größeren Spezies blieb jedoch unverändert und entspricht der Version von Agafonov et al. [65]. Mit den Modifikationen an der  $C_1$ - $C_4$ -Chemie enthält der überarbeitete Gasphasenmechanismus 213 Spezies und 2379 Reaktionen. Die hierbei zusätzlich berücksichtigten Spezies machen eine aufwändige Anpassung und Erweiterung der im detaillierten Modell implementierten Polymerreaktionen erforderlich [7], die hier allerdings nicht durchgeführt werden sollte. Aus diesem Grund konnte die neuere Version des Gasphasenmechanismus nur für das semi-empirische Rußmodell verwendet werden.

Prinzipiell ist für das semi-empirische Modell auch die Verwendung eines kleineren Mechanismus möglich, wenn dieser alle im Rußmodell berücksichtigten Spezies enthält. Um die hier durchgeführten Simulationen mit früheren Arbeiten von Naydenova [7] vergleichen zu können, wurde allerdings der dort verwendete Mechanismus übernommen.

### 3.1. Detailliertes Rußmodell

Ein detailliertes Modell beschreibt die Rußbildung anhand einzelner Vorgänge von der Entstehung der Rußvorläufer in der Gasphase, deren Wachstum und Übergang in die Partikelphase bis zum Wachstum der Partikel und ihrer Oxidation. Aufgrund dieser Komplexität und des daraus resultierenden hohen Rechenaufwandes eignen sich detaillierte Modelle nur für die Simulation einfacher Systeme (Stoßrohre, laminare Flammen). Sie geben aber einen Einblick in die bei der Rußbildung stattfindenden Prozesse und dient so dem besseren Verständnis.

In der Literatur finden sich verschiedene Modelle, die mit unterschiedlichen Ansätzen und Detaillierungsgraden die Rußbildung beschreiben. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal ist die Beschreibung der Partikelgrößenverteilung, die von einigen Modellen durch Approximation, bei anderen durch einen Satz von Mittelwerten, beschrieben wird [68].

Die *Monte-Carlo-Methoden* (*MC-Methoden*) gehören zu den Methoden, bei denen die Größenverteilung approximiert wird. Für die *MC-Methode* werden eine Vielzahl von Partikeln einzeln berechnet, die sich durch zufällig auftretende Variationen unterscheiden [69]. Durch die Berücksichtigung einer großen Anzahl an Partikel kann mit dieser Methode eine sehr gute Annäherung der Partikelgrößenverteilung erreicht werden. Allerdings steigt dadurch auch der erforderliche Rechenaufwand [69]. Die Kenntnis über die Entstehung jedes einzelnen Partikels erlaubt mit der *MC-Methode* die dreidimensionale Simulation der Partikel und deren Entwicklung während der Rußbildung [70]. Dies ist bei anderen Methoden nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit für die Approximation der Größenverteilung bieten die *Sectional Methods* [71–73], bei denen die Größenverteilung in einzelne Abschnitte unterteilt wird. Innerhalb dieser Sektionen wird die Größe der Partikel als konstant angenommen oder es wird ein Verlauf der Verteilungsfunktion definiert [72]. Mit dem *SPAMM*-Ansatz von Pope und Howard [74] ist die gleichzeitige Simulation der Gas- und Partikelphase möglich. Hierfür werden die Gleichungen der *Sectional Method* in eine, den Elementarreaktionen der Gasphasenspezies entsprechende, Form gebracht. Dabei wird jede Sektion, hier *bin* genannt, als Pseudospezies betrachtet, die folglich Partikel der jeweiligen Größenklasse repräsentiert. Durch diese Formulierung entsteht eine, mit der Anzahl der berücksichtigten *bins* und den daraus resultierenden Interaktionen stark zunehmende, Anzahl an Reaktionen. Für die Simulation der Rußbildung von Richter et al. [12] mit 20 *bins* ergeben sich so z.B. 5552 Reaktionen.

Ein Nachteil dieser Methode ergibt sich aus der Annahme, die für die Verteilung in-

nerhalb des *bins* getroffen werden muss. So hängt davon nicht nur die Größenverteilung selber sondern auch die resultierende Teilchen- und Massenkonzentration ab [74]. Außerdem wird das Ergebnis stark von der Anzahl der verwendeten *bins* beeinflusst. Eine zu kleine Auflösung der Größenachse führt zu numerischer Diffusion [75], d.h. die berechnete Partikelgrößenverteilung verbreitert sich im Vergleich zur physikalischen Verteilung. Darüber hinaus muss durch eine ausreichend große *bin*-Anzahl sichergestellt werden, dass die Partikelkonzentration im größten Abschnitt nicht zu groß wird, da sonst, wegen der als finit angenommenen Größe, die Massenerhaltung nicht mehr gilt [74].

Neben der Erhöhung der *bin*-Anzahl zur Vermeidung dieser Nachteile gibt es Ansätze wie die *Moving Sectional Methods* [15, 76], bei denen sich die einzelnen *bins* während der Simulation an die Größenverteilung anpassen, wodurch aber ebenfalls der Rechenaufwand erhöht wird [75].

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Größenverteilung ist die *diskrete Galerkin-Methode* [77], die von Agafonov et al. [65] und Naydenova [7] zur Berechnung der Rußbildung bei homogenen Bedingungen in Stoßrohren verwendet wurde. Hierbei wird die Partikelgrößenverteilung  $N_i^n$  mit Hilfe einer Reihenentwicklung von orthogonalen Polynomen  $t_k$  und den Koeffizienten  $a_k$  berechnet [60]

$$N_i^n = \sum_n^{k=0} a_k t_k(i), \quad (3.1)$$

wobei allerdings eine glatte Verteilung vorausgesetzt wird. Für bi- oder multimodale Größenverteilungen wird die *h-p-Galerkin-Methode* verwendet, bei der die Verteilungsfunktion abschnittsweise durch orthogonale Polynome beschrieben wird [60, 77, 78].

Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden wird bei der Momentenmethode (*Method of Moments, MoM*) [79, 80] nicht die Größenverteilung selber approximiert, sondern es werden für die Beschreibung der Verteilung deren statistische Momente  $\mu_m$  bestimmt. Diese sind als

$$\mu_m = \sum_{n=0}^{\infty} n^m c_n \quad (3.2)$$

definiert. Dabei steht  $m$  für das jeweilige Moment,  $n$  für die Größe der Partikel und  $c_n$  für die entsprechende Konzentration [80]. Mit einer endlosen Anzahl berechneter Momente lässt sich damit die Größenverteilung exakt wiedergeben. Für eine ausreichende Genauigkeit genügt jedoch die Berechnung weniger Momente [18]. So werden in verschiedenen Simulationen mit relativ geringem rechnerischen Aufwand bis zu sechs Momente verwendet [69].

Einige der nach Gl. 3.2 bestimmten Momente lassen sich physikalischen Eigenschaften



zuordnen, so entspricht das nullte Moment

$$\mu_0 = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \quad (3.3)$$

der Gesamtkonzentration aller in der Größenverteilung repräsentierten Partikel. Aus dem ersten Moment  $\mu_1$  lässt sich die Gesamtzahl der enthaltenen Monomerteilchen und somit die Gesamtmasse der Partikel bestimmen

$$\mu_1 = \sum_{n=0}^{\infty} n c_n. \quad (3.4)$$

Darüber hinaus können aus höheren Momenten z.B. die spezifische Partikeloberfläche, die Lichtbrechung und die -adsorption berechnet werden [18].

Die Momentenmethode existiert in verschiedenen Varianten. Die davon am häufigsten für die Rußbildung verwendete Version ist wegen ihrer Einfachheit [68] die *Method of Moments with Interpolative Closure* (MoMIC) [80], die für die Beschreibung der Agglomeration [81] oder die genauere Berücksichtigung der Partikelstruktur [82] weiterentwickelt wurde. Außerdem werden Varianten verwendet, die neben der Masse auch die Oberfläche der Partikel berücksichtigen [83].

Mit der MoMIC können allerdings nur unimodale Größenverteilungen wiedergegeben werden, weshalb sie sich nicht für die Beschreibung einer, unter manchen Bedingungen auftretende, bimodalen Verteilung [68] eignet. Hierfür kann die *Direct Quadrature Method of Moments* (DQMoM) [84] verwendet werden, bei der die Größenverteilung durch Deltafunktionen approximiert wird [68]. Sie ist in der Lage multimodale Verteilungen zu berechnen, deren Ergebnisse mit denen aus MC-Simulationen vergleichbar sind. Dies bedeutet allerdings einen größeren Rechenaufwand gegenüber der MoMIC [68]. Eine Mischung aus MoMIC und DQMoM stellt die *Hybrid Method of Moments* (HMoM) [68] dar, bei der beide Methoden für die unterschiedliche Modi verwendet werden, wodurch sich bimodale Verteilungen mit geringerem Aufwand berechnen lassen.

In dieser Arbeit wird die *diskrete Kompartiment-Methode* (dKM) [85] verwendet, die Aspekte aus Momentenmethode und Sektionaler Methode kombiniert. Bei der dKM wird für die Berechnung der Größenverteilung die Größenachse, wie bei den Sektionalen Methoden, in eine vorgegebene Anzahl  $k$  so genannter *Kompartimente* unterteilt, innerhalb derer ein linearer Verlauf der Größenverteilung angenommen [85] wird. Die Steigung des Verlaufs hängt dabei von der, im jeweiligen *Kompartiment* enthaltenen, Partikelmasse und -teilchenanzahl ab, für deren Bestimmung die zugehörigen Erhaltungsgleichungen gelöst werden [85].

Die Rußpartikel werden als Polymere (s. Abschnitt 2.1.2) behandelt, was eine Formulierung der Rußbildungsprozesse als chemische Reaktionen erlaubt. So bleibt der für die Rußbildung verwendete Mechanismus überschaubar und die Anzahl der Reaktionen deutlich kleiner, als bei der Verwendung von *bin*-Pseudospezies wie bei den *Sectional Methods* [12, 74].

Die Konzentrationen und Massen der Partikel bzw. Polymere innerhalb der Kompartimente werden aus den zugehörigen Momenten (s. Gl. 3.2) berechnet. Für ein Polymer  $P[n]$  entspricht folglich die Partikelkonzentration im Kompartiment  $k$  nach Gl. 3.3 dem nullten Moment  $\mu_0^{P,k}$  und seine Masse lässt sich mit Gl. 3.4 aus dem ersten Moment  $\mu_1^{P,k}$  bestimmen. Es wird angenommen, dass die Vorläufer- und Rußpartikel aus C-, H- und O-Atomen bestehen können, diese also die Monomere der Polymerspezies darstellen. Somit muss für jede dieser Spezies ein eigenes erstes Moment  $\mu_{1,C}^{P,k}$ ,  $\mu_{1,H}^{P,k}$ ,  $\mu_{1,O}^{P,k}$  berechnet werden, das die Anzahl, der im Polymer enthaltene Atome, angibt. Da die molaren Massen dieser Atome bekannt sind, lässt sich aus deren Anzahl die Masse der Partikel bestimmen. Für jede Polymerspezies und jedes Kompartiment müssen somit vier Variablen und folglich vier Erhaltungsgleichungen berechnet werden.

Die unterschiedlichen Partikel mit allen verschiedenen Größen können bei der dKM zusammengefasst werden. Somit kann die gesamte Größenachse der Verteilungskurve zur Verringerung des Rechenaufwands auf einen einzelnen Abschnitt reduziert werden. Dadurch gehen allerdings die Informationen über die Größenverteilung der Partikel verloren und es werden nur die Mittelwerte der jeweiligen Momente bestimmt. Neben der so verringerten Anzahl zu berücksichtigender Momente entfällt dabei auch die Interaktion zwischen den einzelnen Kompartimenten und der rechnerische Aufwand reduziert sich auf die Bestimmung der Momente  $\mu_0^P$  und  $\mu_{1,i}^P$ . Außerdem ist so, ohne Kenntnis der Größenverteilung, auch keine Formulierung größenabhängiger Reaktionskinetiken möglich, die verglichen mit den größenunabhängigen einen größeren Rechenaufwand bedeuten würden.

Für viele Anwendungen genügt die Kenntnis von Mittelwerten, so dass der Vorteil der schnelleren Berechnung den Nachteil der geringeren Genauigkeit und Auflösung kompensiert [80]. Da sich die in dieser Arbeit berücksichtigten Rußeigenschaften, wie etwa der Volumenbruch, aus den Mittelwerten der Momente berechnen lassen, kann für die hier durchgeführten Simulationen die dKM mit nur einem Kompartiment verwendet werden.

Die einzelnen Vorgänge der Rußbildung werden bei der dKM durch Polymerreaktionen abgebildet, die analog zu den Elementarreaktionen zwischen Gasphasenspezies formuliert werden. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Polymerreaktionstypen, die im Modell unterschieden werden können. Dabei stehen X und Y für Spezies in der

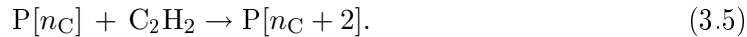
Gasphase und  $P[n]$ ,  $Q[n]$ , und  $R[n]$  für verschiedene Polymerspezies mit den jeweiligen Größen  $m$  und  $n$ .

Tab. 3.1: Liste der im detaillierten Rußmodell berücksichtigten Polymerreaktionen.

Prozess	Polymerreaktion
Keimbildung	$X + Y \rightarrow P[n]$
Wachstum	$P[n] + X \rightarrow P[n + m]$
Abbau	$P[n] \rightarrow P[n - m] + X$
Transformation	$P[n] \rightarrow Q[n]$
Koagulation	$P[n] + P[m] \rightarrow P[n + m]$
trans-Koagulation	$P[n] + P[m] \rightarrow Q[n + m]$
hetero-Koagulation	$P[n] + Q[m] \rightarrow P[n + m] \text{ oder } Q[n + m]$
trans-hetero-Koagulation	$P[n] + Q[m] \rightarrow R[n + m]$

Diese Polymerreaktionen können verschiedenen Prozessen der Rußbildung zugeordnet werden. Für die Keimbildung, das Wachstum und die Koagulation ist diese Zuordnung offensichtlich. Der Abbau repräsentiert eine Oxidation an der Partikeloberfläche, die Umwandlung von Rußvorläufer in Rußpartikel kann durch eine Transformation beschrieben werden. Allerdings lässt sich eine solche Umwandlung auch als trans-Koagulationen (Edukte: gleiche Spezies, Produkt: andere Spezies), hetero-Koagulationen (Edukte: verschiedene Spezies, Produkt: gleiche Spezies) und trans-hetero-Koagulationen (Edukte: verschiedene Spezies, Produkt: andere Spezies) formulieren.

Die Herleitung der zugehörigen Reaktionsraten ist hier exemplarisch für den Prozess des Oberflächenwachstums eines Partikels  $P[n]$  durch Acetylen ( $C_2H_2$ ) aus der Gasphase dargestellt



Dabei steht  $n_C$  für die Anzahl, der im Polymer enthaltenen, C-Atome. Für die H- und O-Atome gilt die analoge Formulierung. Daraus lässt sich entsprechend der Elementarreaktionen (s. Abschnitt 2.1.1) die Reaktionsrate für Acetylen bestimmen

$$\frac{dc_{C_2H_2}}{dt} = -k\mu_0^P c_{C_2H_2}, \quad (3.6)$$

wobei die Konzentration von Acetylen durch  $c_{C_2H_2}$  wiedergegeben wird und die des Polymers  $P[n]$  durch dessen nulltes Moment  $\mu_0^P$ . Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  lässt sich nach Gl. 2.10 für jede Reaktion aus den zugehörigen Arrheniusparametern berechnen. Die Ratengleichungen für das nullte und die ersten Momente des Polymers ergeben sich

zu

$$\frac{d\mu_0^P}{dt} = 0 \quad (3.7)$$

$$\frac{d\mu_{1,C}^P}{dt} = 2k\mu_0^P c_{C_2H_2} \quad (3.8)$$

$$\frac{d\mu_{1,H}^P}{dt} = 2k\mu_0^P c_{C_2H_2} \quad (3.9)$$

$$\frac{d\mu_{1,O}^P}{dt} = 0. \quad (3.10)$$

Beim Oberflächenwachstum bleibt die Gesamtzahl der Partikel konstant, weshalb sich für das nullte Moment keine Änderung ergibt (s. Gl. 3.7). Allerdings wächst das Partikel um jeweils zwei C- und H-Atome (s. Gl. 3.8 und 3.9) an, weshalb diese Raten doppelt so groß sind, wie die des Acetylens.

Dieses Beispiel zeigt die, im Vergleich zu den Elementarreaktionen, kompliziertere Formulierung der Ratengleichungen von Polymerreaktionen, die sich für jeden der in Tab. 3.1 angegebenen Reaktionstyp unterscheidet. Eine Übersicht der daraus resultierenden Reaktionsraten ist in Tab. 3.2 gegeben. Dabei wird die Reaktionsrate vereinfachend als  $r_i = \frac{dc_i}{dt}$  geschrieben und der Geschwindigkeitskoeffizient  $k$  wird jeweils mit dem Arrheniusansatz Gl. 2.10 berechnet. Bei manchen Reaktionstypen (z.B. der Koagulation) ist eine Polymerspezies auf der Edukt- und Produktseite vorhanden. In diesen Fällen sind diese Reaktionsraten zwischen beiden Spalten eingetragen.

In der hier verwendeten reaktionskinetischen Beschreibung von Agafonov et al. [65] werden die Vorgänge der Rußbildung durch vier Polymerspezies und 105 Reaktionen beschrieben. Diese Polymere repräsentieren die Rußvorläufer ( $CH[n]$ ) und die Rußpartikel ( $SH[n]$ ) sowie jeweils eine aktivierte, radikale Form, die durch das Fehlen eines H-Atoms gekennzeichnet wird ( $C[n]$  und  $S[n]$ ).

Mit diesen vier Polymerspezies und jeweils vier Momenten ergeben sich somit für die Beschreibung der Rußbildung sechzehn zusätzlich Erhaltungsgleichungen, die zusammen mit den Gleichungen der Gasphasenspezies gelöst werden. Dadurch wird der Einfluss der Rußbildung auf die Gasphase direkt berücksichtigt, was bei anderen Modellen vernachlässigt wird [13, 73].

Im Gegensatz zu anderen Modellen [15, 69, 86–88], die lediglich von einer Keimbildung durch die Dimerisation von Pyren ( $A_4$ ,  $C_{16}H_{10}$ ) ausgehen, berücksichtigt das Rußmodell von Agafonov et al. [65] für die Keimbildung verschiedene PAK-Spezies, wie etwa Biphenyl, Phenanthren und Coronen. Dadurch entstehen hier Rußvorläuferpolymere mit einer molaren Masse von 302 g/mol bis 574 g/mol. Darüber hinaus werden auch beim Oberflächen-

Tab. 3.2: Reaktionsraten der Edukte und Produkte für die, im detaillierten Rußmodell berücksichtigten, Polymerreaktionen.

Beispielreaktion	Raten der Edukte	Raten der Produkte
Keimbildung		
$X + Y \rightarrow P[n_i] + Z$	$r_X = -kc_Xc_Y$ $r_Y = -kc_Xc_Y$	$r_Z = kc_Xc_Y$ $r_{\mu_0^P} = kc_Xc_Y$ $r_{\mu_{1,i}^P} = n_i kc_Xc_Y$
Wachstum		
$P[n_i] + X \rightarrow P[n_i + m_i] + Y$	$r_X = -kc_X\mu_0^P$ $r_{\mu_0^P} = 0$ $r_{\mu_{1,i}^P} = m_i kc_X\mu_0^P$	$r_Y = kc_X\mu_0^P$
Abbau		
$P[n_i] + X \rightarrow P[n_i - m_i] + Y$	$r_X = -kc_X\mu_0^P$ $r_{\mu_0^P} = 0$ $r_{\mu_{1,i}^P} = -m_i kc_X\mu_0^P$	$r_Y = kc_X\mu_0^P$
Transformation		
$P[n_i] + X \rightarrow S[n_i] + Y$	$r_X = -kc_X\mu_0^P$ $r_{\mu_0^P} = -kc_X\mu_0^P$ $r_{\mu_{1,i}^P} = -kc_X\mu_{1,i}^P$	$r_S = kc_X\mu_0^P$ $r_{\mu_0^S} = kc_X\mu_0^P$ $r_{\mu_{1,i}^S} = kc_X\mu_{1,i}^P$
Koagulation		
$P[n_i] + P[m_i] \rightarrow P[n_i + m_i]$	$r_{\mu_0^P} = -\frac{1}{2}k\mu_0^P\mu_0^P$ $r_{\mu_{1,i}^P} = 0$	
trans-Koagulation		
$P[n_i] + P[m_i] \rightarrow Q[n_i + m_i]$	$r_{\mu_0^P} = -k\mu_0^P\mu_0^P$ $r_{\mu_{1,i}^P} = -k\mu_0^P\mu_{1,i}^P$	$r_{\mu_0^Q} = \frac{1}{2}k\mu_0^P\mu_0^P$ $r_{\mu_{1,i}^Q} = k\mu_0^P\mu_{1,i}^P$
hetero-Koagulation		
$P[n_i] + Q[m_i] \rightarrow Q[n_i + m_i]$	$r_{\mu_0^P} = -k\mu_0^P\mu_0^Q$ $r_{\mu_{1,i}^P} = -k\mu_0^P\mu_{1,i}^Q$	$r_{\mu_0^Q} = 0$ $r_{\mu_{1,i}^Q} = k\mu_0^P\mu_{1,i}^Q$
trans-hetero-Koagulation		
$P[n_i] + Q[m_i] \rightarrow R[n_i + m_i]$	$r_{\mu_0^P} = -k\mu_0^P\mu_0^Q$ $r_{\mu_{1,i}^P} = -k\mu_0^P\mu_{1,i}^Q$ $r_{\mu_0^Q} = -k\mu_0^P\mu_0^Q$ $r_{\mu_{1,i}^Q} = -k\mu_0^P\mu_{1,i}^Q$	$r_{\mu_0^R} = k\mu_0^P\mu_0^Q$ $r_{\mu_{1,i}^R} = k\mu_0^P\mu_{1,i}^Q + k\mu_0^Q\mu_{1,i}^P$

wachstum mehr Spezies berücksichtigt, als im häufiger verwendeten HACA-Modell [18].

Die bei der Simulation bestimmten Momente der Polymerspezies werden für die Berechnung der hier interessierenden Rußeigenschaften verwendet. So lässt sich mit

$$n_i = \frac{\mu_{1,i}^P}{\mu_0^P} \quad (3.11)$$

die Anzahl  $n_i$  der jeweiligen Monomere in einem einzelnen Partikel bestimmen. Mit dieser und den jeweiligen molaren Massen  $M_{\mu_{1,i}}^P$  ergibt sich die molare Masse  $M_{\mu_0}$  eines Partikels zu

$$M_{\mu_0}^P = \sum n_i M_{\mu_{1,i}}^P. \quad (3.12)$$

Aus dieser und der Partikelkonzentration  $\mu_0$  kann wiederum der Rußvolumenbruch  $f_V$  berechnet werden

$$f_V = \frac{\mu_0^P M_{\mu_0}^P}{\rho_{\text{Ruß}}}, \quad (3.13)$$

wobei eine Rußdichte  $\rho_{\text{Ruß}}$  von  $1,8 \text{ g/cm}^3$  angenommen wird. Zudem kann mit der Annahme sphärischer Partikel aus Molmasse  $M_{\mu_{1,i}}^P$  und der Dichte  $\rho_{\text{Ruß}}$  auch der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt werden

$$D_{\text{Ruß}} = \sqrt[3]{\frac{6M_{\mu_0}^P}{\pi\rho_{\text{Ruß}}N_A}}. \quad (3.14)$$

Die Rußausbeute  $Y_{\text{Ruß}}$ , der Anteil der zu Ruß reagierten C-Atome, lässt sich einfach aus den ersten Momenten des Kohlenstoffs berechnen

$$Y_{\text{Ruß}} = \frac{\mu_{1,\text{C}}^P}{c_{\text{C},0}}. \quad (3.15)$$

Hierbei steht  $c_{\text{C},0}$  für die Konzentration der Kohlenstoffatome am Brenner, die sich aus der Konzentration der zugeführten Brennstoffe und der Anzahl, der darin jeweils enthaltenen C-Atome berechnen lässt.

Die Zusammensetzung, das heißt das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff, der Partikel lässt sich aus den entsprechenden ersten Momenten berechnen mit

$$\frac{\text{C}}{\text{H}} = \frac{\mu_{1,\text{C}}}{\mu_{1,\text{H}}}. \quad (3.16)$$

Das hier dargestellte detaillierte Rußmodell wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Simulation laminarer Vormischflammen implementiert. Der Aufbau des daraus resultierenden Computerprogramms wird, zusammen mit den für das Rußmodell erforderlichen

Erweiterungen, in Kapitel 4 beschrieben.

## 3.2. Semi-empirisches Modell

Semi-empirische Modelle werden in der Literatur für verschiedene Systeme verwendet [89–92]. Allerdings müssen diese Modelle aufgrund der reduzierten Formulierung der Rußbildung an das jeweilige System angepasst werden, wohingegen für die detaillierten Modelle aufgrund der physikalisch und chemisch genaueren Beschreibung der Vorgänge keine Anpassung erforderlich ist.

Das hier verwendete semi-empirische Modell basiert auf der Arbeit von Soijka [6] und Naydenova [7] und unterscheidet sich von den zuvor beschriebenen detaillierten Modellen durch seine Einfachheit und durch seine Anwendbarkeit. Der geringere Rechenaufwand des semi-empirischen Modells ermöglicht die Verwendung in Simulationen komplexer technischer Systeme, in denen detaillierte Modelle nicht eingesetzt werden können. So wurden frühere Versionen dieses Rußmodells in Simulationen von Dieselmotoren [5] und Gasturbinen [4] implementiert.

Die Rußbildung wird im semi-empirischen Modell durch zwei Gleichungen repräsentiert. Diese beschreiben die Änderung der Anzahl und Masse der Partikel mit der Zeit durch Ratengleichungen der Rußkonzentration und des Rußvolumenbruchs. Informationen über die Größe und Häufigkeit der einzelnen Partikel, die Größenverteilung, können so nicht bestimmt werden, da hierbei lediglich Mittelwerte berechnet werden.

Die Berücksichtigung von nur zwei zusätzlichen Gleichungen für die Rußbildung stellt eine deutliche Verringerung des Rechenaufwands gegenüber der dKM dar, für die im einfachsten Fall 16 zusätzliche Gleichungen notwendig sind (s. Abschnitt 3.1). Darüber hinaus wird im semi-empirischen Modell eine Vereinfachung erreicht, indem die Vielzahl, der bei der Rußbildung ablaufenden Vorgänge, zu vier Hauptprozessen gruppiert werden: der Keimbildung, der Koagulation, dem Oberflächenwachstum und der Oxidation.

Die Keimbildung wird hier vereinfachend formuliert als die Entstehung von Rußpartikeln aus Propargyl und Phenyl, wobei jeweils zwei Moleküle miteinander reagieren. Sie ist somit abhängig von deren Konzentrationen in der Gasphase  $c_{C_3H_3}$  und  $c_{C_6H_5}$ . Die Reaktion zweier Propargylmoleküle miteinander repräsentiert dabei die Bildung des ersten aromatischen Ringes [19], der als Basis für die Entstehung von PAK angesehen wird. Dieser Reaktionpfad dominiert bei hohen Temperaturen und mit aliphatischen Brennstoffen. Bei aromatischen Brennstoffen sind ferner Reaktionspfade möglich, die direkt aus den bereits vorhandenen aromatischen Ringen zu PAK und somit Rußpartikeln führen, ohne zuvor zu kleineren Kohlenwasserstoffen abgebaut zu werden. Dies gilt besonders bei

niedrigen Reaktionstemperaturen. Um dieses Verhalten abbilden zu können, wird hier im Vergleich zu den Modellen von Naydenova [7] und Sojka [6] zusätzlich die Keimbildung aus Phenyl berücksichtigt.

Die Koagulation wird betrachtet als die Kollision zweier Partikel, wodurch ein einzelnes, größeres Partikel entsteht. Dabei bleibt die Gesamtmasse gleich, es ändert sich lediglich die Anzahl der Partikel. Beeinflusst wird die Koagulation dabei von der Konzentration der Rußpartikel  $c_{\text{Ruß}}$ , da von dieser die Häufigkeit eines Zusammenstoßes zweier Partikel abhängt.

Die Partikelanzahl wird nur von der Keimbildung und der Koagulation beeinflusst, somit hängt die Ratengleichung der Rußkonzentration lediglich von diesen beiden Prozessen ab

$$\frac{dc_{\text{Ruß}}}{dt} = \underbrace{\alpha_1 c_{\text{C}_3\text{H}_3}^2 + \alpha_2 c_{\text{C}_6\text{H}_5}^2}_{\text{Keimbildung } \tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2} - \underbrace{\beta c_{\text{Ruß}}^2}_{\text{Koagulation}} . \quad (3.17)$$

Neben den zuvor erwähnten Konzentrationen werden die Keimbildung und die Koagulation in Gl. 3.17 von den Parametern  $\alpha_i$  und  $\beta$  beeinflusst. Dabei repräsentiert  $\alpha_1$  den Beitrag von Propargyl, der Einfluss von Phenyl wird durch  $\alpha_2$  wiedergegeben. Die Berücksichtigung von lediglich zwei Gasphasenspezies bei der Entstehung von Rußpartikeln stellt dabei eine starke Vereinfachung der realen Vorgänge dar. Aus diesem Grund ist eine theoretische Herleitung der Parameterwerte von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  nicht möglich. Sie werden daher so angepasst, dass sie die experimentell bestimmten Ergebnisse wiedergeben. Im Gegensatz dazu kann der Wert der Stoßzahl  $\beta$  für die Kollision zweier Partikel hergeleitet werden [11].

Die Keimbildung beeinflusst, anders als die Koagulation, auch die Masse bzw. das Volumen der Partikel. Darüber hinaus wird das Volumen der Partikel ebenfalls durch das Oberflächenwachstum und die Oxidation bestimmt. Das Oberflächenwachstum hängt im Modell nur von der Konzentration des Acetylen  $c_{\text{C}_2\text{H}_2}$  ab, da dieses als die Spezies mit dem größten Beitrag zur Massezunahme der Partikel betrachtet [13] wird. Für die Oxidation, also die Verkleinerung der Partikel, wird OH als relevanteste Spezies angesehen [50], darum wird hier nur die Konzentration  $c_{\text{OH}}$  berücksichtigt.

Diese drei Prozesse geben zusammen den Einfluss auf die Masse bzw. das Volumen der Rußpartikel wieder und werden in der Ratengleichung für den Rußvolumenbruch



zusammengefasst

$$\begin{aligned} \frac{df_V}{dt} = & \underbrace{\delta_1 c_{C_3H_3}^2 + \delta_2 c_{C_6H_5}^2}_{\text{Keimbildung}} \\ & + \underbrace{\gamma c_{C_2H_2} c_{Ru\beta}^{1/3} f_V^{2/3} \left(1 - \frac{f_V}{f_{V,\infty}}\right)}_{\text{Oberflächenwachstum } \tilde{\gamma}} \\ & - \underbrace{\epsilon c_{OH} c_{Ru\beta}^{1/3} f_V^{2/3}}_{\text{Oxidation } \tilde{\epsilon}}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Die beiden Parameter  $\delta_1$  und  $\delta_2$  entsprechen den bereits in Gl. 3.17 erwähnten Parametern  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  für die Keimbildung. Es muss jedoch eine Dimensionsanpassung für deren Verwendung in der Ratengleichung des Volumenbruchs durchgeführt werden

$$\delta_i = \alpha_i \frac{M_{Ru\beta}}{\rho_{Ru\beta}}. \quad (3.19)$$

Hierbei wird angenommen, dass die Partikel eine Dichte von  $\rho_{Ru\beta} = 1,8 \text{ g/cm}^3$  haben [12, 13]. Für die molare Masse der Partikel wird  $M_{Ru\beta} = 781,2 \text{ g/mol}$  gewählt. Dies entspricht der Masse von zehn Benzolmolekülen.

Die Beiträge des Oberflächenwachstums und der Oxidation in Gl. 3.18 wurden aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet [9, 11], indem ein Wachstumsgesetz erster Ordnung angenommen wurde. Die hierbei getroffene Annahme sphärischer Partikel führt bei der Berechnung der Oberfläche zu den in Gl. 3.18 ersichtlichen gebrochen-rationalen Exponenten.

Die zu den entsprechenden Prozessen gehörenden Modellparameter  $\gamma$  und  $\epsilon$  in Gl. 3.18 repräsentieren stoffspezifische Eigenschaften von  $C_2H_2$  und  $OH$ , wie z.B. die molare Masse. Die genaue Herleitung der Beiträge von Oberflächenwachstum und Oxidation sowie der zugehörigen Parameter  $\gamma$  und  $\epsilon$  ist bei Naydenova [7] beschrieben.

Für das Oberflächenwachstum wird ein zusätzlicher empirischer Faktor  $1 - f_V/f_{V,\infty}$  berücksichtigt. Dieser limitiert den Beitrag des Oberflächenwachstums auf eine obere Grenze, den maximalen Volumenbruch  $f_{V,\infty}$ , der experimentell bestimmt werden kann. Dieser Wert spielt eine wichtige Rolle für die Übereinstimmung des semi-empirischen Rußmodells mit dem Experiment. Er wird allerdings bei experimentellen Untersuchungen nicht immer angegeben.

Um dennoch das vereinfachte Modell verwenden zu können, werden für die interessierenden Bedingungen Simulationen mit dem detaillierten Modell [85] durchgeführt und aus diesen Resultaten der maximale Rußvolumenbruch bestimmt. Die Temperaturab-

hängigkeit dieser Ergebnisse wird im semi-empirischen Modell durch Verwendung der Gleichung

$$f_{V,\infty}^{\text{fit}}(T) = \frac{a_1}{a_2} \exp\left(\frac{-(T - a_3)^2}{a_2}\right) \quad (3.20)$$

berücksichtigt. Dafür müssen die Parameter  $a_i$  so angepasst werden, dass sich eine möglichst große Übereinstimmung mit den glockenförmigen Ergebniskurven des detaillierten Modells ergibt.

Unter manchen Bedingungen kann so allerdings nur eine sehr schlechte Übereinstimmung mit den Ergebnissen des detaillierten Modells erreicht werden. In diesen Fällen wird eine zweite glockenförmige Verteilungskurve hinzuaddiert

$$f_{V,\infty}^{\text{fit}}(T) = \frac{a_1}{a_2} \exp\left(\frac{-(T - a_3)^2}{a_2}\right) + \frac{b_1}{b_2} \exp\left(\frac{-(T - b_3)^2}{b_2}\right), \quad (3.21)$$

und durch Veränderung der Parameter  $a_i$  und  $b_i$  erneut eine Anpassung an die Simulationsergebnisse durchgeführt.

Mit diesem Vorgehen kann das semi-empirische Modell für einen ganzen Temperaturbereich verwendet werden, auch wenn darin der maximale Volumenbruch nur bei einzelnen Temperaturen bekannt ist. Diese Werte von  $f_{V,\infty}$  für die Anpassung der Fit-Kurve können aus dem Experiment übernommen werden oder müssen, falls dies nicht möglich ist, durch Simulationen mit dem detaillierten Modell bestimmt werden.

Mit der aus Gl. 3.17 berechneten Rußkonzentration und dem Volumenbruch aus Gl. 3.18 lassen sich, wie beim detaillierten Rußmodell, weitere Rußcharakteristika berechnen. So ergibt sich der Partikeldurchmesser  $D_{\text{Ruß}}$  aus

$$D_{\text{Ruß}} = \sqrt[3]{\frac{6f_V}{\pi c_{\text{Ruß}} N_A}}, \quad (3.22)$$

wobei, wie bei der Bestimmung der Beiträge des Oberflächenwachstums und der Oxidation, sphärische Partikel angenommen werden.

Außerdem lässt sich aus dem Rußvolumenbruch die Rußausbeute  $Y_{\text{Ruß}}$  bestimmen. Hierfür wird zunächst die Konzentration  $c_{\text{C,Ruß}}$ , der im Ruß enthaltenen Kohlenstoffatome, berechnet

$$c_{\text{C,Ruß}} = \frac{f_V \rho_{\text{Ruß}}}{M_{\text{C}}}, \quad (3.23)$$

mit der oben erwähnten Rußdichte  $\rho_{\text{Ruß}}$  und der molaren Masse des Kohlenstoffs  $M_{\text{C}}$ . Aus dieser Konzentration und den anfänglich im System enthaltenen Kohlenstoffatomen

$c_{C,0}$  ergibt sich die Rußausbeute

$$Y_{\text{Ruß}} = \frac{c_{C,\text{Ruß}}}{c_{C,0}}. \quad (3.24)$$

Dafür wird die anfängliche Kohlenstoff-Konzentration  $c_{C,0}$  aus der Konzentration der Brennstoffe und der Anzahl darin enthaltener C-Atome bestimmt.

Die Rußbildung wird im Modell von den in Gl. 3.17 und Gl. 3.18 implementierten Gasphasenspezies beeinflusst. Aus Gründen der Massenerhaltung muss allerdings auch bei den Konzentrationen dieser Spezies die Rußbildung berücksichtigt werden. Diese Kopplung des semi-empirischen Rußmodells mit den Vorgängen in der Gasphase findet über Ratengleichungen statt, indem die chemischen Quellterme um die jeweiligen Beiträge aus der Rußbildung ergänzt werden

$$\frac{dC_{\text{C}_3\text{H}_3}}{dt} = \left[ \frac{dC_{\text{C}_3\text{H}_3}}{dt} \right]_{\text{Gas}} - 2\tilde{\alpha}_1, \quad (3.25)$$

$$\frac{dC_{\text{C}_6\text{H}_5}}{dt} = \left[ \frac{dC_{\text{C}_6\text{H}_5}}{dt} \right]_{\text{Gas}} - 2\tilde{\alpha}_2, \quad (3.26)$$

$$\frac{dC_{\text{C}_2\text{H}_2}}{dt} = \left[ \frac{dC_{\text{C}_2\text{H}_2}}{dt} \right]_{\text{Gas}} - \tilde{\gamma} \frac{\rho_{\text{Ruß}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_2}}, \quad (3.27)$$

$$\frac{dC_{\text{OH}}}{dt} = \left[ \frac{dC_{\text{OH}}}{dt} \right]_{\text{Gas}} - \tilde{\epsilon} \frac{\rho_{\text{Ruß}}}{M_{\text{OH}}}. \quad (3.28)$$

Dabei stehen  $\tilde{\alpha}_1$ ,  $\tilde{\alpha}_2$ ,  $\tilde{\gamma}$  und  $\tilde{\epsilon}$  für die Beiträge der Keimbildung von Propargyl und Phenyl, das Oberflächenwachstum und die Oxidation (s. Gl. 3.17 und Gl. 3.18). Für die aus der Gleichung des Volumenbruchs resultierenden Beiträge, muss, wie bereits in Gl. 3.23, eine Dimensionstransformation auf die entsprechende Konzentration vorgenommen werden.

Das hier beschriebene semi-empirische Rußmodell wurde bisher nur für die Simulation von räumlich homogenen Systemen, wie Stoßrohrexperimente, implementiert. Hierfür wurde das Programm HOMREA [59] um die oben beschriebenen Gleichungen erweitert. Eine Verwendung des semi-empirischen Modells in Flammen (räumlich ein- oder mehrdimensionalen Systemen) ist derzeit noch nicht möglich.

## 4. Implementierung

Dieses Kapitel beschreibt die Implementierung des im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Programms für die Simulation der Rußbildung in einer laminaren Vormischflamme mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen detaillierten Modell. Dafür wird zunächst der generelle Aufbau des Programms und der darin ablaufenden Vorgänge beschrieben, danach werden die Besonderheiten für die Berechnung der Polymere und deren Implementierung erklärt. Der letzten Abschnitt des Kapitels geht auf die hier verwendeten Randbedingungen ein.

### 4.1. Aufbau des Programms

Das in dieser Arbeit entwickelte und für die Simulationen im folgenden Kapitel verwendete Programm setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Im Programmteil `SIIN` (Simulation Interface) werden die für die Berechnung relevanten Daten eingelesen und vorbereitet. Diese werden an den zweiten Programmteil `FLASI` (Flame Simulation) übergeben, in dem dann die Simulation der Flamme stattfindet. Einen schematischen Überblick über den Aufbau des Programms gibt Abb. 4.1.

Der Programmteil `SIIN` wurde, wegen den sich wiederholenden Elementen, wie Spezies oder Reaktionen, in C++ erstellt, da sich die objektorientierte Programmierung hierfür sehr gut eignet. Für die Implementierung von `FLASI` wurde Fortran90 verwendet, da dieser Teil des Programms auf dem Fortran-Programm `MIXFLA` [58,61,93] aufbaut.

In `SIIN` wird zuerst die Klasse `initialize` ausgeführt, in der das Einlesen und Verarbeiten der Eingabedateien (s. Abb. 4.1) stattfindet. Hierfür wird die Initialisierungsdatei `sim.ini` ausgewertet, in der die Pfade zu den jeweiligen Eingabedateien angegeben sind. Aus den Daten der Eingabedateien werden in `initialize` Listen erzeugt, in denen die Eigenschaften der einzelnen Spezies und Reaktionen gespeichert werden. Außerdem wird eine Klasse `conditions` aufgebaut, in der die Simulationsbedingungen, wie z.B. die Simulationsdauer, hinterlegt werden. Die so im C++-Teil des Programms erzeugten Datenstrukturen werden in der Klasse `processing` unter Verwendung von Modulen an den Fortran90-Teil des Programms übergeben.

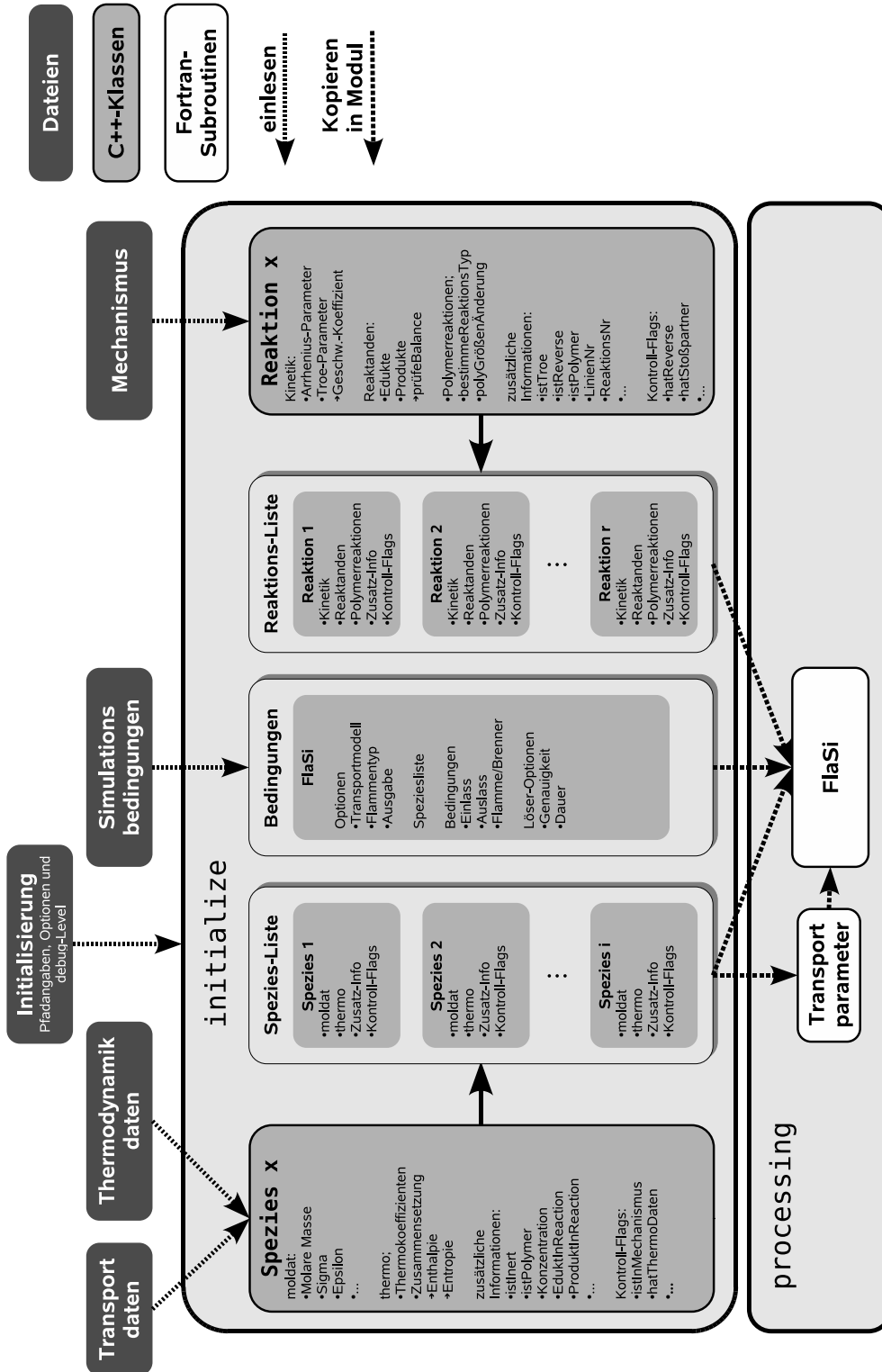


Abb. 4.1: Übersicht über den Aufbau des Programms **SiIN** mit dem Aufruf der Flammensimulation **FLASi**.

Außerdem werden in `processing` durch Unterprogramme, die auf Teilen des Fortranprogramms `MIXFLA` basieren, Transportparameter der Spezies bestimmt, die später in `FLASI` genutzt werden. Hierfür werden in einem relevanten Temperaturbereich die dynamische Viskosität (Gl. 2.48), die binären Diffusionskoeffizienten (Gl. 2.55) und die Wärmeleitfähigkeit (Gl. 2.64) für alle Spezies berechnet. An diese temperaturabhängigen Werte wird jeweils ein Polynom vierten Grades angefügt. Die so gewonnen Koeffizienten werden in Modulen gespeichert, auf die `FLASI` zugreifen kann. Dies beschleunigt die Berechnung der Transporteigenschaften, da für die Bestimmung des jeweiligen Wertes lediglich das Polynom vierten Grades gelöst werden muss.

Nach diesen vorbereitenden Arbeitsschritten wird in `processing` die Simulation der laminaren Vormischflamme im Fortran-Teil `FLASI` gestartet. Die darin stattfindenden Prozesse sind in Abb. 4.2 schematisch dargestellt.

Zunächst wird eine Initialisierung durchgeführt, bei der die aus dem C++-Teil übergebenen Daten in den Modulen ausgewertet und anhand dieser die Simulationsbedingungen bestimmt werden. Im nächsten Schritt werden, die für einen Restart der Simulation benötigten, Zustandswerte eingelesen oder es werden für einen Neustart die entsprechenden Profile generiert. Danach werden aus den gegebenen Werten durch ein Newton-Verfahren (NLEQ1, [94]) konsistente Startbedingungen bestimmt. Mit diesen Startwerten beginnt dann die Lösung des DAE-Lösers (LIMEX, [95]), der die einzelnen Zeitschritte bis zum Erreichen der angegebenen Endzeit berechnet. Dabei werden für jeden Zeitschritt die Massen- und Energieerhaltungsgleichungen (s. Gl. 2.84 und 2.89) gelöst. Die räumlich Beschreibung der Flamme wird hierbei durch die Diskretisierung an so genannten Gitterpunkten erreicht [8]. Die so berechneten Ergebnisse können an verschiedenen Stellen des Programms in Tabellenform oder als Diagramm ausgegeben werden.

Die zur Berechnung der neuen Zeitschritte erforderlichen Ratengleichungen werden in der Subroutine `function.f90` bestimmt, deren Aufbau in Abb. 4.3 schematisch dargestellt ist. Sie verdeutlicht die Abläufe und Subroutinen-Aufrufe, durch die aus den Ergebnissen des letzten Zeitschritts die Ratengleichungen der Massenbrüche und der Temperatur ermittelt werden.

Hierfür werden zunächst die aktuell gültigen Zustandsvariablen und thermodynamischen Größen bestimmt. Anschließend werden die für die Ratengleichungen erforderlichen Ortsgradienten bestimmt, die auch für die folgende Berechnung der Transporteigenschaften verwendet werden. Den nächsten Schritt bei der Bestimmung der Erhaltungsgleichungen stellt die Berechnung des chemischen Quelltermes dar.

Wird bei einer Simulation ein experimentelles Temperaturprofil berücksichtigt, so wird

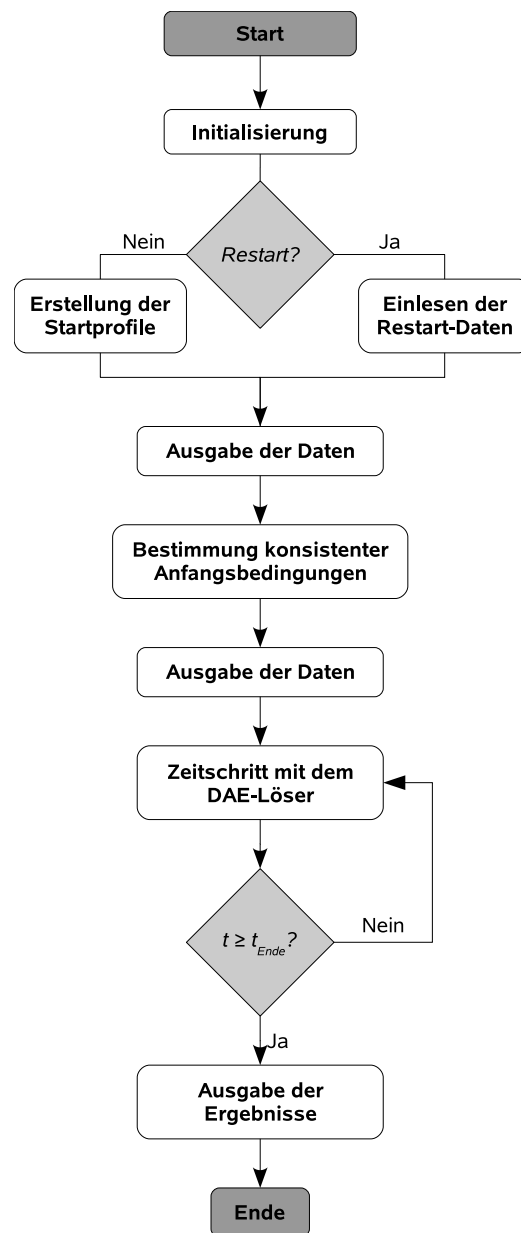


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Abläufe im Flammensimulationsteil FLASi des Programms SIN.

zusätzlich die Subroutine `interpolation` aufgerufen. Sie interpoliert aus dem gegebenen Profil die für die jeweiligen Gitterpunkte gültige Temperatur. Der letzte Schritt für die vollständige Formulierung der Ratengleichungen ist die Bestimmung der Raten an den Rändern. Dies geschieht in der Subroutine `boundaryConditions`.

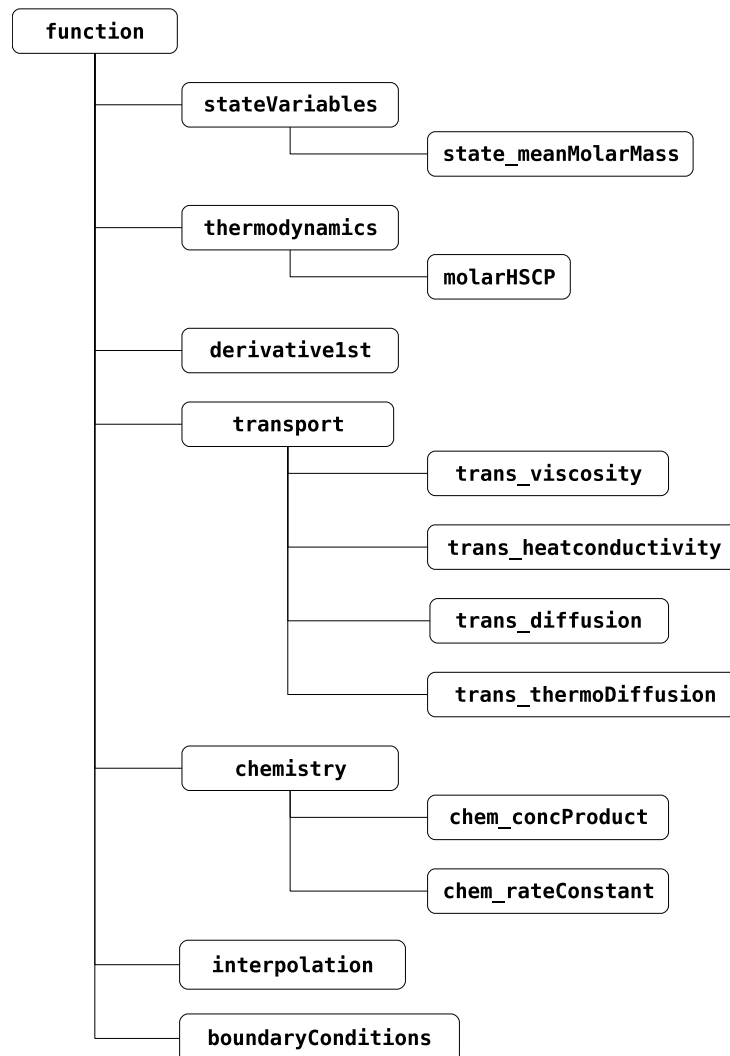


Abb. 4.3: Übersicht der verschiedenen Subroutinenaufrufe für die Berechnung der Erhaltungsgleichungen in `function.f90`.

Einen genaueren Überblick, der in `function.f90` verwendeten Variablen, gibt Abb. 4.4. Hier wird dargestellt, wie aus der Lösung des letzten Zeitschritts, die für die Berechnung der Ratengleichungen benötigten Werte, gewonnen werden und in welchen Subroutinen dies stattfindet.



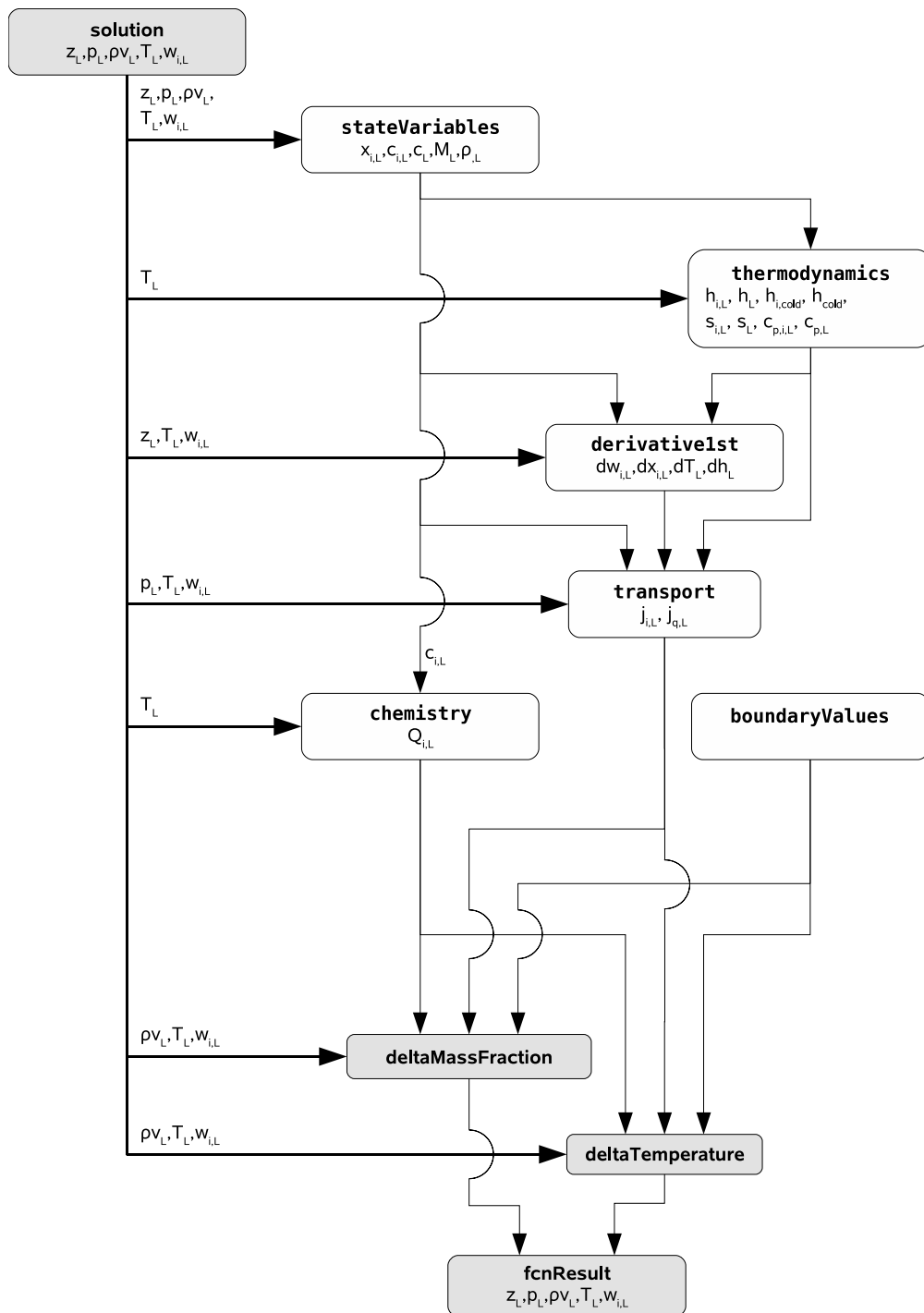


Abb. 4.4: Schematische Übersicht über die Verwendung einzelner Variablen in `function.f90` und den darin aufgerufenen Subroutinen (Variablen: grau, Subroutinen: weiß).

## 4.2. Polymerspezies

Das detaillierte Rußmodell beschreibt, wie in Abschnitt 3.1 erklärt, die Prozesse der Rußbildung mit Hilfe von Polymeren und den dazugehörigen Polymergleichungen. Eine der wesentlichen Eigenschaften der Polymere oder, wie im Falle der Rußbildung, der Partikel ist ihre variable Größe. Diese Änderung der molaren Masse und die daraus resultierenden Implementierungen werden im ersten Unterabschnitt erklärt. Die besonderen Transporteigenschaften der Polymere und letztlich die Formulierung der entsprechenden Erhaltungsgleichungen sind Inhalt der weiteren Unterabschnitte.

Die hier beschriebenen Besonderheiten gelten für alle im Rußmodell vorkommenden Polymerspezies, der Einfachheit halber werden diese allerdings nicht gesondert aufgeführt. So werden im Folgenden nicht die Momente  $\mu_0^P$  und  $\mu_{1,i}^P$  verwendet, sondern es wird lediglich zwischen den nullten Momenten  $\mu_0$  und den ersten Momenten  $\mu_{1,i}$  eines Polymers unterschieden. An manchen Stellen wird als Vereinfachung davon auch  $\mu_1$  verwendet, dann gilt diese Formulierung für jedes der ersten Momente  $\mu_{1,C}$ ,  $\mu_{1,H}$  und  $\mu_{1,O}$ .

Da in den folgenden Formulierungen auch die räumliche Auflösung der Flamme berücksichtigt wird und damit die Diskretisierung an Gitterpunkten, werden die verwendeten Variablen zusätzlich mit dem jeweiligen Gitterpunkt  $L$  indiziert.

### 4.2.1. Molare Masse der Polymerspezies

Die molare Masse der Polymere stellt eine Besonderheit im Vergleich zu den Molmassen der Gasphasenspezies dar. Sie ist nicht konstant, sondern ändert sich im Verlauf der Simulation in Abhängigkeit der enthaltenen Monomere, also mit der Größe der Partikel. Dies erfordert eine besondere Behandlung, sowohl für die nullten Momente  $\mu_{0,L}$ , die Polymerspezies, als auch die ersten Momente  $\mu_{1,i,L}$ . Diese werden hier als Monomerspezies bezeichnet.

Für die in Abschnitt 4.1 beschriebene Bestimmung der Transportparameter im Programmteil SHN ist die Größe der Partikel noch nicht bekannt, weshalb an dieser Stelle eine, in der Eingabedatei vorgegebene, Molmasse für die Polymerspezies  $\hat{M}_{\mu_0}$  verwendet wird. Diese entspricht allerdings nicht der realen, aus der Massenerhaltung bestimmten molaren Masse der Polymerspezies  $M_{\mu_0,L}$ , die sich aus den Molenbrüchen und den molaren Massen der Monomerspezies zusammensetzt

$$M_{\mu_0,L} = \frac{\sum x_{\mu_{1,i},L} M_{\mu_{1,i}}}{x_{\mu_0,L}}. \quad (4.1)$$

Diese kann allerdings nur berechnet werden, wenn neben den Molmassen der Monomere

$M_{\mu_1,i}$  auch die jeweiligen Molenbrüche  $x_{\mu_1,i,L}$  bekannt sind, die auch für die Bestimmung der Spezieskonzentrationen zur Berechnung des chemischen Quellterms benötigt werden.

Für die verschiedenen Zeitschritte sind aus den Ratengleichungen 4.17 zunächst aber nur die Massenbrüche der einzelnen Spezies  $w_{i,L}$  bekannt. Aus diesen werden mit Gl. 2.6 die Molenbrüche bestimmt, wofür allerdings auch die mittlere molare Masse gebraucht wird. Die hierfür verwendete vorläufige mittlere molare Masse  $\overline{M}_L^*$  wird mit

$$\overline{M}_L^* = \frac{1}{\sum_{i \neq \mu_0} w_{i,L} M_i}. \quad (4.2)$$

aus den Massenbrüchen der Gasphasen- und Monomerspezies berechnet. Die so resultierende mittlere molare Masse ist kleiner als die Tatsächliche, da hier die Monomere als einzelne Moleküle behandelt werden und nicht als Bestandteil einer Polymerspezies.

Mit der vorläufigen mittleren molaren Masse  $\overline{M}_L^*$  werden die vorläufigen Molenbrüche  $x_{i,L}^*$  für alle Spezies berechnet aus

$$x_{i,L}^* = w_{i,L} \frac{\overline{M}_L^*}{M_i} \quad (4.3)$$

bzw.

$$x_{\mu_0,L}^* = \hat{w}_{\mu_0,L} \frac{\overline{M}_L^*}{\hat{M}_{\mu_0}}. \quad (4.4)$$

Für die Polymerspezies wird hier die vorgegebene molare Masse  $\hat{M}_{\mu_0}$  verwendet. Der Massenbruch der Polymerspezies  $\hat{w}_{\mu_0}$  beruht auf  $\hat{M}_{\mu_0}$  und gibt folglich nicht den realen Anteil der Polymere an der Masse wieder.

Da die Molenbrüche sowohl für die Polymer-, als auch die Monomerspezies berechnet werden, ergibt sich  $\sum x_{i,L}^* > 1$ . Diese Summe ist auf die Monomerspezies normiert und um den Beitrag der Polymerspezies größer als 1. Durch Aufsummieren der Molenbrüche ohne die Monomerspezies ergibt sich der Korrekturfaktor  $f_{x_i^*,L}$

$$f_{x_i^*,L} = \sum_{i \neq \mu_1} x_{i,L}^*. \quad (4.5)$$

Die Division der Molenbrüche  $x_{i,L}^*$  durch den Faktor  $f_{x_i^*,L}$  führt dann zu einer Normierung der Molenbrüche auf die tatsächliche Anzahl der Moleküle, also der Gasphasen- und Polymerspezies und es ergeben sich die realen Molenbrüche  $x_{i,L}$ , die für die Bestimmung

der Konzentrationen  $c_{i,L}$  verwendet werden können:

$$x_{i,L} = \frac{x_{i,L}^*}{f_{x_i^*,L}}. \quad (4.6)$$

Neben den Molenbrüchen kann mit Faktor  $f_{x_i^*,L}$  aus dem vorläufigen  $\overline{M}_L^*$  auch die reale mittleren Molmasse  $\overline{M}_L$  der Mischung bestimmt werden:

$$\overline{M}_L = \frac{\overline{M}_L^*}{f_{x_i^*,L}}. \quad (4.7)$$

#### 4.2.2. Transporteigenschaften der Polymerspezies

Die Transporteigenschaften der Polymerspezies weichen aufgrund der variablen und deutlich größeren Partikelmasse von den Eigenschaften der Gasphasenspezies ab. Deshalb werden für die Berechnung des Partikeltransports Diffusionskoeffizienten und die Thermoeffusionskoeffizienten verwendet, die sich von den in Abschnitt 2.4 gegebenen Gleichungen 2.55 und 2.60 unterscheiden.

##### 4.2.2.1. Dynamische Viskosität

Die Viskositäten der einzelnen Spezies werden in FLASi für die jeweiligen Temperaturen aus Polynomen berechnet (s. Abschnitt 4.1). Bei der Bestimmung der Polynomparameter ist allerdings nur die vorgegebene, initiale Molmasse der Polymerspezies  $\hat{M}_{\mu_0}$  bekannt, und so ergibt sich hier für die Polymerspezies nach Gl. 2.48

$$\hat{\eta}_{\mu_0,L} = 2,6696 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{\hat{M}_{\mu_0} T_L}}{\sigma_{\mu_0}^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (4.8)$$

die, auf diese molare Masse bezogene, dynamische Viskosität  $\hat{\eta}_{\mu_0,L}$ . Diese wird mit der aus Gl. 4.1 bestimmten momentan realen Molmasse  $M_{\mu_0,L}$  korrigiert

$$\eta_{\mu_0,L} = \hat{\eta}_{\mu_0,L} \sqrt{\frac{M_{\mu_0,L}}{\hat{M}_{\mu_0}}}, \quad (4.9)$$

wodurch sich eine, der aktuellen Größe der Polymerspezies entsprechende, Viskosität ergibt.

Die dynamische Gemischviskosität  $\eta_L^M$  der Mischung wird nach Gl. 2.49 bestimmt. Bei der Aufsummierung der Viskositäten werden allerdings nur die Gasphasenspezies und die Polymerspezies mit der korrigierten Viskosität  $\eta_{\mu_0,L}$  berücksichtigt.

#### 4.2.2.2. Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient der Polymerspezies wird nach Seinfeld und Pandis [79] in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser berechnet, wobei die hier verwendete Formulierung von Mauss [96] übernommen wurde. Dabei berechnet sich der Diffusionskoeffizient nach

$$D_{\mu_0,L} = \frac{3}{2\rho_L} \sqrt{\frac{\overline{M}_L k_B T_L}{2\pi N_A}} \frac{1}{d_{\mu_0}^2} \quad (4.10)$$

$$= 2.86528 \cdot 10^{-24} \sqrt{\overline{M}_L T_L} \frac{1}{\rho_L d_{\mu_0,L}^2}. \quad (4.11)$$

Dafür wird der Partikeldurchmesser  $d_{\mu_0}$  in Abhängigkeit der molaren Masse des Partikels und der Dichte von Ruß  $\rho_{\text{Ruß}}$  bestimmt:

$$d_{\mu_0,L} = \sqrt[3]{\frac{6 M_{\mu_0,L}}{\pi \rho_{\text{Ruß}} N_A}} = 1.46921 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{M_{\mu_0,L}}{\rho_{\text{Ruß}}}}. \quad (4.12)$$

Die Diffusionskoeffizienten der Gasphasenspezies werden unverändert nach Gl. 2.59 berechnet. Bei der dort enthaltenen Aufsummierung werden allerdings lediglich die Gasphasenspezies berücksichtigt.

#### 4.2.2.3. Thermodiffusion

Die Thermodiffusion der Partikel wird nach Gl. 2.63 berechnet. Für die Polymerspezies ergibt sich so

$$D_{\mu_0,L}^T = 0,55 \frac{\eta_L^M}{\rho_L} \hat{w}_{\mu_0,L}, \quad (4.13)$$

mit dem auf die vorgegebene molare Masse  $\hat{M}_{\mu_0}$  bezogenen Massenbruch  $\hat{w}_{\mu_0}$ . Der Beitrag der Monomerspezies zur Thermodiffusion berechnet sich mit Verwendung der jeweiligen Massenbrüche entsprechend:

$$D_{\mu_1,L}^T = 0,55 \frac{\eta_L^M}{\rho_L} w_{\mu_1,L}. \quad (4.14)$$

Die dynamische Gemischviskosität  $\eta_L^M$  in Gl. 4.13 und 4.14 wird dabei, wie in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben, berechnet.

#### 4.2.2.4. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wird, wie die Viskosität, aus den Fitparametern des Polynoms berechnet. Allerdings ist auch hier bei der Bestimmung der Parameter die reale Molmasse der Polymerspezies nicht bekannt, so dass die vorgegebene molare Masse  $\hat{M}_{\mu_0}$  verwendet wird. Dies lässt sich durch die Verwendung der aktuellen Molmasse  $M_{\mu_0,L}$  korrigieren

$$\lambda_{\mu_0,L} = \hat{\lambda}_{\mu_0,L} \frac{\hat{M}_{\mu_0}}{M_{\mu_0,L}} \quad (4.15)$$

und so die momentane Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Für die Berechnung der Gemischwärmeleitfähigkeit nach Gl. 2.75 werden die Gasphasen- und die Polymerspezies berücksichtigt.

#### 4.2.3. Erhaltungsgleichungen der Polymerspezies

Die Beschreibung der Rußbildung durch Polymere führt nicht nur zu einer veränderten Beschreibung der chemischen und strukturellen Prozesse durch Polymerreaktionen (s. Abschnitt 3.1), sondern auch zu einer speziellen Behandlung der Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie. Im Gegensatz zu den Gasphasenspezies ist die Gesamtmasse der einzelnen Spezies nicht direkt proportional zur Anzahl der jeweiligen Moleküle, sondern es müssen für die Polymere getrennte Ratengleichungen aufgestellt werden, um die Massen- und Teilchenerhaltung zu gewährleisten. Die Ratengleichungen für die nullten Momente der Polymere dienen zur Teilchenerhaltung der Partikel, während die Gleichungen für die ersten Momente sowohl zur Massenerhaltung, als auch zur Teilchenerhaltung der C-, H- und O-Atome beitragen.

Der prinzipielle Aufbau der Massenerhaltungsgleichung bzw. der Ratengleichung der Massenbrüche entspricht Gl. 2.84 für die Gasphasenspezies. So ergibt sich für die Polymerspezies

$$\frac{\partial \hat{w}_{\mu_0,L}}{\partial t} = -\frac{\partial j_{\mu_0,L}}{\partial \psi_L} - \rho_L v_L \frac{\partial \hat{w}_{\mu_0,L}}{\partial \psi_L} + \frac{1}{\rho_L} r_{\mu_0,L}, \quad (4.16)$$

mit dem aus der vorgegebenen Molmasse  $\hat{M}_{\mu_0}$  berechneten Massenbruch  $\hat{w}_{\mu_0,L}$  und für die Ratengleichungen der Monomerspezies

$$\frac{\partial w_{\mu_1,L}}{\partial t} = -\frac{\partial j_{\mu_1,L}}{\partial \psi_L} - \rho_L v_L \frac{\partial w_{\mu_1,L}}{\partial \psi_L} + \frac{1}{\rho_L} r_{\mu_1,L}. \quad (4.17)$$

Die hierbei verwendeten Ortsgradienten der Massenbrüche werden entsprechend der Gradienten der Gasphasenspezies berechnet aus der Rückwärtsdifferenz zweier benach-

barter Gitterpunkte mit

$$\frac{\partial w_{i,L}}{\partial \psi_L} = \frac{w_{i,L} - w_{i,L-1}}{\psi_L - \psi_{L-1}}. \quad (4.18)$$

Die in Gl. 4.16 und 4.17 berücksichtigten Diffusionsflüsse der Momente werden nach Gl. 2.91, den Gasphasenspezies entsprechend berechnet. Es werden dabei die in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Diffusionskoeffizienten verwendet.

Die für die Berechnung der Diffusionsflüsse  $j_{i,L}$  nach Gl. 2.91 benötigten Ortsgradienten der Molenbrüche  $\frac{\partial x_{i,L}}{\partial \psi_L}$  und der Temperatur  $\frac{\partial T_L}{\partial \psi_L}$  werden entsprechend Gl. 4.18 bestimmt. Für die Gradienten der Diffusionsströme  $\frac{\partial j_{i,L}}{\partial \psi}$  werden die Diffusionsströme in beide Richtungen  $j_{i,L}^+$  und  $j_{i,L}^-$  berücksichtigt (zentrale Differenzen)

$$\frac{\partial j_{i,L}^{abs}}{\partial \psi_L} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial j_{i,L}^-}{\partial \psi_L} + \frac{\partial j_{i,L}^+}{\partial \psi_{L+1}} \right). \quad (4.19)$$

Diese Gradienten werden anteilig der jeweiligen Massenbrüche so korrigiert, dass sich absolut kein Diffusionsstrom ergibt

$$\frac{\partial j_{i,L}}{\partial \psi_L} = \frac{\partial j_{i,L}^{abs}}{\partial \psi_L} - w_{i,L} \sum_{k \neq \mu_0} \frac{\partial j_{k,L}^{abs}}{\partial \psi_L}. \quad (4.20)$$

Dies ist erforderlich, um an den einzelnen Gitterpunkten eine Änderung der Gesamtmasse zu verhindern. Dadurch geben die Gradienten nur relative Veränderungen wieder. Bei der Korrektur werden lediglich die Monomerspezies berücksichtigt, da diese die Masse der Polymere repräsentieren.

Der Quellterm  $r_{i,L}$  gibt die Änderung der einzelnen Massenbrüche durch die chemische Vorgänge wieder. Er ist das Produkt der Konzentrationsänderungsrate und der Molmasse

$$r_{i,L} = M_i \frac{\partial c_{i,L}}{\partial t}, \quad (4.21)$$

wobei auch hier für die Polymerspezies wieder die vorgegebene molare Masse  $\hat{M}_{\mu_0}$  verwendet wird.

Die Konzentrationsrate  $\frac{\partial c_{i,L}}{\partial t}$  gibt hier, wie auch für die Gasphasenspezies in Abschnitt 2.1 beschrieben, die über alle Reaktionen aufsummierte Änderung der Teilchenzahl wieder. Im Gegensatz zu den Elementarreaktionen der Gasphasenspezies ergeben sich für die verschiedenen Polymerreaktionen, neben den chemischen Änderungen, auch strukturelle Vorgänge, wie bei der Koagulation. Für diese Prozesse gelten, verglichen mit den Elementarreaktionen Gl. 2.23, teilweise deutlich kompliziertere Reaktionsgeschwin-

digkeiten (s. Tab. 3.2), die sowohl die Polymer-, als auch die Monomerkonzentrationen beeinflussen.

Um diese korrekt wiederzugeben, wird beim Einlesen des Mechanismus in SHN ein Algorithmus zur Analyse der Polymerreaktionen verwendet, der diese eindeutig identifiziert und den entsprechenden Reaktionstypen zuordnet. Anhand dieser Klassifizierung können dann in der Subroutine `chemistry` von FLASI sowohl die Änderungsraten der Polymer-, als auch der Monomerkonzentrationen bestimmt werden.

Die Formulierung der Energieerhaltung bleibt erhalten (s. Gl. 2.88 bzw. 2.89), es ändert sich durch die Polymere lediglich die Berechnung einzelner Beiträge:

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} = -\frac{1}{c_{p,L}} \left( \frac{\partial j_{q,L}}{\partial \psi_L} + \sum_{i \neq \mu_0} c_{p,i,L} j_{i,L} \frac{\partial T_L}{\partial \psi_L} \right) - \rho_L v_L \frac{\partial T_L}{\partial \psi_L} - \frac{1}{\rho_L c_{p,L}} \sum_{i \neq \mu_0} h_{i,L} r_{i,L}. \quad (4.22)$$

Für die Gemischwärmekapazität  $c_{p,L}$  werden dabei zusätzlich zu den Gasphasenspezies die Monomerspezies verwendet. Diese werden auch bei den Summen der Diffusionsbeiträge und des chemischen Quellterms berücksichtigt, da diese für den Diffusionsstrom  $j_{i,L}$  und den Chemieterm  $r_{i,L}$  die Einflüsse der tatsächlichen Masse der Partikel repräsentieren.

Die in Gl. 4.22 verwendeten spezifischen Wärmekapazitäten  $c_{p,i,L}$  und Enthalpien  $h_{i,L}$  der einzelnen Spezies werden aus Gl. 2.33 bzw. 2.34 berechnet und mit der jeweiligen Molmasse in spezifische Einheiten transformiert. Dabei wird, wie bei Richter et al. [12], der Parametersatz für Pyren ( $A_4$ ) berücksichtigt. Für die Monomerspezies werden hier die spezifischen Größen der Polymerspezies übernommen.

Außerdem wird im Beitrag für den Transport der Energie durch Wärmeleitung  $j_{q,L}$  die für die Polymerspezies angepasste Form der Wärmeleitfähigkeit (s. 4.2.2.4) berücksichtigt.

## 4.3. Randbedingungen

### 4.3.1. Kalte Seite

Die Randbedingungen an der kalten Seite, dem Einlass bzw. Brenner, hängen für die Massenbrüche vom Typ der Flamme - frei oder brennerstabilisiert - ab.

Für eine freie Flamme gelten am Einlass die in der Eingabedatei vorgegebenen Molbrüche, bzw. die daraus resultierenden Massenbrüche. Bei einer brennerstabilisierten Flamme wird jedoch zusätzlich eine Interaktion des einströmenden Gases mit dem Brenner berücksichtigt [93]. Dabei werden die Massenbrüche der einzelnen Spezies durch einen



Diffusionsstrom in den Brenner  $j_i^B$  beeinflusst, der sich aus dem Diffusionsstrom am zweiten Gitterpunkt  $j_{i,2}$  berechnet

$$j_i^B = j_{i,2} - w_{i,1} \sum_{k \neq \mu_0} j_{k,2}, \quad (4.23)$$

wobei durch eine Korrektur des Diffusionsstromes  $j_i^B$  eine Änderung der Gesamtmasse verhindert wird. Dies geschieht durch Berücksichtigung der Monomerspezies, die der tatsächlichen Masse der Polymere entsprechen.

Darüber hinaus wird eine Rekombination von Wasserstoffatomen zu molekularem Wasserstoff an der Brenneroberfläche berücksichtigt [93]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Rekombination  $k^R$  berechnet sich aus

$$k^R = \frac{1}{\text{HREC}} \sqrt{\frac{8RT_1}{\pi M_H}} c_{H,1}, \quad (4.24)$$

mit der Temperatur des Brenners  $T_1$ , der Molmasse von Wasserstoff  $M_H$  und der Konzentration des atomaren Wasserstoffs am ersten Gitterpunkt, also der Brenneroberfläche,  $c_{H,1}$ . Der Anteil, der zu berücksichtigenden Rekombinationen, kann im Simulationsprogramm durch **HREC** vorgegeben werden. Hier wurde angenommen, dass 1% der Wasserstoffatome am Brenner rekombiniert werden, damit ergibt sich **HREC** = 100.

Mit der Rekombinationskonstanten aus Gl. 4.24 werden die Änderungsraten von atomarem und molekularem Wasserstoff am Brenner angepasst

$$r_H^{\text{R,abs}} = -k^R M_H \quad (4.25)$$

$$r_{H_2}^{\text{R,abs}} = +\frac{1}{2} k^R M_{H_2}. \quad (4.26)$$

Diese absoluten Werte werden aufsummiert und anteilig der Massenbrüche korrigiert

$$r_H^R = r_H^{\text{R,abs}} - w_{H,1} \sum r_i^{\text{R,abs}} \quad (4.27)$$

$$r_{H_2}^R = r_{H_2}^{\text{R,abs}} - w_{H_2,1} \sum r_i^{\text{R,abs}}. \quad (4.28)$$

Am ersten Gitterpunkt, der Brenneroberfläche, ergeben sich so folgende Änderungsraten für die Spezies

$$\frac{\partial w_{i,1}}{\partial t} = j_i^B + \rho_1 v_1 (w_{i,1} - w_i^0) + r_i^R, \quad (4.29)$$

wobei der Rekombinationsbeitrag  $r_i^R$  lediglich bei atomarem und molekularem Wasserstoff beteiligt ist.

Zusätzlich wird für die Spezies mit dem größten Massenbruch  $w_{max,1}$ , im Allgemeinen die Überschuss-Spezies, eine Anpassung vorgenommen, mit der die Massenerhaltung gewährleistet werden kann

$$\frac{\partial w_{max,1}}{\partial t} = 1 - \sum_{k \neq \mu_0} w_{k,1}. \quad (4.30)$$

Auch hier werden die Monomerspezies berücksichtigt, da sie die tatsächliche Masse der Polymere repräsentieren.

Für die Temperatur wird an der kalten Seite die Einlasstemperatur aus der Eingabedatei festgelegt. Falls ein experimentelles Temperaturprofil verwendet wird, gilt ein darin angegebener Randwert für die kalte Seite.

### 4.3.2. Heiße Seite

An der Abgasseite der Flamme werden konstante Bedingungen am Rand gefordert, das heißt, der Gradient zwischen den Werten am letzten Gitterpunkt  $z$  und dem vorletzten  $z - 1$  ist Null, beide haben also den selben Wert. Für die Massenbrüche und die Temperatur ergeben sich so

$$\frac{\partial w_{i,z}}{\partial t} = w_{i,z} - w_{i,z-1} \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial T_z}{\partial t} = T_z - T_{z-1}. \quad (4.32)$$

Für die Spezies mit dem größten Massenbruch  $w_{max,z}$  wird allerdings, wie auch am kalten Rand, eine Korrektur zur Massenerhaltung durchgeführt

$$\frac{\partial w_{max,z}}{\partial t} = 1 - \sum_{k \neq \mu_0} w_{k,z}. \quad (4.33)$$

## 5. Ergebnisse

Dieses Kapitel zeigt die Ergebnisse, die sich für die Flammensimulation mit dem zuvor beschriebenen Programm FLASI ergeben, und es werden die Resultate des erweiterten semi-empirischen Modells für die Simulation von Stoßrohrexperimenten dargestellt.

Die thermodynamischen Daten für die Berechnung der Rückreaktionsraten (s. Abschnitt 2.3) werden, wie auch der Mechanismus für das Rußmodell, von Agafonov et al. [65] bzw. Naydenova [7] übernommen. Da dort Simulationen für räumlich-homogene Bedingungen durchgeführt werden und somit der Transport nicht berücksichtigt wird, sind aus diesen Quellen keine Daten für die Berechnung der stoffspezifischen Transporteigenschaften (s. Abschnitt 2.4) verfügbar. Darum werden hier Transportdaten von Richter et. al [12] verwendet, da diese bereits für die Simulation der Rußbildung in Flammen berücksichtigt wurden.

Diese Daten für die Berechnung von Transport und Thermodynamik werden, unabhängig vom jeweiligen Mechanismus, für alle in diesem Kapitel durchgeführten Simulationen verwendet.

### 5.1. Test des Simulationsprogramms

Die ersten Berechnungen mit dem neu erstellten Programm dienen zur Überprüfung der Implementierung. Hierfür wird zunächst die Berechnung der Gasphasenspezies, danach die der Polymerspezies, getestet.

#### 5.1.1. Berechnung der Gasphase

Die Berechnung der Gasphasenspezies in FLASI wird anhand der Verläufe der Speziesmolenbrüche überprüft. Diese werden mit den Profilen des Simulationsprogramms INSFLA [59] verglichen, das hier als Referenz dient. Um die Verläufe aller Spezies überprüfen zu können, werden die Simulationen mit einem Mechanismus für die Verbrennung von Wasserstoff [8] durchgeführt, der aus 9 Spezies und 19 reversiblen Reaktionen besteht. Die so erhaltenen Verläufe der Molenbrüche aller Spezies sind in Abb. 5.1 für eine freie und eine brennerstabilisierte Wasserstoffflamme aufgetragen. Dabei zeigt sich die sehr

gute Übereinstimmung der Molenbrüche und der Temperatur zwischen FLASI und der Referenz INSFLA. Wegen den geringen Abweichungen der Resultate sind die Unterschiede in Abb. 5.1 kaum zu erkennen.

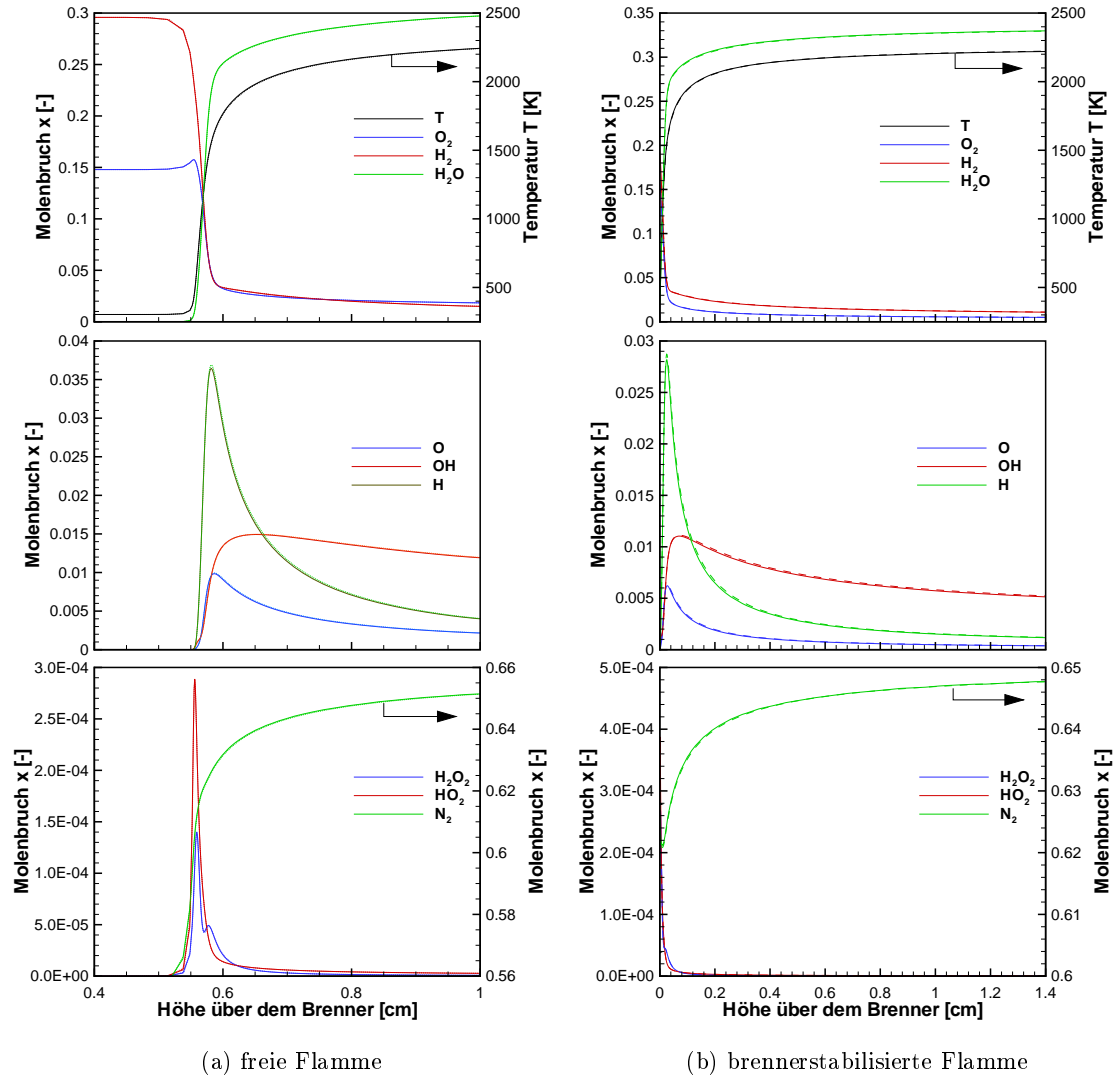


Abb. 5.1: Ergebnisse für eine stöchiometrische Wasserstoffflamme in Luft bei atmosphärischem Druck von FLASI (durchgezogen), verglichen mit INSFLA ([59], gestrichelt).

Die, bei brennstoffreichen, rußenden Flammen auftretenden, großen Strahlungsverluste und die Brennerkühlung werden in Gl. 2.88 für die Energieerhaltung nicht berücksichtigt. In diesen Fällen werden die Temperaturen in der Simulation nicht aus Gl. 2.88 berechnet, sondern aus vorgegebenen experimentellen Temperaturprofilen bestimmt [86].

Die Implementierung für eine brennerstabilisierte Flamme mit Berücksichtigung eines experimentellen Temperaturprofils kann nicht an der zuvor verwendeten Wasserstoffflamme getestet werden, da für diese kein gemessenes Profil bekannt ist und der Einfluss der Strahlungsverluste keine Rolle spielt. Stattdessen wird für die Überprüfung eine rußende, brennerstabilisierte Acetylenflamme verwendet, für die Verläufe von Molenbrüchen und Temperatur bestimmt wurden [30]. Für die Berechnung wird ein Mechanismus berücksichtigt, der die eingesetzten Vorgänge in der Gasphase für Spezies mit bis zu vier Kohlenstoffatomen durch 776 Reaktionen zwischen 61 Spezies beschreibt [67] und der für die Verwendung in Flammensimulationen entwickelt wurde. Dieser Mechanismus verursacht bei der Berechnung einen deutlich geringeren Aufwand als die Verwendung des in Kapitel 3 beschriebenen Gasphasenmodells und reicht zur Validierung für den Vergleich der Verläufe mit INSFLA aus.

Die Molenbrüche, die sich so für einige der wichtigsten Spezies aus den Simulationen von FLASI und INSFLA ergeben, sind in Abb. 5.2 zusammen mit der aus dem Profil bestimmten Temperatur aufgetragen. Hier zeigt sich, wie schon für die Wasserstoffflamme, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Programmen, mit der selben Abweichung vom Experiment.

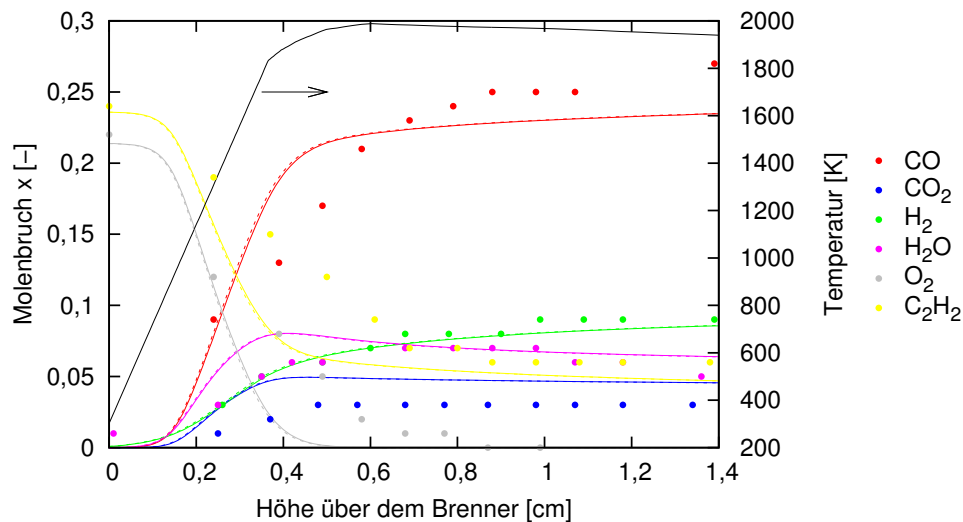


Abb. 5.2: Vergleich der Simulation einer brennerstabilisierten  $C_2H_2$ -Flamme von FLASI (durchgezogen) und INSFLA (gestrichelt) mit dem Experiment ([30]; Punkte;  $C/O = 1, 1$ ;  $x_{Ar} = 0, 55$ ;  $p = 120$  mbar;  $v_{Gas} = 20, 4$  cm/s).

### 5.1.2. Berechnung der Polymere

Die fehlerfreie Berechnung der Gasphase erlaubt es nun, die Implementierung der Polymere in das Simulationsprogramm zu überprüfen. Hierfür wird ebenfalls die zuvor beschriebenen Acetylenflamme mit experimentellem Temperaturprofil [30] und dem  $C_4$ -Mechanismus [67] verwendet.

Für den Test der Implementierung werden zunächst die verschiedenen Polymerreaktionstypen einzeln überprüft. Dabei werden zusätzlich zu den Reaktionen in der Gasphase einzelne Polymerreaktionen unterschiedlichen Typs aus dem Mechanismus des detaillierten Rußmodells übernommen. Diese Reaktionen sind dort allerdings für große PAK formuliert, die nicht im hier verwendeten  $C_4$ -Mechanismus enthalten sind. Darum werden diese PAK exemplarisch durch die kleineren Gasphasenspezies  $C_2H_5$  und  $C_2H_6$  ersetzt, die ein ähnliches Profil in der Flamme zeigen. Die Ergebnisse sind somit nicht quantitativ korrekt, allerdings genügen die qualitativen Verläufe der Polymerspezies für die Überprüfung der Implementierung. Die Massenbrüche, die sich für diese Gasphasenspezies ergeben, sind in Abb. 5.3 aufgetragen. Dabei zeigen  $C_2H_5$  und  $C_2H_6$  den für Rußvorläufer typische Anstieg in der Flammenzone und den anschließenden Abfall, während  $C_2H_2$  als Wachstumsspezies in der gesamten Flamme vorhanden ist (s. Abb. 5.2).

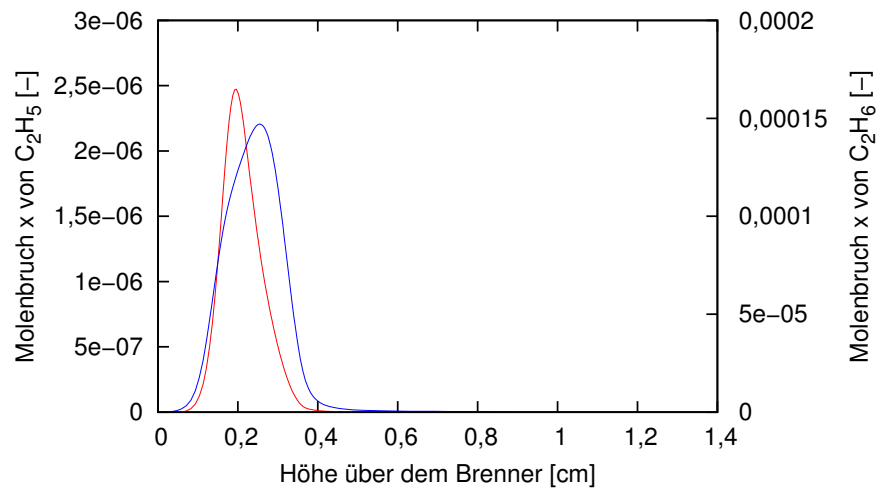
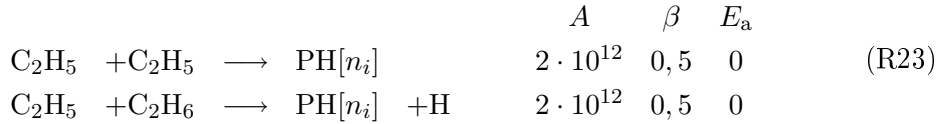


Abb. 5.3: Massenbrüche, der exemplarisch für die Keimbildung berücksichtigten Gasphasenspezies  $C_2H_5$  (rot) und  $C_2H_6$  (blau), in einer brennerstabilisierten fetten Acetylenflamme ([30], Bedingungen s. Abb. 5.2).

Die erste getestete Polymerreaktion ist die Keimbildung, da diese für die Entstehung von Polymeren verantwortlich ist. Im detaillierten Rußmodell [65] ist sie in zwei verschie-

denen Varianten vorhanden. Bei einer entsteht lediglich das Polymer, bei der anderen wird zusätzlich eine Gasphasenspezies gebildet. Diese beiden Versionen werden hier beispielhaft durch die Reaktionen

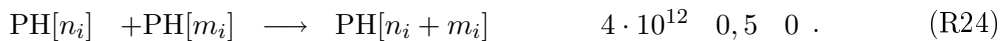


repräsentiert, wobei das Polymer  $\text{PH}[n]$  aus  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  entsteht. Die dabei verwendeten Arrhenius-Parameter sind dem Mechanismus von Agafonov et al. [65] entnommen. Sie werden bei den jeweiligen Reaktionen in drei Spalten angegeben, deren Anordnung bei der Keimbildung (s. Reaktionen R23) dargestellt ist. Bei den folgenden Reaktionsgleichungen wird auf deren Beschriftung verzichtet.

Die Verläufe, die sich mit den Reaktionen R23 für die Momente des Polymers  $\text{PH}[n]$  ergeben, sind in Abb. 5.4 zusammen mit der resultierenden molaren Masse des Polymers aufgetragen. Dabei wird das erste Moment  $\mu_0$  durch den Molenbruch repräsentiert, da dieses die Anzahl der Partikel wiedergibt. Die ersten Momente  $\mu_{1,C}$  und  $\mu_{1,H}$  stehen für die Masse der Partikel und werden darum als Massenbrüche dargestellt. Die gezeigte molare Masse wird nach Gl. 4.1 berechnet und entspricht genau dem Wert für vier Kohlenstoff- und zehn Wasserstoffatome, wie er sich aus den Reaktionen R23 ergibt. Für die Momente resultieren ebenfalls die erwarteten Verläufe mit einem Anstieg in der Flammenfront und einem konstanten Plateau.

Die Entstehung der Polymere wird folglich durch die Keimbildung korrekt wiedergegeben. Sie kann somit bei den Tests der anderen Reaktionstypen verwendet werden, um die dort erforderlichen Partikel zu bilden. Zusammen mit der jeweiligen Polymerreaktion werden deshalb in den folgenden Tests immer auch die Reaktionen R23 berücksichtigt.

Im nächsten Schritt wird, zusätzlich zu der Keimbildung, die Koagulation überprüft, da hierfür nur eine einzelne Polymerspezies berücksichtigt werden muss. Die für die Koagulation verwendete Reaktion lautet



Die resultierenden Verläufe sind in Abb. 5.5 dargestellt. Durch die Koagulation wird die Masse der Polymere nicht beeinflusst, darum entsprechen die Massenbrüche der ersten Momente den in Abb. 5.4 für die Keimbildung gezeigten. Die Anzahl der Partikel nimmt allerdings ab und ihre molare Masse nimmt dadurch zu. Dies ist in Abb. 5.5 sehr gut zu sehen. Die leichte Abnahme der molaren Masse in der Flammenfront wird durch die

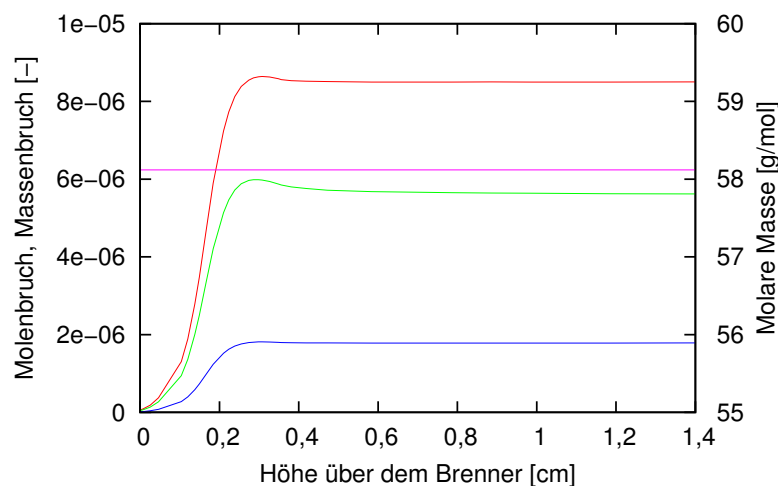
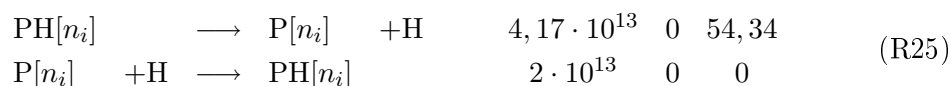


Abb. 5.4: Molenbruch des nullten Moments  $x_{\mu_0}$  (grün), Massenbrüche der ersten Momente  $w_{\mu_{1,C}}$  (rot) und  $w_{\mu_{1,H}}$  (blau) und molare Masse (magenta) in einer Acetylenflamme mit Berücksichtigung der Keimbildung (Bedingungen s. Abb 5.2).

stark zunehmende Keimbildung verursacht, wodurch viele kleinere Partikel entstehen.

Für die Implementierung der Transformation muss eine zweite Polymerspezies  $P[n]$  berücksichtigt werden. Sie stellt hier die durch Entfernen eines Wasserstoffatoms aktivierte Form von  $PH[n]$  dar. Es ergeben sich daraus zwei Varianten der Transformation, die Aktivierung und die Deaktivierung, die hier exemplarisch durch die Reaktionen



berücksichtigt werden. Die für die Transformation resultierenden Verläufe sind in Abb. 5.6 dargestellt. Dabei ist gut die, aus den Reaktionen R25 resultierende, molare Masse der Polymerspezies  $P[n]$  zu erkennen, die um ein Wasserstoffatom kleiner ist als  $M_{PH}$ .

Die Werte für den Molenbruch des nullten Moments und die Massenbrüche der ersten Momente des Polymers  $P[n]$  sind in Abb. 5.6 über den entsprechenden Anteilen von  $PH[n]$  aufgetragen. Der Beitrag von  $P[n]$  ergibt sich somit aus der Differenz der beiden Linien. Durch diese Auftragung zeigt sich im Vergleich mit Abb. 5.4, dass sich die gesamte in den Polymeren enthaltene Kohlenstoff- und Wasserstoffmasse bei der Transformation nicht ändert. Auch die Gesamtzahl der Partikel ändert sich nicht, da die Summe für  $PH[n]$  und  $P[n]$  den Werten entspricht, die sich auch für die Keimbildung alleine ergeben hat.

Die bisherigen Tests für die Koagulation und die Transformation erlauben eine Ver-



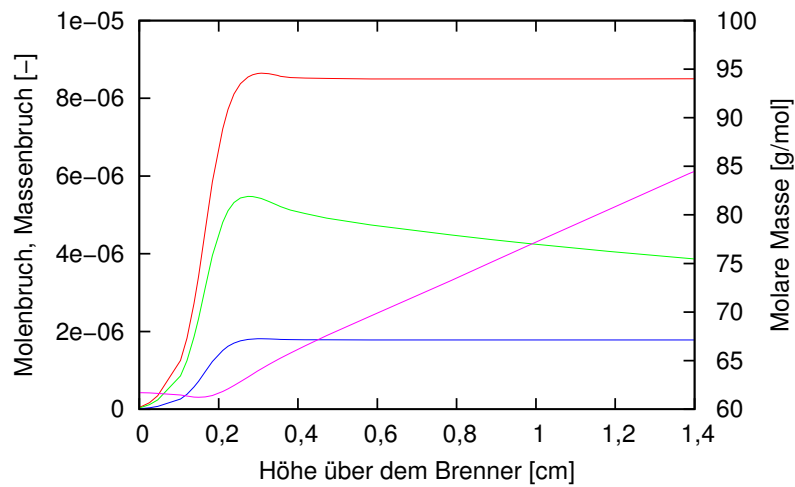


Abb. 5.5: Massen-, Molenbrüche und molare Masse des Polymers  $\text{PH}[n]$  für Keimbildung und Koagulation in einer Acetylenflamme (Farben entsprechend Abb. 5.4).

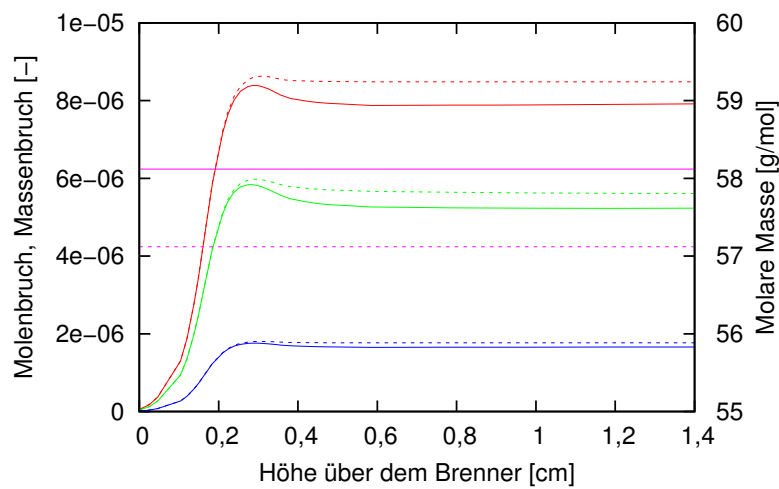


Abb. 5.6: Massen-, Molenbrüche und molare Masse der Polymere  $\text{PH}[n]$  (durchgezogen) und  $\text{P}[n]$  (gestrichelt, s. Text) für Keimbildung und Transformation in einer Acetylenflamme (Farben entsprechend Abb. 5.4).

gleich der Ergebnisse mit den Resultaten der Keimbildung und somit die Einschätzung ihrer Richtigkeit. Für das Wachstum kann dieser Bezug nicht mehr hergestellt werden, weshalb sich die Beurteilung der korrekten Implementierung alleine auf die resultierenden Verläufe stützt.

Das Wachstum wird beispielhaft durch die Reaktion der wichtigsten Wachstumsspezies Acetylen mit dem Polymer  $\text{PH}[n]$  überprüft



Die sich daraus ergebenden Verläufe sind in Abb. 5.7 aufgetragen. Hier zeigt sich direkt über dem Brenner, trotz der noch sehr geringen Partikelkonzentration, bereits eine Zunahme der molaren Masse  $M_{\text{PH}}$  aufgrund der hohen  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Konzentration. Außerdem ist die, gegenüber dem ersten Moment für Wasserstoff deutlich stärkere, Zunahme des Massenbruchs von  $\mu_{1,C}$  zu erkennen, die aus der zwölffachen Atommasse von Kohlenstoff resultiert. Dies führt auch zu einem starken Anstieg der molaren Masse des Polymers.

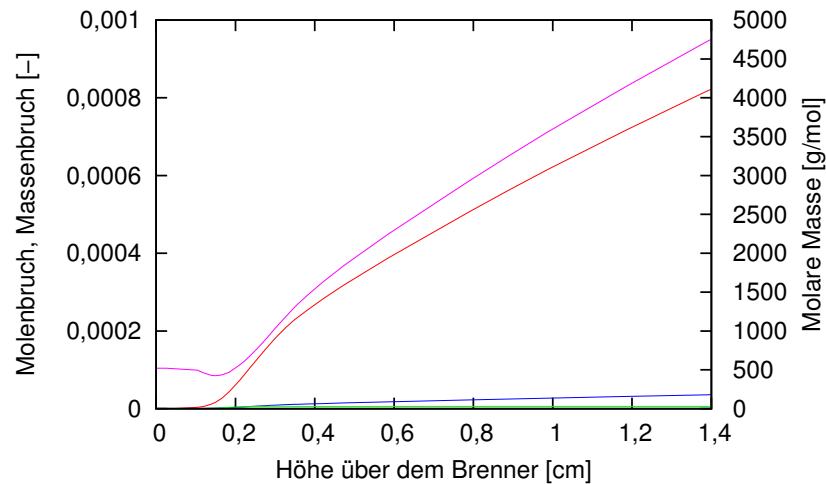


Abb. 5.7: Massen-, Molenbrüche und molare Masse des Polymers  $\text{PH}[n]$  (durchgezogen) für Keimbildung und Wachstum in einer Acetylenflamme (Farben entsprechend Abb. 5.4).

Der hier für die Validierung des Wachstumsprozesses verwendete fiktive Testfall R26 ist so im detaillierten Rußmodell allerdings nicht vorhanden. Dort wird für das, bei der Keimbildung entstehende, Polymer kein Wachstum angenommen. Dies zeigt die Limitierung der Aussagekraft der Ergebnisse für das Wachstum bei Verwendung einzelner Polymerreaktionstypen. Dies gilt ebenfalls für die Beurteilung der Oxidation. Wird lediglich Oxidation berücksichtigt und nicht, wie im Gesamtmodell, auch das Wachstum,

werden die Polymere zu schnell abgebaut.

Aus diesem Grund wird im Folgenden die Kombination verschiedener Reaktionstypen und deren Interaktion überprüft. Zunächst werden mit der Keimbildung (Reaktionen R23) die Koagulation (Reaktion R24) und die Transformation (Reaktionen R25) kombiniert, da sich bei diesen Vorgängen die Partikelmasse nicht ändert und somit ein Vergleich mit den Verläufen in Abb. 5.4 möglich ist. Die Ergebnisse, die sich für diese Kombination ergeben, sind in Abb. 5.8 aufgetragen, wobei für das Polymer P[n] die selbe Darstellung wie in Abb. 5.6 verwendet wird.

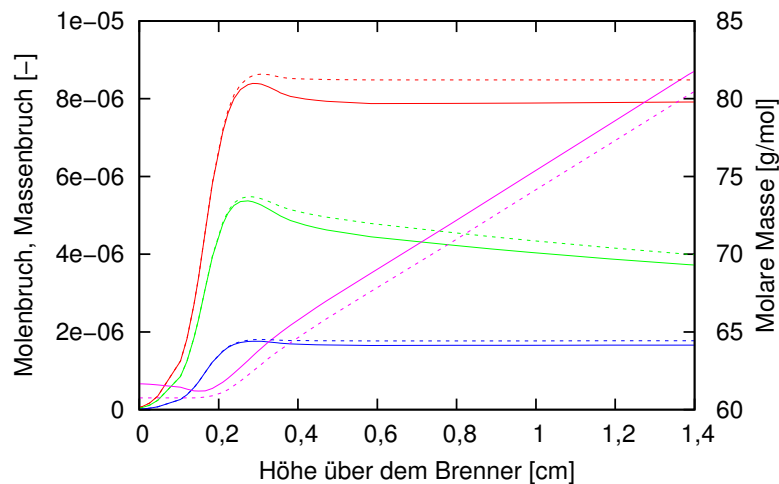


Abb. 5.8: Massen-, Molenbrüche und molare Masse der Polymere PH[n] (durchgezogen) und P[n] (gestrichelt, s. Text) für Keimbildung, Koagulation und Transformation in einer Acetylenflamme (Farben entsprechend Abb. 5.4).

Die Verläufe der ersten Momente zeigen hierbei im Vergleich zu Abb. 5.6 keine Veränderung, durch die Berücksichtigung der Koagulation ändern sich lediglich die Molenbrüche der Polymere, sowie deren molare Masse. Diese bleibt für das Polymer P[n] wegen der geringeren Anzahl an Wasserstoffatomen in der ganzen Flamme kleiner, als für das Polymer PH.

In Verbindung mit diesen Polymerreaktionen kann auch die Implementierung der Hetero-Koagulation überprüft werden, bei der ein aktiviertes Polymer mit einem inaktiven reagiert. Dies wird hier exemplarisch durch die Reaktion



dargestellt, die zusammen mit den Reaktionen R23 bis R25 berechnet wird. Auch bei die-

ser Koagulation bleiben die ersten Momente im Vergleich zur Keimbildung unbeeinflusst, somit ändert sich die Gesamtmasse der Partikel nicht (siehe Abb. 5.9). Die zusätzliche Reaktion führt allerdings zu einer, im Vergleich mit Abb. 5.8, größeren molaren Masse der Polymere. Sehr nahe am Brenner ist sie für  $P[n]$  sogar größer, als für die nicht aktivierte Form, erreicht jedoch nach der Flammenfront, wie eigentlich erwartet, einen kleineren Wert als für  $PH[n]$ .

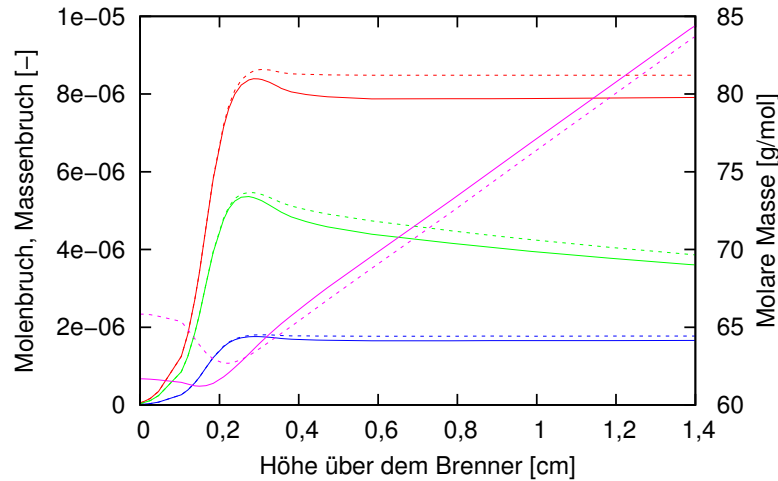


Abb. 5.9: Massen-, Molenbrüche und molare Masse der Polymere  $PH[n]$  (durchgezogen) und  $P[n]$  (gestrichelt, s. Text) für Keimbildung, Koagulation, Transformation und Hetero-Koagulation in einer Acetylenflamme (Farben entsprechend Abb. 5.4).

Eine große molare Masse für die aktivierte Polymerform ist auch in Abb. 5.10 für die Keimbildung und die Transformation zusammen mit dem Oberflächenwachstum zu erkennen. Hier ergibt sich nahe am Brenner für  $P[n]$  sogar eine deutlich größere molare Masse, als am Ende der Flamme.

Dieser Verlauf der molaren Masse von  $P[n]$  zeigt sich ebenfalls in Abb. 5.11, wo zusätzlich zu den in Abb. 5.10 aufgetragenen Prozessen Keimbildung, Transformation und Wachstum auch beide Formen der Koagulation berücksichtigt werden. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der Partikelzahl und einer daraus resultierenden Abnahme des Oberflächenwachstums, was an den geringeren Massenbrüchen der ersten Momente zu erkennen ist. Die Zunahme der molaren Masse gegenüber Abb. 5.10 beruht somit auf der Koagulation und nicht auf dem Oberflächenwachstum.

Der letzte, bisher nicht geprüfte, Polymerreaktionstyp ist die Oxidation. Sie existiert im detaillierten Rußmodell in zwei Varianten, die sich durch die Anzahl der Produkte unterscheiden. Beide Versionen werden hier jeweils für  $PH[n]$  und  $P[n]$  verwendet, womit

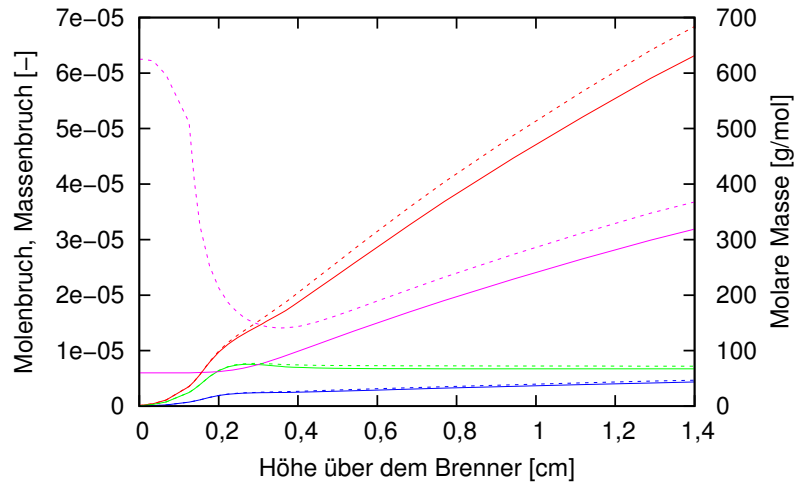


Abb. 5.10: Massen-, Molenbrüche und molare Masse der Polymere PH[n] (durchgezogen) und P[n] (gestrichelt, s. Text) für Keimbildung, Koagulation, Transformation und Wachstum in einer Acetylenflamme (Farben entsprechend Abb. 5.4).

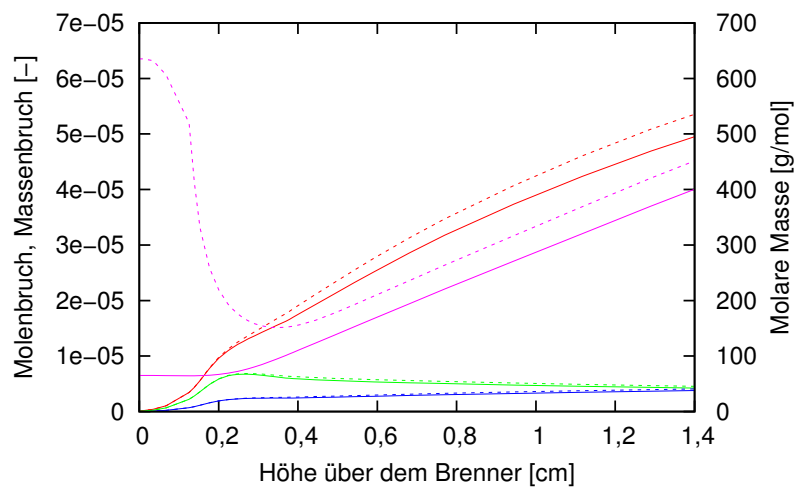
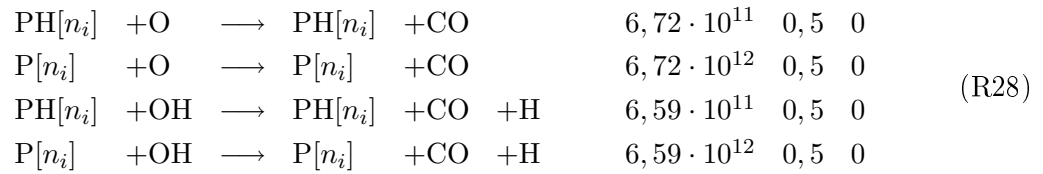


Abb. 5.11: Massen-, Molenbrüche und molare Masse der Polymere PH[n] (durchgezogen) und P[n] (gestrichelt, s. Text) für alle Polymerreaktionstypen außer der Oxidation in einer Acetylenflamme (Farben entsprechend Abb. 5.4).

sich die Reaktionen



ergeben. Im Gegensatz zu allen anderen bisher überprüften Polymerreaktionen werden hier die Arrheniusparameter nicht direkt von den Reaktionen im Mechanismus übernommen. Eine zu schnelle Oxidation des bei der Keimbildung entstehenden Polymers  $\text{PH}[n]$  führt zu einem kompletten Abbau der Polymere. Darum ist hier der präexponentielle Faktor dieser Reaktionen, im Vergleich zum originalen Reaktionsmodell, um den Faktor zehn kleiner, womit sich die in Abb. 5.12 dargestellten Verläufe ergeben.

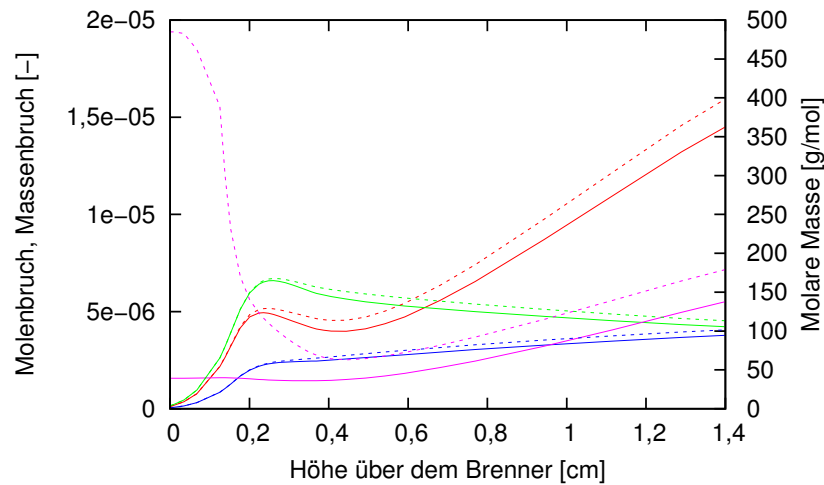


Abb. 5.12: Massen-, Molenbrüche und molare Masse der Polymere  $\text{PH}[n]$  (durchgezogen) und  $\text{P}[n]$  (gestrichelt, s. Text) für alle Polymerreaktionstypen in einer Acetylenflamme (Farben entsprechend Abb. 5.4).

Der Einfluss der Oxidation ist an den kleineren Molmassen im Vergleich mit Abb. 5.11 deutlich zu erkennen. Mit der Entstehung der Radikale O und OH in der Flammenfront nehmen die ersten Momente des Kohlenstoffs ab, da dieser zu CO oxidiert wird. Nach dem Verbrauch von O und OH steigen diese Momente bedingt durch das Oberflächenwachstum wieder an. Letztlich erreichen die Massenbrüche ein, um den Faktor drei, niedrigeres Gesamtniveau.

Die ersten Momente des Wasserstoffs werden durch die Reaktionen R28 dagegen nicht

beeinflusst, was an ihren unveränderten Verläufen nach der Flammenfront gut zu sehen ist.

Die Überprüfung der verschiedenen Polymerreaktionen ergibt für alle Typen das erwartete Ergebnis in Bezug auf die nullten und ersten Momente, sowie der daraus resultierenden Molmasse. Die Implementierung kann somit als fehlerfrei angesehen und für Simulationen mit dem detaillierten Rußmodell verwendet werden.

## 5.2. Detailliertes Rußmodell

Die Simulationen mit dem, in Abschnitt 3.1 beschriebenen, detaillierten Rußmodell werden zunächst bei den selben Flammebedingungen durchgeführt, wie sie auch bei der Überprüfung der Implementierung der Polymere (s. Abschnitt 5.1.2) verwendet werden. Es handelt sich dabei um eine brennerstabilisierte fette Niederdruck-Acetylen-Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 1,1, einem Argon-Molenbruch von  $x_{\text{Ar}} = 0,55$  bei  $p = 120$  mbar und einer Geschwindigkeit des unverbrannten Gases von  $20,4 \text{ cm/s}$  [30]. Diese Flamme ist gut charakterisiert, so wurden neben einer Vielzahl von Molenbrüchen [30,97] der Rußvolumenbruch [98], der Teilchendurchmesser [99] und auch die Partikelgrößenverteilungen [100] gemessen. Aufgrund der zu erwartenden Strahlungsverluste durch die Partikel, wird die Temperatur bei der Simulation nicht mit der Energieerhaltungsgleichung (s. Gl. 2.89) berechnet, sondern aus dem gemessenen Profil bestimmt.

Wie bereits bei der Überprüfung der Oxidation in Abschnitt 5.1.2, wird mit den im detaillierten Rußmodell vorgesehenen Arrheniusparametern die bei der Keimbildung entstehende Spezies, hier  $\text{CH}[n]$ , zu schnell abgebaut, wodurch eine Entstehung von Partikeln verhindert wird. Aus diesem Grund wurde die Oxidation des Rußvorläufers  $\text{CH}[n]$  um den Faktor zehn verlangsamt.

Abbildung 5.13 zeigt die Molenbrüche, die sich für die wesentlichen Gasphasenspezies aus der Simulation ergeben, verglichen mit dem Experiment. Hierfür sind zwei Simulationen aufgetragen, die unterschiedlich große Bereiche der Flamme abdecken. Die erste Simulation dient der Darstellung des Trends der Molenbrüche und beschreibt deren Verläufe bis zu einer Höhe von 7 cm. Die ersten 2 cm dieser Simulation werden mit Ergebnissen der zweiten Simulation überlagert. Diese gibt einen detaillierteren Einblick in die Flammenfront mit den dabei stattfindenden starken Änderungen der Molenbrüche. So ergeben sich die zwei in Abb. 5.13 ersichtlichen Skalen für die Höhe über dem Brenner.

Für beide Simulationen sind die Ergebnisse aufgetragen, die sich mit und ohne Berücksichtigung der Polymerreaktionen ergeben. Ein Einfluss der Partikelphase auf die jeweiligen Spezies ist jedoch kaum auszumachen.

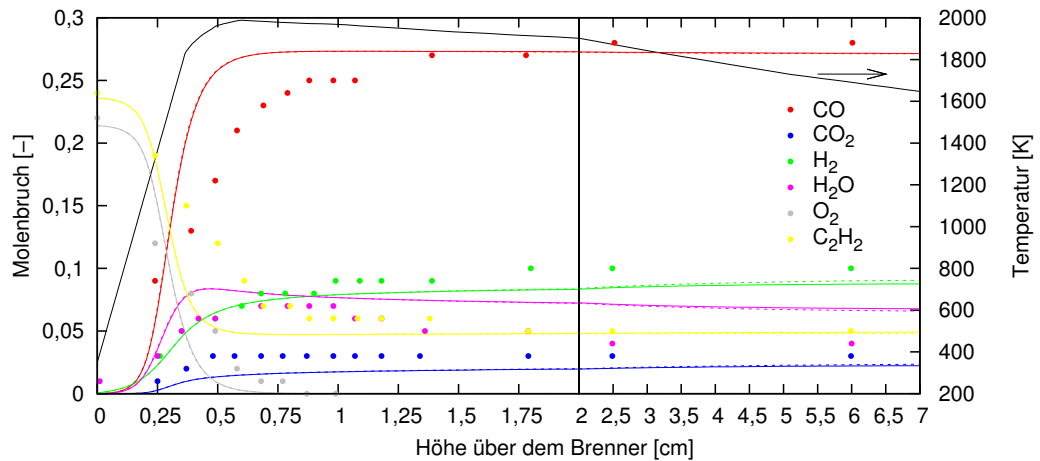


Abb. 5.13: Simulierte (Linien) Molenbrüche der wesentlichen Gasphasenspezies in einer brennerstabilisierten Acetylenflamme in Argon mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Berücksichtigung der Partikelphase, verglichen mit dem Experiment ([30]; Punkte;  $C/O = 1,1$ ;  $x_{Ar} = 0,55$ ;  $p = 120$  mbar;  $v_{Gas} = 20,4$  cm/s).

Im Vergleich mit dem in Abb. 5.2 verwendeten, für Flammenbedingungen angepassten, C<sub>4</sub>-Mechanismus [67] ergeben sich hier ähnliche Verläufe. Deutliche Unterschiede resultieren lediglich für CO<sub>2</sub>, das vom Rußmechanismus um den gleichen Betrag unterschätzt wird wie ihn der C<sub>4</sub>-Mechanismus überschätzt und für CO, das mit dem detaillierten Mechanismus sogar besser wiedergegeben wird, da es genau den Wert des Experiments erreicht. Die gute Übereinstimmung, des bisher nur für die Simulation homogener Bedingungen in Stoßrohren verwendeten, detaillierten Rußmodells mit dem Experiment erlaubt somit dessen erstmaligen Einsatz für die Simulation unter Flammenbedingungen.

Die für die Entstehung der Rußpartikel relevanten Vorläuferspezies sind in Abb. 5.14 ebenfalls für zwei verschiedene Skalierungen der Höhe über dem Brenner aufgetragen, wiederum mit und ohne Berücksichtigung der Polymere.

Durch die logarithmische Auftragung ist hier ein deutlicherer Einfluss der Partikelphase zu erkennen. Dabei werden durch die Berücksichtigung der Rußbildung die Molenbrüche der Vorläufer meist kleiner. Lediglich die Molenbrüche von Acenaphthylen und bei größeren Höhen auch von Naphthalin nehmen zu. Unabhängig von der Berücksichtigung der Partikelphase ergeben sich in der Simulation mit dem detaillierten Modell allerdings für einige Spezies deutliche Abweichungen verglichen mit dem Experiment. Besonders die, bei der Rußbildung wichtigen, Spezies Benzol und Naphthalin werden bei teilweise um bis zu zwei Größenordnungen zu klein berechnet. Pyren wird dagegen in der ganzen Flamme mit einer guten Übereinstimmung vorhergesagt.



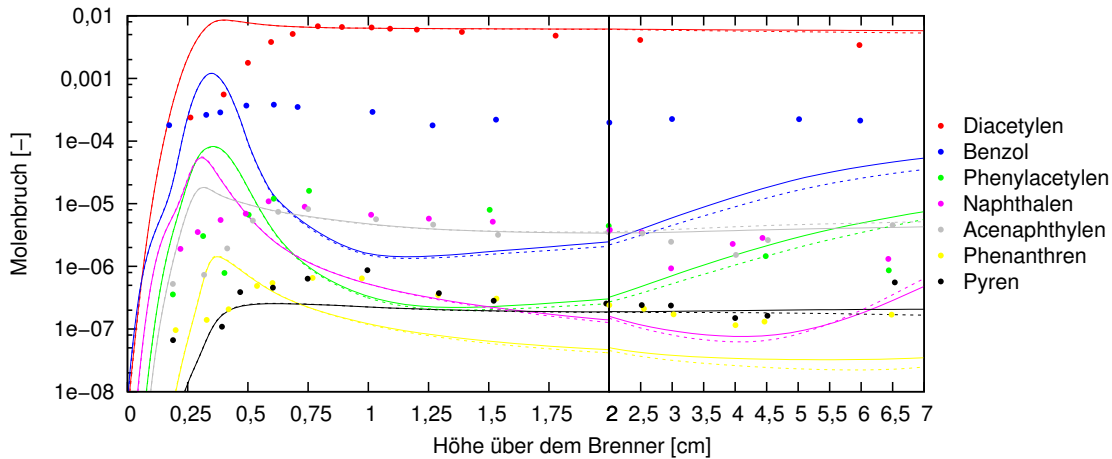


Abb. 5.14: Simulierte (Linien) Molenbrüche der Rußvorläuferspezies in einer brennerstabilisierten Acetylenflamme in Argon mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Berücksichtigung der Partikelphase, verglichen mit dem Experiment ([30]; Punkte; Bedingungen s. Abb. 5.13).

Die Partikelphase wird im detaillierten Rußmodell durch vier Polymerspezies beschrieben, die in zwei Gruppen unterteilt sind, die Rußvorläufer  $\text{CH}[n]$  und  $\text{C}[n]$  und die Rußpartikel  $\text{SH}[n]$  und  $\text{S}[n]$ . Diese können nicht direkt mit dem Experiment verglichen werden, geben aber einen Einblick in die Rußbildung und erlauben die Berechnung häufig experimentell bestimmter Größen.

Die Ergebnisse für die Rußvorläufer in der simulierten Acetylenflamme sind in Abb. 5.15 dargestellt, wobei wegen fehlender experimenteller Vergleichswerte auf eine detaillierte Simulation der Flammenfront verzichtet wurde. Es zeigt sich dabei nach der Entstehung der Vorläufer eine deutlich langsamere Abnahme für die Massen- und Molenbrüche der nicht aktivierten Form  $\text{CH}[n]$  gegenüber der aktivierten. Dies beruht auf einer von  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verursachten Transformation des radikalischen Rußvorläufers zu  $\text{CH}[n]$ .

Die unterschiedliche molare Masse der beiden Formen wird durch das Oberflächenwachstum verursacht, das nur für die radikale Form vorkommt.

In Abb. 5.16 sind die, für die Rußpartikel resultierenden, Verläufe der Massen- und Molenbrüche und die molaren Massen aufgetragen. Die Molenbrüche beider Partikelformen erreichen dabei mit zunehmender Höhe über dem Brenner ein konstantes Niveau, während die dazugehörigen Massenbrüche der ersten Momente weiter ansteigen. Es findet folglich weiterhin Oberflächenwachstum statt, was auch an den zunehmenden molaren Massen zu erkennen ist.

Die bei den Rußvorläufern beobachtete Inaktivierung findet auch hier statt, sie ist bei

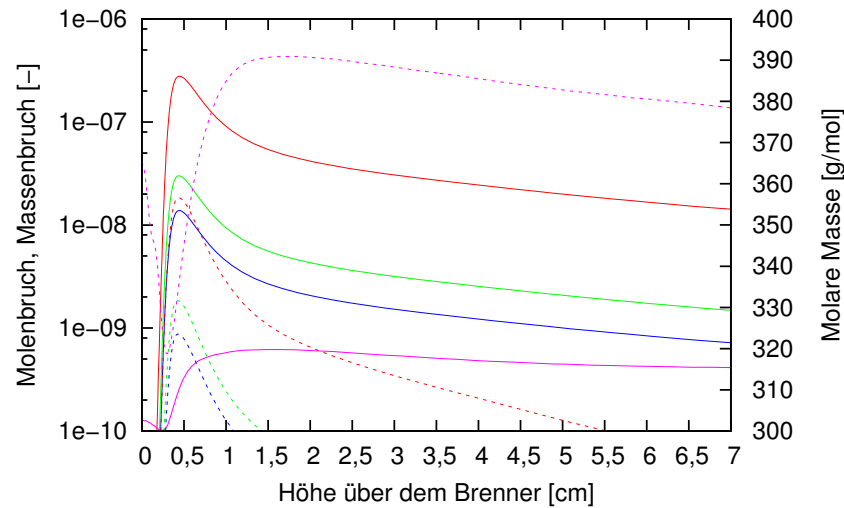


Abb. 5.15: Molenbruch des nullten Moments  $x_{\mu_0}$  (grün), Massenbrüche der ersten Momente  $w_{\mu_{1,C}}$  (rot) und  $w_{\mu_{1,H}}$  (blau) und molare Masse (magenta) der Rußvorläufer  $\text{CH}[n]$  (durchgezogen) und  $\text{C}[n]$  (gestrichelt) für das detaillierte Rußmodell in einer Acetylenflamme (Bedingungen s. Abb. 5.13).

den Rußpartikeln wegen ihrer deutlich größeren Konzentration in Abb. 5.16 allerdings nicht so deutlich zu erkennen.

Da die Verläufe der Polymerspezies nicht direkt mit dem Experiment verglichen werden können, ist eine Aussage über die erreichte Übereinstimmung nicht möglich. Aus diesem Grund werden aus diesen Resultaten Größen abgeleitet, die auch experimentell bestimmt wurden. So wird aus den ersten Momenten für Kohlenstoff  $\mu_{1,C}$  die Konzentration der im Partikel enthaltenen Kohlenstoffatome berechnet. Diese wurde auch für das Experiment bestimmt und ist zusammen mit den Ergebnissen der Simulation für alle Polymertypen und deren Summe in Abb. 5.17 aufgetragen. Das Modell sagt die Konzentration in in der gleichen Größenordnung voraus, allerdings unterscheidet sich der kontinuierlich wachsende Verlauf von dem des Experiments.

Neben der Konzentration der Kohlenstoffatome in den Partikeln können aus den Werten der Polymere weitere Charakteristika abgeleitet werden. So ist in Abb. 5.18 der mit Gl. 3.14 berechnete Partikeldurchmesser für jede Polymerspezies, sowie der daraus resultierende mittlere Durchmesser aufgetragen. Dabei zeigt sich deutlich das Wachstum der Rußpartikel, während die Rußvorläufer in der ganzen Flamme klein bleiben und einen Durchmesser von ca. 0,75 nm haben. Der mittlere Partikeldurchmesser liegt dicht bei dem für  $\text{SH}[n]$  berechneten Wert, da dieses Polymer zusammen mit  $\text{S}[n]$  in höchster Konzentration vorkommt. Verglichen mit dem Experiment [99] ist der hier berechnete

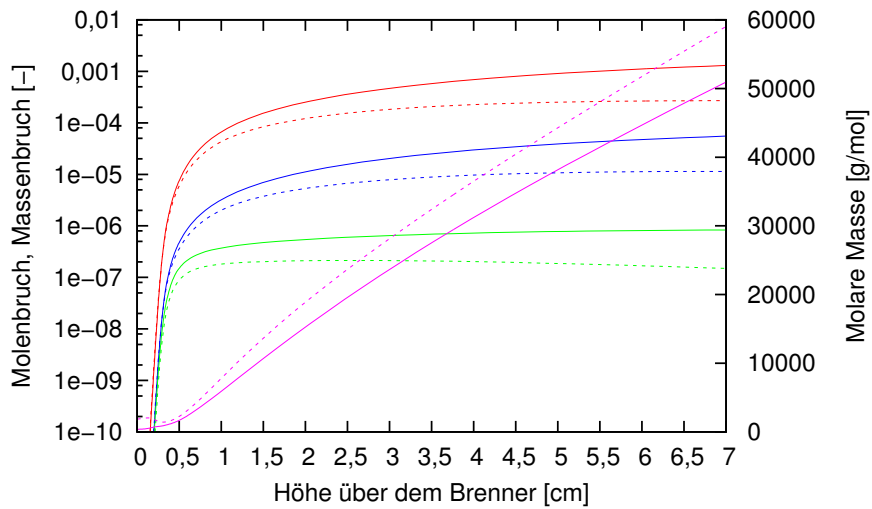


Abb. 5.16: Massen-, Molenbrüche und molare Masse der Rußpartikel SH (durchgezogen) und S (gestrichelt, s. Text) für das detaillierte Rußmodell in einer Acetylenflamme (Bedingungen s. Abb. 5.13, Farben entsprechend Abb. 5.15).

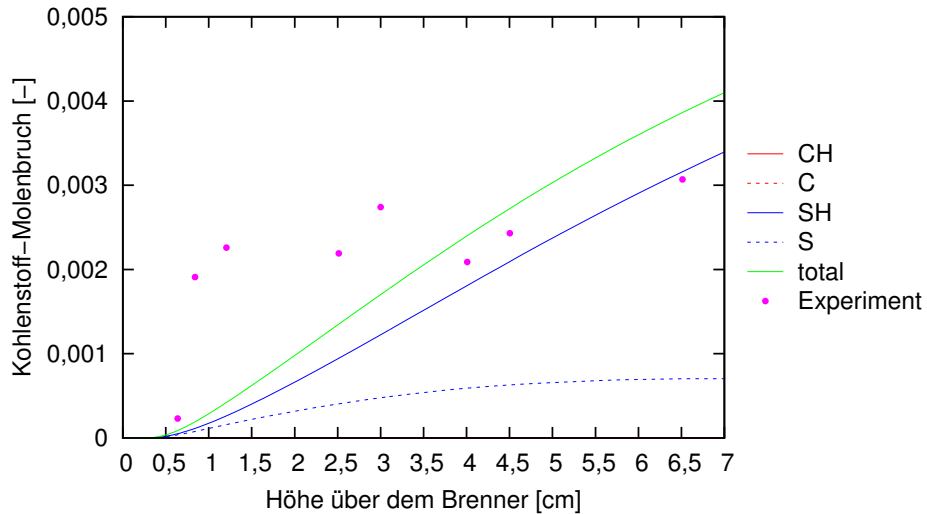


Abb. 5.17: Berechnete (Linien) und gemessene ([30], Punkte) Konzentration des in den Partikeln enthaltenen Kohlenstoffs in einer Acetylenflamme (Bedingungen s. Abb. 5.13).

Wert um den Faktor 4 kleiner.

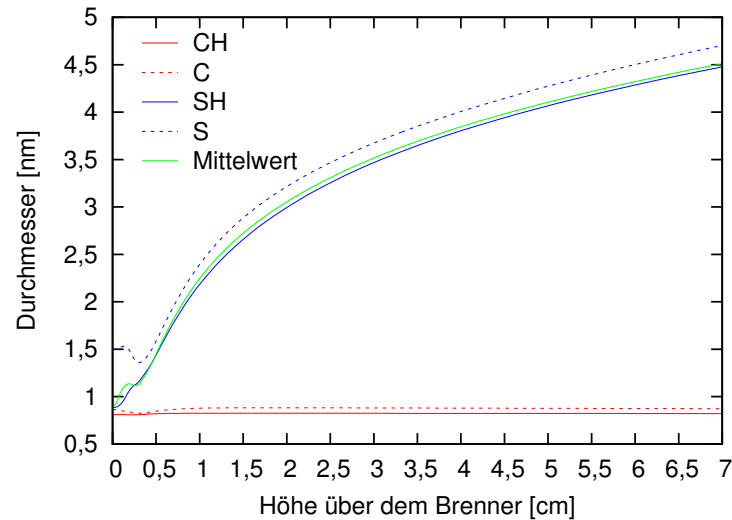


Abb. 5.18: Berechneter Partikeldurchmesser der verschiedenen Polymere und dessen Mittelwert in einer Acetylenflamme (Bedingungen s. Abb. 5.13).

Aus der molaren Masse und der Partikelkonzentration kann mit Gl. 3.13 der in Abb. 5.19 aufgetragene Rußvolumenbruch berechnet werden. Auch hier zeigt sich der deutlich größere Einfluss der Rußpartikel im Vergleich mit den Rußvorläufern, die verschwindend wenig zum Rußvolumenbruch beitragen. Für diesen ergibt sich insgesamt ein Wert nahe dem im Experiment [98,99] ermittelten.

Ähnliche Verläufe ergeben sich wegen der direkten Beziehung zum Volumenbruch für die nach Gl. 3.15 berechnete und in Abb. 5.20 aufgetragene Rußausbeute.

Das Verhältnis von Kohlenstoff- zu Wasserstoffatomen ist in Abb. 5.21 für die verschiedenen Polymertypen dargestellt. Die Rußvorläufer erreichen dabei C/H-Verhältnisse, die zwischen den Werten von Pyren (1,6) und Coronen (2,0) liegen. Für die Rußpartikel ergeben sich ähnliche Verhältnisse, allerdings fallen diese zuvor deutlich ab und nähern sich dem Wert von Acetylen (1,0) an.

In einer weiteren Simulation wird das detaillierte Rußmodell unter anderen Druck- und Brennstoffbedingungen verwendet. Es handelt sich dabei um eine brennerstabilisierte n-Heptanflamme in Argon ( $x_{Ar} = 0,66$ ) bei atmosphärischem Druck und einem Äquivalenzverhältnis von  $\Phi = 2,1$ . Die resultierenden Molenbrüche der Hauptspezies sind zusammen mit gemessenen Werten [101] und dem, aus diesen Experimenten resultierenden, Temperaturprofil in Abb. 5.22 aufgetragen, mit und ohne Berücksichtigung der Rußbildung. Der unstete Verlauf der Temperatur ergibt sich dabei aus der Interpolation

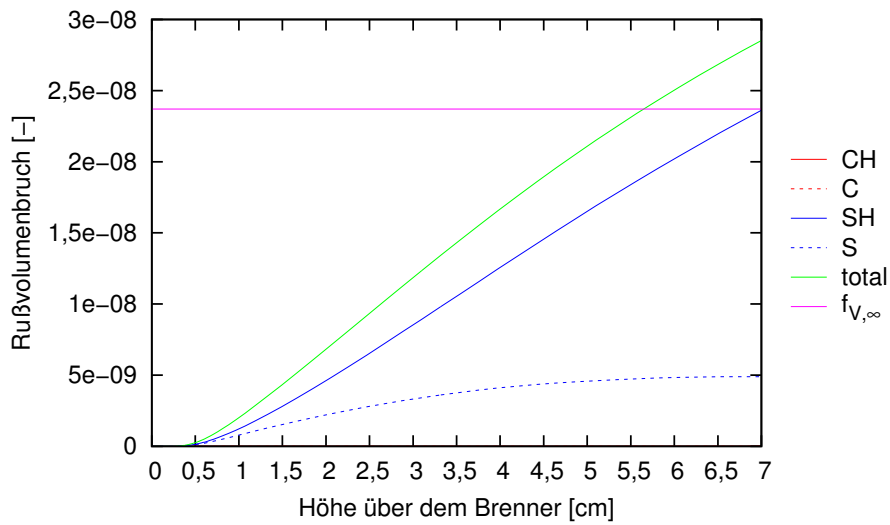


Abb. 5.19: Berechneter Rußvolumenbruch der verschiedenen Polymere und die resultierende Summe aller Polymere in einer Acetylenflamme zusammen mit  $f_{V,\infty}$  aus dem Experiment [98,99] (Bedingungen s. Abb. 5.13).

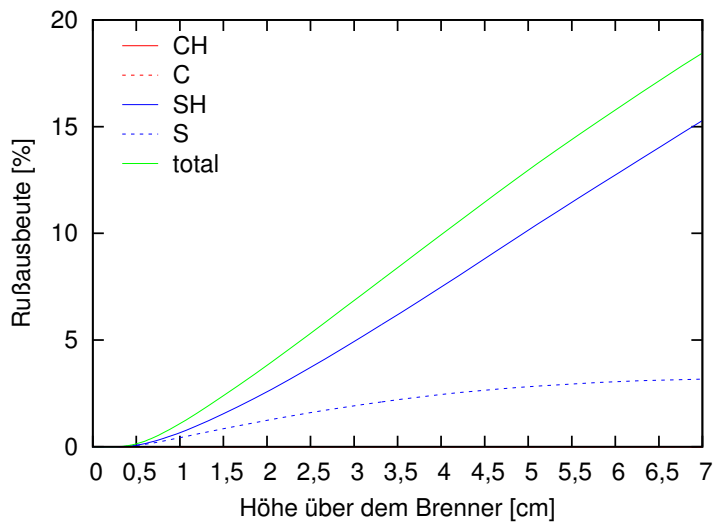


Abb. 5.20: Berechnete Rußausbeute der verschiedenen Polymere und die resultierende Summe aller Polymere in einer Acetylenflamme (Bedingungen s. Abb. 5.13).

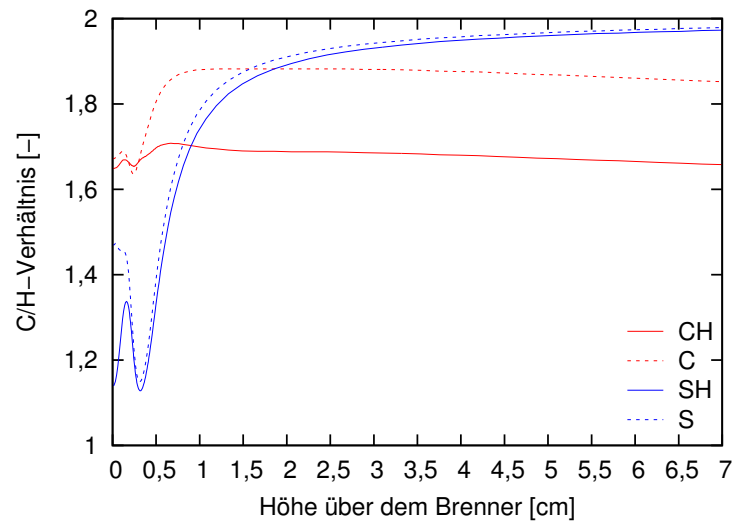


Abb. 5.21: Berechnete C/H-Verhältnisse der verschiedenen Polymere in einer Acetylenflamme (Bedingungen s. Abb. 5.13).

der gemessenen Werte.

Im Gegensatz zu der Acetylenflamme (s. Abb. 5.13) werden hier sowohl CO als auch  $\text{CO}_2$  gut wiedergegeben. Der berechnete Molenbruch von Wasser stimmt ebenfalls gut mit dem Experiment überein, dieser wurde in der Acetylenflamme überschätzt. Deutliche Abweichungen ergeben sich hier für die Molenbrüche von Wasserstoff (ca. Faktor zwei zu klein) und Acetylen, das um eine Größenordnung unterschätzt wird. Auf den ersten 1-2 mm über dem Brenner weichen allerdings alle Spezies vom Experiment ab. Das Rußmodell zeigt unter diesen Bedingungen, wie auch bei der Acetylenflamme, nur eine minimale Reduktion der Molenbrüche.

Die Molenbrüche der Rußvorläufer sind in Abb. 5.23 dargestellt. Benzol und Naphthalin zeigen hier eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wohingegen diese Spezies in der Acetylenflamme deutlich unterschätzt werden (s. Abb. 5.14). Für die dort gut vorgesagten Molenbrüche von Diacetylen und Pyren ergeben sich in der Heptanflamme wiederum Abweichungen von ca. zwei Größenordnungen.

Der, für die Heptanflamme resultierende, Rußvolumenbruch ist zusammen mit den experimentellen Werten in Abb. 5.24 dargestellt. Während dieser für die Acetylenflamme mit einer guten Übereinstimmung berechnet wird (s. Abb. 5.19), zeigt sich hier eine Abweichung von ca. zwei Größenordnungen zum Experiment.

Die aus den Momenten der Polymere berechneten Teilchendurchmesser in der Heptanflamme sind in Abb. 5.25 für die einzelnen Spezies und den resultierenden Mittelwert

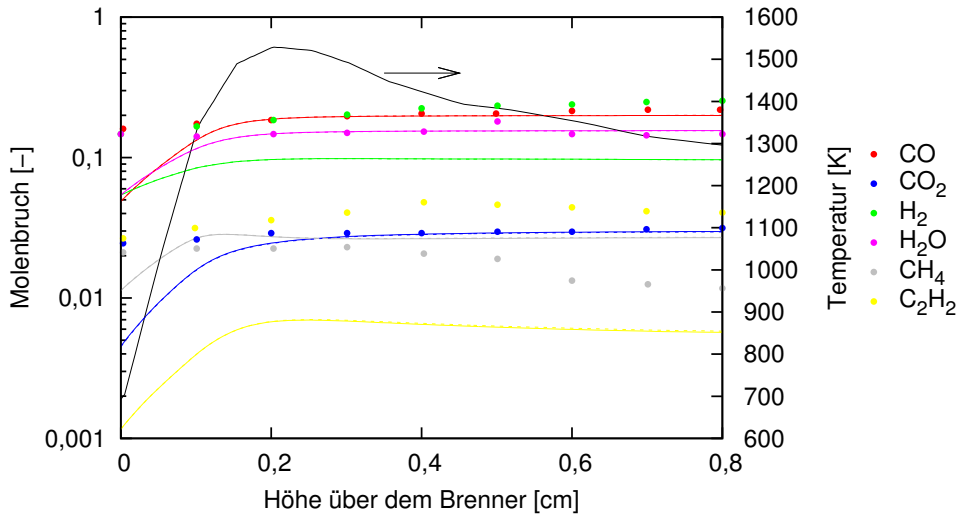


Abb. 5.22: Simulierte (Linien) Molenbrüche der wesentlichen Gasphasenspezies in einer brennerstabilisierten n-Heptanflamme in Argon mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Berücksichtigung der Partikelphase, verglichen mit dem Experiment ([101], Punkte;  $C/O = 0,66$ ;  $\Phi = 2,1$ ;  $x_{Ar} = 0,65$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ ;  $v_{Gas} = 5,17 \text{ cm/s}$ ).

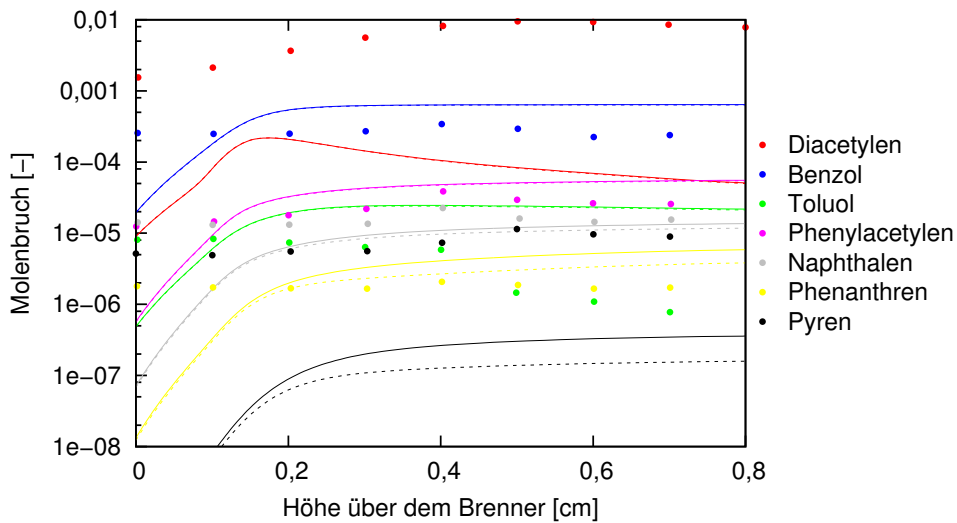


Abb. 5.23: Simulierte (Linien) Molenbrüche der Rußvorläuferspezies in einer brennerstabilisierten n-Heptanflamme in Argon mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Berücksichtigung der Partikelphase, verglichen mit dem Experiment ([101], Punkte;  $C/O = 0,66$ ;  $\Phi = 2,1$ ;  $x_{Ar} = 0,65$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ ;  $v_{Gas} = 5,17 \text{ cm/s}$ ).

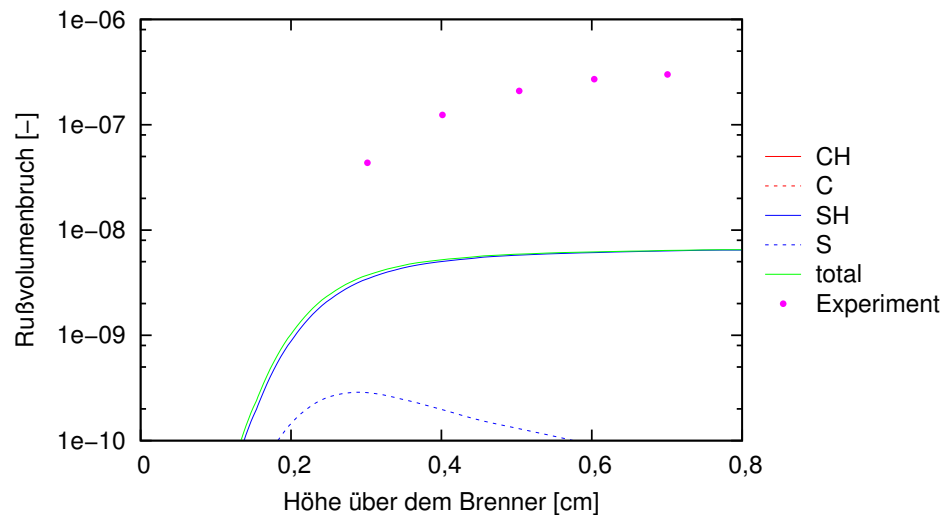


Abb. 5.24: Berechneter Rußvolumenbruch der verschiedenen Polymere und die resultierende Summe aller Polymere in einer Heptanflamme zusammen mit  $f_{V,\infty}$  aus dem Experiment ([101], Punkte;  $C/O = 0,66$ ;  $\Phi = 2,1$ ;  $x_{Ar} = 0,65$ ;  $p = 1$  bar;  $v_{Gas} = 5,17$  cm/s).

aufgetragen. Die berechnete Größe entspricht dabei ungefähr den in der Acetylenflamme bestimmten Werten (s. Abb. 5.18). Und auch hier zeigt sich im Vergleich mit dem Experiment ein, um den Faktor vier zu kleiner, Durchmesser.

Eine sehr große Abweichung zu den gemessenen Werten ergibt sich für die in Abb. 5.26 aufgetragene Teilchendichte, die in der Simulation um drei Größenordnungen überschätzt wird. Ein Vergleich mit der Acetylenflamme ist hier nicht möglich, da für diese die Partikelkonzentration nicht bekannt ist.

Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff in den Partikeln ist in Abb. 5.27 dargestellt. Für diese ist ebenfalls keine Messung vorhanden, so dass diese Resultate nur mit denen der Acetylenflamme verglichen werden können (s. Abb. 5.21).

Dort ist das C/H-Verhältnis der Rußspezies über dem Brenner deutlich kleiner, steigt aber im Verlauf der Flamme höher an, bis es beinahe den Wert 2 erreicht. Eine solche starke Änderung des Verhältnisses ergibt sich hier nicht. Auch das C/H-Verhältnis der Rußvorläufer zeigt ein anderes Verhalten. Für die nicht aktivierte Form nimmt der Kohlenstoffanteil zu, während er in der Acetylenflamme beinahe konstant bleibt. Die nicht aktivierten Vorläufer zeigen die selbe Zunahme und es gibt keinen durch Oxidation verursachten Abfall des Verhältnisses in der Flammenfront, wie dies in der Acetylenflamme und die Partikelspezies zu sehen ist.



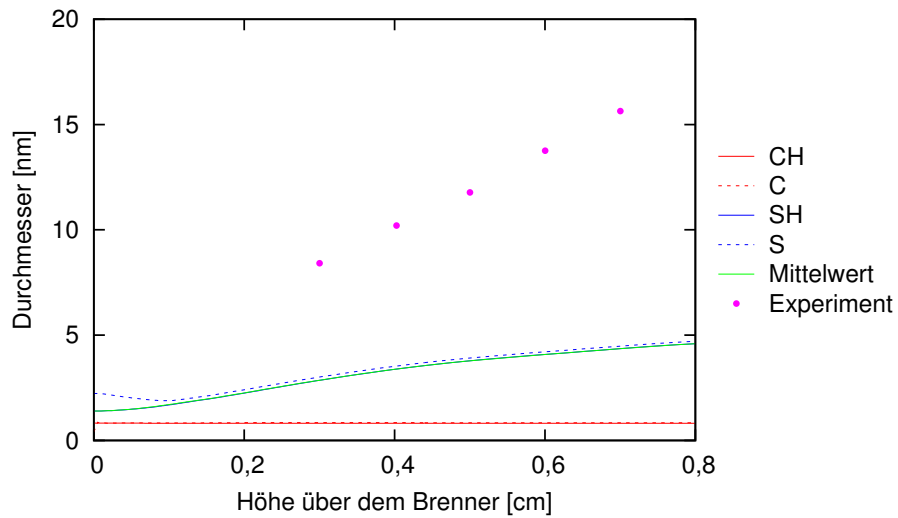


Abb. 5.25: Berechneter (Linien) und gemessener ( [101], Punkte) Partikeldurchmesser der verschiedenen Polymere in einer Heptanflamme ( $C/O = 0,66$ ;  $\Phi = 2,1$ ;  $x_{Ar} = 0,65$ ;  $p = 1$  bar;  $v_{Gas} = 5,17$  cm/s).

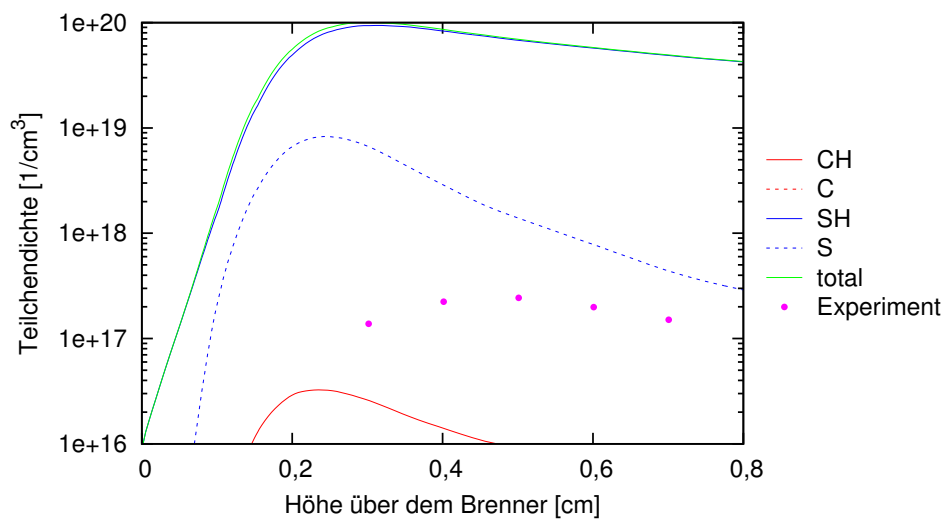


Abb. 5.26: Berechnete (Linien) und gemessene ( [101], Punkte) Konzentration des in den Partikeln enthaltenen Kohlenstoffs in einer Acetylenflamme ( $C/O = 0,66$ ;  $\Phi = 2,1$ ;  $x_{Ar} = 0,65$ ;  $p = 1$  bar;  $v_{Gas} = 5,17$  cm/s).

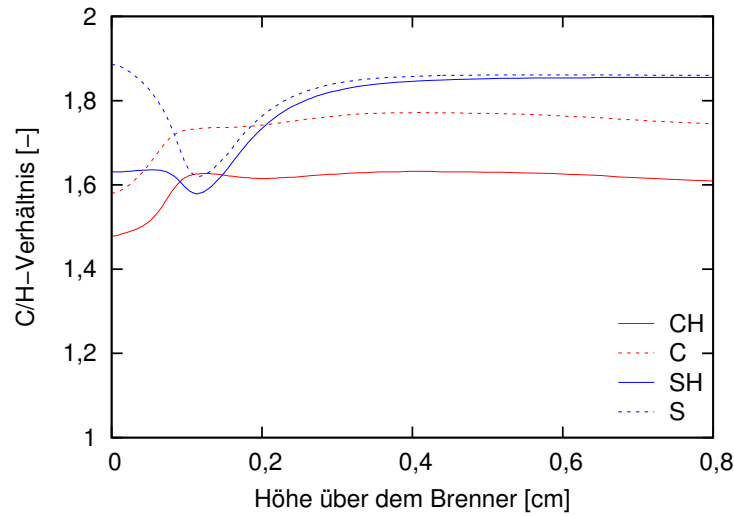


Abb. 5.27: Berechnete C/H-Verhältnisse der verschiedenen Polymere in einer Acetylenflamme ( $C/O = 0,66$ ;  $\Phi = 2,1$ ;  $x_{Ar} = 0,65$ ;  $p = 1$  bar;  $v_{Gas} = 5,17$  cm/s).

### 5.3. Semi-empirisches Modell

Das in Abschnitt 3.2 beschriebene semi-empirische Modell wird hier für die Simulation der Rußbildung unter Stoßrohrbedingungen verwendet, die als räumlich homogen angenommen werden. Die Vorgänge in der Gasphase werden dabei durch den in Kapitel 3 beschriebenen reaktionskinetischen Mechanismus wiedergegeben. Es wird darüber hinaus von isothermen Bedingungen ausgegangen, was, wegen der starken Verdünnung der reagierenden Gase bei den hier betrachteten Experimenten und der daraus resultierenden vernachlässigbaren Temperaturänderung durch die Reaktionswärme, eine gültige Annahme darstellt.

Die Rußbildung wird hier für zwei unterschiedliche Brennstoffe, aliphatisches n-Heptan und aromatisches Toluol simuliert. Der für die Verwendung des semi-empirischen Modells erforderliche maximale Rußvolumenbruch  $f_{V,\infty}$  ist allerdings für keines der zum Vergleich berücksichtigten Experimente [14, 102] angegeben. Aus diesem Grund muss dieser zunächst aus den Ergebnissen für das detaillierte Modell bestimmt werden. Hierfür werden Simulationen mit dem Programm POLYKARP [85] bei den selben Bedingungen wie im Stoßrohrexperiment durchgeführt, wobei die in Abschnitt 3.1 beschriebene Kompartiment-Methode verwendet wird. An die so gewonnenen Resultate für  $f_{V,\infty}$  werden durch Veränderung der entsprechenden Parameter die glockenförmigen Kurvenverläufe von Gl. 3.20 bzw. Gl. 3.21 angepasst. Die so resultierenden Parameter sind in Tab. 5.1 für die hier berücksichtigten Oxidation von n-Heptan ( $x_{Ar} = 99\%$ ,  $\Phi = 5$ ,

$p$  variabel) und Toluol ( $x_{\text{C}_7\text{H}_8} = 1,5\%$ ,  $x_{\text{O}_2}$  variabel) angegeben.

Tab. 5.1: Parameter für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit des maximalen Rußvolumenbruchs  $f_{V,\infty}$  nach Gl. 3.20 und Gl. 3.21.

Bedingungen	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
n-Heptan						
30 bar	0,0718658	20765,2	1796,70			
40 bar	0,141515	21442,0	1811,08			
50 bar	0,238233	23243,6	1822,82			
Toluol						
0% O <sub>2</sub>	0,290462	53215,2	2160,22	0,405129	44739,6	1831,01
1,5% O <sub>2</sub>	0,135201	41232,7	2132,48	0,270689	49448,2	1825,43
2,5% O <sub>2</sub>	0,058832	34696,2	2138,64	0,223786	57054,1	1835,88

In Abb. 5.28 sind die Verläufe des maximalen Volumenbruchs aus dem detaillierten Modell, zusammen mit der zugehörigen Fitkurve, exemplarisch für die Oxidation von n-Heptan ( $p = 40$  bar) und Toluol ( $x_{\text{O}_2} = 1,5\%$ ) aufgetragen.

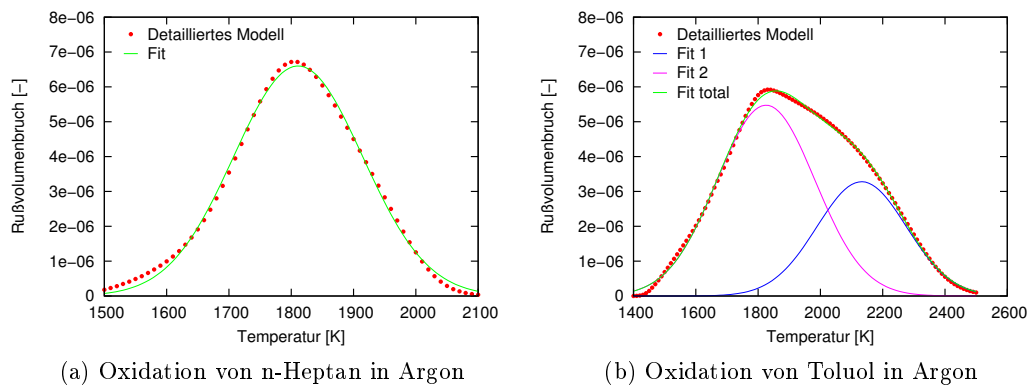


Abb. 5.28: Maximaler Rußvolumenbruch  $f_{V,\infty}$  bei der Rußbildung im Stoßrohr berechnet mit dem detaillierten Rußmodell (Punkte) und daraus resultierende Fit-Kurven (Linien).

Dabei zeigt sich die gute Übereinstimmung, die für n-Heptan mit einer Kurve erreicht wird, während die Temperaturabhängigkeit von  $f_{V,\infty}$  für die Rußbildung aus Toluol nur mit zwei Kurven ausreichend genau wiedergegeben werden kann.

Das semi-empirischen Modell wird in den hier gezeigten Simulationen jeweils in zwei Varianten verwendet: mit der Erweiterung um die Keimbildung von Phenyl und ohne diese, was dem Modell von Naydenova [7] entspricht. Dadurch wird der Einfluss des zusätzlich berücksichtigten Phenyls deutlich.

Die hierfür verwendeten Modellparameter sind in Tab. 5.2 angegeben, dabei entsprechen

die Werte für  $\alpha_2$  den Arrhenius-Parametern der Reaktion zweier Phenyl-Radikale in der Gasphase im Reaktionsmechanismus von Naydenova [7]. Diese werden für jede hier durchgeführten Simulationen verwendet und stellen einen guten Kompromiss bei allen hier berücksichtigten Bedingungen dar.

Tab. 5.2: Parameter für das semi-empirische Rußmodell mit und ohne Berücksichtigung der Keimbildung von Phenyl.

Parameter	ohne Phenyl		mit Phenyl	
$\alpha_1$	$6,0 \cdot 10^3$		$5,0 \cdot 10^3$	
$\alpha_2$	0,0		$2,0 \cdot 10^{13}$	$T^{-2,05} \exp\left(\frac{12133}{RT}\right)$
$\beta$	$1,0 \cdot 10^9$	$T^{1/2}$	$1,0 \cdot 10^9$	$T^{1/2}$
$\gamma$	99,82	$T^{1/2}$	99,82	$T^{1/2}$
$\epsilon$	$3,34 \cdot 10^3$	$T^{1/2}$	$3,34 \cdot 10^3$	$T^{1/2}$

Das erweiterte semi-empirische Rußmodell wird zunächst für die Rußbildung bei der Oxidation von n-Heptan in Argon angewendet, die von Kellerer et al. [14] experimentell untersucht wurde. Diese Bedingungen werden auch mit der von Naydenova [7] verwendeten Variante des Rußmodells gut wiedergegeben und erlauben so die Überprüfung der Erweiterung.

Kellerer et al. berücksichtigen in [14] bei der Auswertung der Messergebnisse den Brechungsindex für Ruß von Lee und Tien [103], zweifeln diesen Wert aber in einer späteren Veröffentlichung an [104]. Stattdessen verwenden sie in dieser Arbeit den Brechungsindex von Chang und Charalampopoulos [105]. Da der selbe Wert auch bei den hier berücksichtigten Toluol-Oxidations-Experimenten [102] angewendet wird, werden die Ergebnisse von Kellerer et al. [14] neu berechnet, wodurch sich konsistente, untereinander vergleichbare Werte ergeben. Diese sind für die Wellenlänge 632,8 nm um den Faktor 0,688 kleiner als die ursprünglichen Ergebnisse und werden hier für den Vergleich mit der Simulation herangezogen.

Der zeitliche Verlauf der Rußteilchendichte, des Partikeldurchmessers und der Rußausbeute bei der brennstoffreichen Oxidation von n-Heptan in Argon, ist für Simulation und Experiment [14] in Abb. 5.29 dargestellt. Bei diesen Bedingungen kann der maximale Volumenbruch aus dem gemessenen Partikeldurchmesser und der Teilchendichte berechnet werden und es ist keine Bestimmung der Fit-Parameter erforderlich. Unter Anwendung von Gl. 3.22 resultiert der hier verwendete Wert von  $f_{V,\infty} = 7,74 \cdot 10^{-6}$ .

Es zeigt sich, für die drei hier dargestellten Größen, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Varianten des Zwei-Gleichungs-Modells. Im Vergleich mit dem Experiment sagen sie aber einen deutlich zu schnellen Anstieg der Partikelzahl voraus. Diese

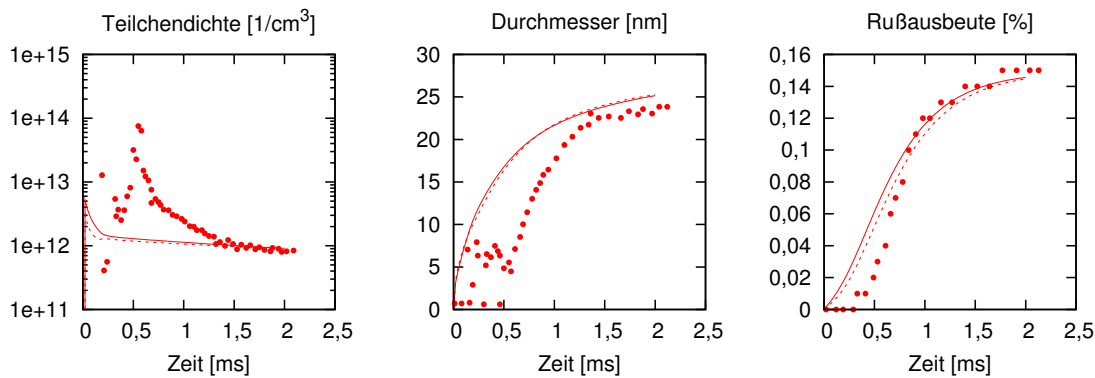


Abb. 5.29: Zeitliche Änderung der Rußteilchendichte, des Partikeldurchmessers und der Rußausbeute gemessen ([14], Punkte) und simuliert (Linien) mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Keimbildung von Phenyl bei der Oxidation von n-Heptan in Argon ( $c_C = 7,89 \text{ mol/m}^3$ ;  $\Phi = 5$ ;  $T = 1750 \text{ K}$ ;  $p = 25 \text{ bar}$ ;  $\tau_r = 2,0 \text{ ms}$ ).

verringert sich danach innerhalb von 0,1 ms und verbleibt auf einem, gegenüber dem Experiment, zu niederen Niveau. Im Experiment nimmt die Teilchendichte nach einem späteren Anstieg ebenfalls ab, was zu einer Annäherung an die Simulationsergebnisse führt. Gegen Ende der Reaktionszeit sind so die berechneten und gemessenen Werte fast identisch.

Die zwischenzeitlich unterschätzte Teilchenzahl führt in dieser Phase zu einem zu groß berechneten Partikeldurchmesser. Dieser erreicht jedoch gegen Ende der Reaktionszeit ebenfalls das Niveau des gemessenen Wertes.

Für die Rußausbeute ergibt sich die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Mit der Berücksichtigung von Phenyl bei der Keimbildung resultiert hier, wie auch bei der Teilchendichte, ein leicht höherer Wert.

Die unterschiedlichen Beiträge, der im semi-empirischen Modell implementierten Prozesse bei diesen Bedingungen, sind in Abb. 5.30 gegeben. Dabei sind die jeweils relevanten Spezies und die resultierenden Änderungsrate aufgetragen. Diese Darstellung dient der Optimierung und Überprüfung der Modellparameter für die unterschiedlichen Simulationsbedingungen.

In der linken Spalte wird die Keimbildung dargestellt. Die beiden oberen Diagramme zeigen die Beiträge von Propargyl und Phenyl einzeln. Die resultierende Keimbildungsrate mit den jeweiligen Anteilen ist im unteren Graph aufgetragen. In der rechten Spalte sind von oben nach unten die Koagulation, das Wachstum und die Oxidation dargestellt. Beim Wachstum ist dabei zusätzlich zu der Konzentration und der resultierenden Rate der, in Gl. 3.18 für den Rußvolumenbruch berücksichtigte, empirische Dämpfungsfaktor

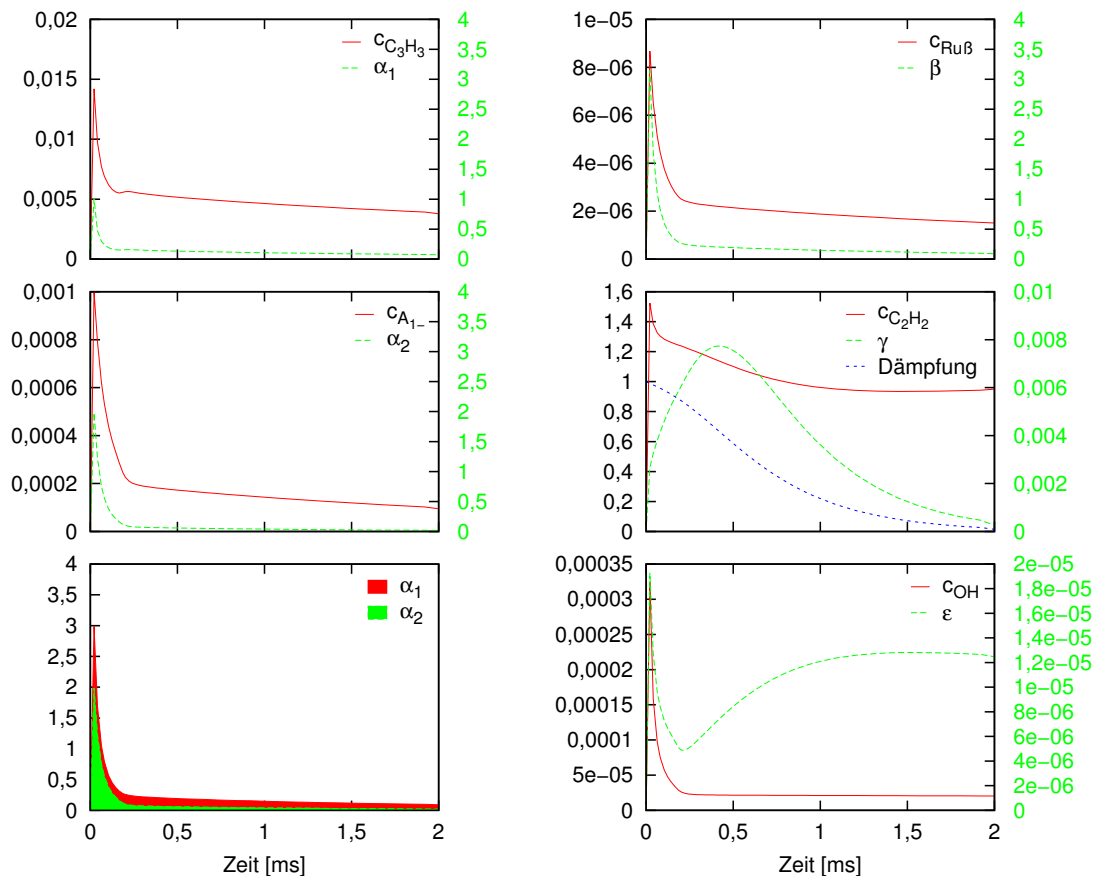


Abb. 5.30: Zeitliche Änderung der Beiträge der verschiedenen Prozesse des semiempirischen Rußmodells bei der Oxidation von n-Heptan in Argon (Bedingungen s. Abb. 5.29, die grünen Linien beziehen sich auf die grünen Skalen).

$(1 - f_V/f_{V,\infty})$  gegeben.

Die Rückkopplung des Rußmodells zur Gasphase ist in Abb. 5.31 dargestellt. Hier sind die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen von im semi-empirischen Modell berücksichtigten Gasphasenspezies aufgetragen, jeweils mit und ohne Aktivierung des Modells.

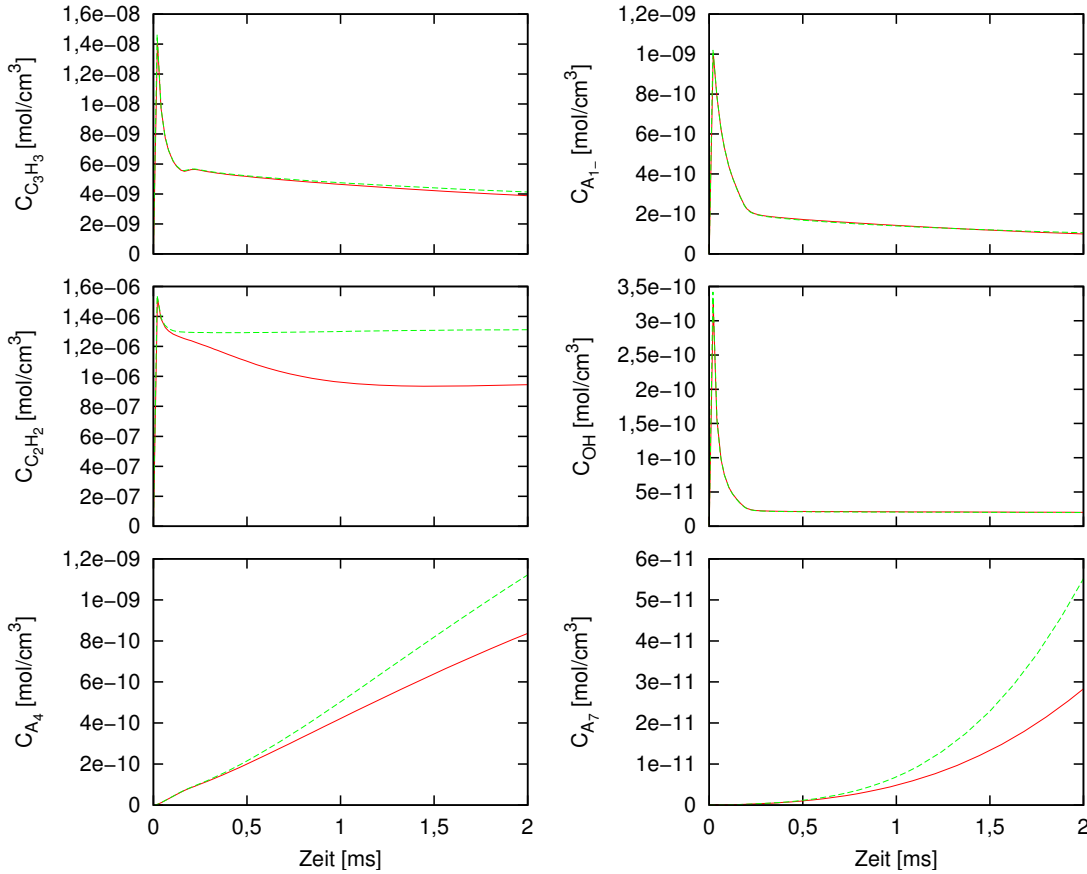


Abb. 5.31: Zeitliche Änderung der Konzentrationen von im Modell implementierten Spezies und Rußvorläufern mit (rot) und ohne (grün) Berücksichtigung des semi-empirischen Rußmodells bei der Oxidation von n-Heptan in Argon (Bedingungen s. Abb. 5.29).

Bei den, für die Keimbildung und Oxidation verantwortlichen, Spezies zeigt sich dabei nahezu keine Änderung bei der Berücksichtigung des Rußmodells, während die Konzentration der Wachstumsspezies  $C_2H_2$  über die gesamte Reaktionszeit abnimmt.

Die Aktivierung des Modells führt allerdings auch zu Veränderungen bei Gasphasenspezies, die nicht direkt im Rußmodell implementiert sind. Die ist deutlich an den Konzentrationen von Pyren und Coronen zu erkennen. Die, für den Aufbau dieser Rußvorläufer

relevanten, Spezies werden durch das Rußmodell verbraucht, wodurch die Reaktionspfade zu diesen Spezies beeinflusst werden und die Vorläufer somit in geringerer Konzentration vorhanden sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Rußausbeute für die Oxidation von n-Heptan in Argon bei verschiedenen Drücken ist in Abb. 5.32 dargestellt. Für diese Bedingungen waren keine gemessenen Volumenbrüche gegeben, weshalb zur Bestimmung von  $f_{V,\infty}$  Simulationen mit dem detaillierten Rußmodell nötig sind. Die hierbei berechneten Rußausbeuten sind zusammen mit den Ergebnissen des Zwei-Gleichungsmodells in Abb. 5.32 aufgetragen.

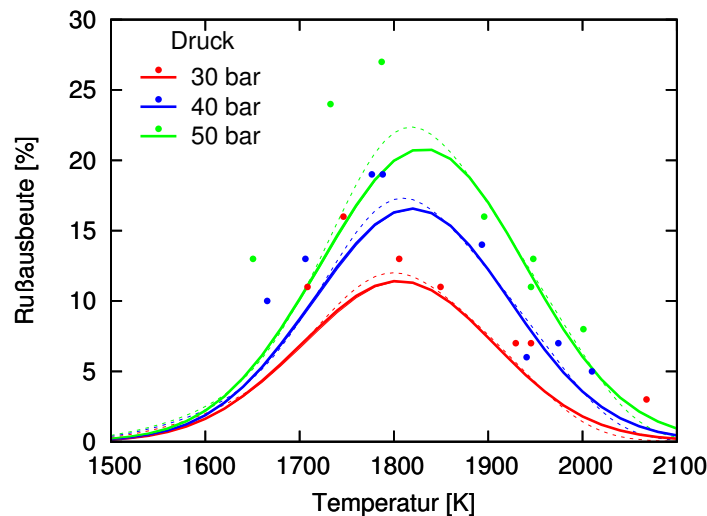


Abb. 5.32: Rußausbeute bei der Oxidation von n-Heptan mit Sauerstoff in Argon bei verschiedenen Drücken. Gemessen ([14], Punkte) und berechnet (Linien) mit dem detaillierten Rußmodell (gestrichelt) und dem Zwei-Gleichungsmodell (durchgezogen) mit (dick) und ohne (dünn) Beitrag von Phenyl zur Keimbildung ( $x_{Ar} = 99\%$ ;  $\Phi = 5$ ;  $\tau_r = 2,0$  ms).

Beide Rußmodelle stimmen sehr gut überein und zwischen den zwei Varianten des semi-empirischen Rußmodells ist keine Abweichung auszumachen. Im Vergleich mit dem Experiment wird der Trend mit zunehmendem Druck wiedergegeben, allerdings wird die Rußausbeute zu gering berechnet. Für die Temperatur des Ausbeutemaximums ergibt sich eine geringe Abweichung von ca. 50 K zu den gemessenen Werten.

Unter diesen Bedingungen zeigt die Erweiterung des Modells keinen Einfluss. Für aromatische Brennstoffe, bei denen mit der ursprünglichen Variante des semi-empirischen Modells nur eine schlechte Übereinstimmung erreicht wird, ist allerdings eine größere Abweichung zwischen den verschiedenen Varianten zu erwarten.

Die Fortschritte bei der Entwicklung des Rußmodells werden bei Simulationen für die



Oxidation von Toluol in Argon mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen überprüft, wobei die Bedingungen den Experimenten von Alexiou und Williams [102] entsprechen. Für diese sind ebenfalls keine gemessenen Volumenbrüche gegeben, weshalb für die Oxidation von Toluol Simulationen mit dem detaillierten Modell erforderlich sind.

Eine Schwierigkeit bei diesen Berechnungen ist die Berücksichtigung des Druckes, da im Experiment lediglich Druckbereiche angegeben sind und eine eindeutige Zuordnung von Druck und Temperatur so nicht möglich ist. Alle hier gezeigten Simulationen werden darum mit dem mittleren Druck der jeweiligen Experimente durchgeführt.

Die Rußausbeuten beider Varianten des Zwei-Gleichungsmodells sind zusammen mit den Ergebnissen des detaillierten Modells für die Oxidation von Toluol s in Abb. 5.33 aufgetragen.

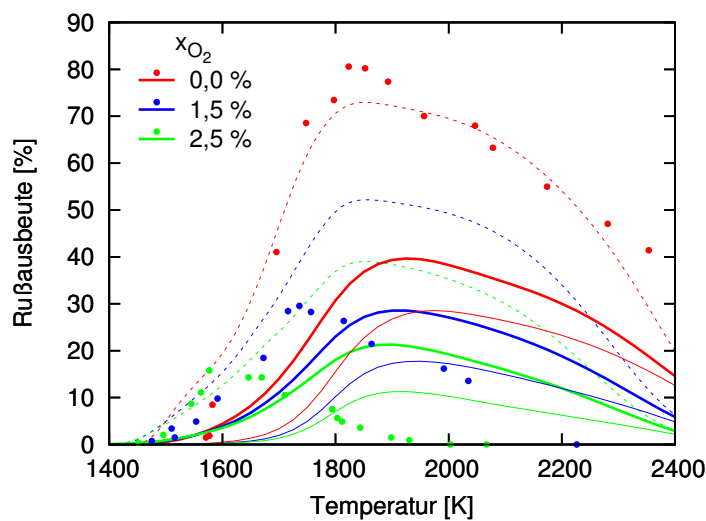


Abb. 5.33: Berechnete (Linien) und gemessene ([14], Punkte) Rußausbeute bei der Oxidation von Toluol in Argon mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, bei Verwendung des semi-empirischen Rußmodells mit (dick) und ohne (dünn) Beitrag von Phenyl zur Keimbildung und des detaillierten Modells (gestrichelt) ( $x_{\text{Toluol}} = 1,5\%$ ;  $\tau_r = 2,0 \text{ ms}$ ).

Es zeigt sich hier eine deutlich größere Abweichung zwischen detailliertem und semi-empirischem Modell, als bei der Oxidation des aliphatischen n-Heptan (s. Abb. 5.32). Unter Pyrolysebedingungen (0% O<sub>2</sub>) erreicht das detaillierte Modell eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, während für die Oxidation (1,5% und 2,5% O<sub>2</sub>) die Rußausbeute deutlich überschätzt wird.

Im Gegensatz dazu liegen die Ergebnisse des semi-empirischen Modells für die Oxidation näher am Experiment, als für die Pyrolyse, deren Rußausbeute deutlich zu niedrig berechnet wird. Gut zu erkennen ist in Abb. 5.33 auch der Einfluss der Keimbildung von

Phenyl. So beschreibt das erweiterte Modell die Rußbildung im unteren Temperaturbereich deutlich besser, als das ursprüngliche Zwei-Gleichungs-Modell.

Für das detaillierte Modell ergibt sich mit steigender Sauerstoffkonzentration keine Veränderung der Temperatur des Rußausbeutemaximums, wie sie im Experiment gemessen wird. Beim Zwei-Gleichungsmodell ist eine solche Abnahme zu erkennen, wobei durch die Berücksichtigung der Keimbildung von Phenyl eine Annäherung an die gemessenen Werte erreicht wird.

## 6. Diskussion

### 6.1. Bewertung experimenteller Ergebnisse

Experimentell bestimmte Ergebnisse weisen teilweise Unterschiede von den, beim Versuch tatsächlich vorherrschenden, Bedingungen auf und erschweren so den Vergleich mit der Simulation. Verursacht werden diese Abweichungen durch Fehler, die bei der Gewinnung der Messwerte entstehen und durch Annahmen, die bei der Auswertung dieser Werte getroffen werden müssen. Dies betrifft hier vor allem die physikalischen Eigenschaften der Rußpartikel, die mit den Versuchsbedingungen variieren.

Die Resultate der Experimente sind folglich nicht ganz eindeutig, sondern hängen von den Messmethoden und der Auswertung ab. Diese Einflüsse auf die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten genauer diskutiert.

#### 6.1.1. Versuchsbedingungen und -auswertung

Messungen an einer Flamme mit nicht-optischen Messmethoden erfordern eine Probenahme der zu messenden Gase aus der Flamme mit einer Sonde. Deren Form und Beschaffenheit hat einen Einfluss auf die Strömung in der Flamme und die Temperatur vor der Sondenöffnung [106]. Sie kann das Reaktionsgeschehen und die chemische Zusammensetzung ändern, was zu einer Verfälschung der gemessenen Flammenbedingungen führt. Diese macht sich durch einen Versatz von einigen Millimetern zwischen gemessenen und realen Konzentrationsprofilen bemerkbar [106].

Darüber hinaus ergibt sich bei der Bestimmung der gemessenen Gasphasenkonzentrationen eine Abhängigkeit von der Messmethode und der Aufbereitung der Proben. So unterscheiden sich zum Beispiel für die selbe Niederdruck-Acetylenflamme, wegen einer anderen Säule im Gaschromatographen und einer geringeren Menge verwendeten Lösungsmittels, die Verläufe einiger Spezies bei Heddrich [107] von und Wenz [97], wo auch größere Moleküle berücksichtigt wurden.

Die Bestimmung der, bei der Simulation sehr wichtigen, Temperatur wird in rußenden Flammen durch den Beitrag der Strahlungsverluste erschwert. Bei einer Messung mit Thermoelementen ist darum eine Korrektur der Messwerte erforderlich, weshalb die

gemessenen Werte nur auf  $\pm 50\text{ K}$  genau sind [101]. Bei diesen Messungen wird ebenfalls die Strömung in der Flamme beeinflusst und es können Reaktionen an der Oberfläche des Thermoelements stattfinden. In neueren Experimenten wird daher die Temperatur durch Messungen mit Lasermethoden bestimmt [108].

In vielen Flammenexperimenten wird statt eines normierten Volumen- oder Massenstroms die Geschwindigkeit des einströmenden Gases (*cold* oder *unburnt gas-velocity*) angegeben. Für diese ist allerdings keine eindeutige Definition bekannt und nur in manchen Experimenten sind die Bedingungen gegeben, bei der sie bestimmt wird. Somit ist die Geschwindigkeit nicht in allen Fällen genau berechenbar und variiert eventuell mit dem, bei der Messung vorherrschenden, Druck und der Temperatur im Labor. Fehlen diese Angaben, werden bei den hier durchgeführten Simulationen für die Bestimmung des Massenstroms aus der Gasgeschwindigkeit die SATP-Standardbedingungen (*Standard Ambient Temperature and Pressure*,  $T = 298,15\text{ K}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ ) angenommen.

Teilweise sind wegen ungenauer Angaben der Versuchsbedingungen direkte Vergleiche von Simulation und Experiment nicht möglich. So werden zum Beispiel für die Stoßrohrversuche von Alexiou und Williams [102] bei der Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Rußbildung nicht die zu den einzelnen Temperaturen gehörigen Drücke gegeben, sondern lediglich ein Druckbereich.

Eine eindeutige Zuordnung von Druck und Temperatur ist so nicht gegeben, was in der Simulation zu einem breiten Bereich möglicher Lösungen führt. In Abb. 6.1 sind die, bei der Verwendung des detaillierten Modells mit POLYKARP [85] resultierenden, Rußausbeuten im Bereich zwischen minimalem und maximalem Druck aufgetragen. Die gezeichnete Linien stellt dabei Simulationen beim mittleren Druck des jeweiligen Bereiches dar, der auch für die Bestimmung der Ergebnisse mit dem semi-empirischen Modell verwendet wird.

### 6.1.2. Rußeigenschaften

Neben den zuvor beschriebenen Einflüssen der Probenahme und der Auswertung spielen auch die für verschiedene Rußeigenschaften angenommenen Werte eine wichtige Rolle bei der Ermittlung experimenteller Ergebnisse.

#### 6.1.2.1. Rußdichte

Eine der wichtigsten Eigenschaften ist hierbei die Rußdichte. Sie variiert mit den vorherrschenden Versuchsbedingungen und den daraus resultierenden Strukturen der Partikel, wird aber in den Experimenten häufig nicht gesondert gemessen. In der Literatur wer-

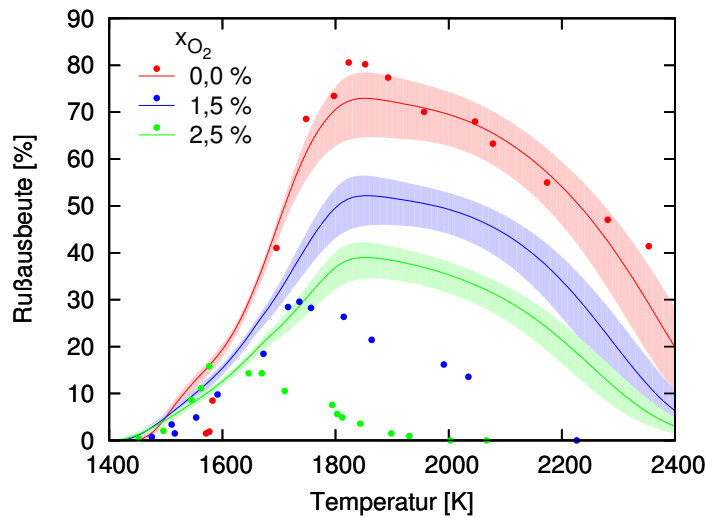


Abb. 6.1: Berechnete (Linien) und gemessene ([14], Punkte) Rußausbeute bei der Oxidation von Toluol in Argon mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen mit Berücksichtigung des experimentellen Druckbereichs ( $x_{\text{O}_2} = 1, 5\%$ ,  $p = 1, 66 - 3, 5$  bar,  $\tau_r = 2, 0$  ms).

den darum unterschiedliche Werte angenommen, die sich an der Dichte von Graphit (bis  $2, 3 \text{ g/cm}^3$ ) und von PAK wie Pyren ( $1, 29 \text{ g/cm}^3$ ) und Benzopyren ( $1, 35 \text{ g/cm}^3$ ) orientieren. Sie reichen von  $1, 5 \text{ g/cm}^3$  [109] bis  $2 \text{ g/cm}^3$  [14, 15], am häufigsten werden jedoch die Werte  $1, 8 \text{ g/cm}^3$  [12, 13, 74, 87, 110] und  $1, 86 \text{ g/cm}^3$  [80, 111, 112] verwendet. Darüber hinaus wird in einigen Veröffentlichungen zusätzlich zwischen Rußpartikeln und Rußvorläufern unterschieden. Für letztere wird dann eine geringere Dichte von  $1, 2 \text{ g/cm}^3$  [110, 113, 114] angenommen.

Bei der Messung unter verschiedenen Bedingungen ergeben sich allerdings für die Rußpartikel deutlich niedrigere Dichten. So wurden für Ethylenflammen bei 1 bar eine vom Mobilitätsdurchmesser abhängige mittlere Rußdichte von  $0, 66 \text{ g/cm}^3$  [115] bestimmt und für die Vorläufer ergibt sich aus gravimetrischen Messungen und einer zugehörigen Größenverteilung eine Dichte von  $1, 0 \text{ g/cm}^3$  [116]. Die Rußdichte von Teilchen aus Partikelfiltern hinter Dieselmotoren ist noch kleiner und reicht von  $0, 05 \text{ g/cm}^3$  bis  $0, 14 \text{ g/cm}^3$ , je nach Betriebspunkt des Motors [117].

Bei den hier durchgeführten Simulationen wird für die Berechnungen der Vorläufer und der Partikel aus Kompatibilitätsgründen eine Dichten von  $1, 8 \text{ g/cm}^3$  angenommen, da diese auch Naydenova [7] und Agafonov et al. [65] in ihrem Rußmodell verwenden. Darüber hinaus ist dies unter den häufig in Simulationen verwendeten Dichten der niedrigste Wert, der auch die geringste Abweichung zur Dichte von Rußvorläufern aufweist.

### 6.1.2.2. Rußkonzentration, Partikeldurchmesser und Volumenbruch

In einigen Experimenten können aufgrund der verwendeten Auswertungsmethoden sehr kleine Partikel nicht berücksichtigt werden. Da sich unter manchen Bedingungen aber bimodale Größenverteilungen mit einer großen Zahl besonders kleiner Partikel ergeben [109, 116], werden diese im Experiment nicht berücksichtigt und die resultierenden Teilchenkonzentrationen sind zu klein.

Die untere Grenze der gemessenen Durchmesser variiert je nach Verfahren von ca. 10 nm für Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [109] bis zu 3 nm mit einem Scanning Mobility Particle Sizer-Spektrometer (SMPS) [109]. Die Messung kleinerer Teilchen bis zu größeren PAH in der Gasphase ist mit der Photo-Ionisations-Massenspektrometrie (PIMS) erst seit kurzem möglich [116]. Einen Vergleich dieses Verfahrens mit anderen Messmethoden geben Stirn et al. [113].

Die unterschiedlichen unteren Partikelgrenzen in Experiment und Simulation führen dazu, dass die berechneten Teilchendichten die gemessenen Werte überschätzen [69]. Die sehr kleinen Teilchen leisten allerdings nahezu keinen Beitrag zur Partikelmasse, weshalb in Simulationen der Volumenbruch häufig mit dem Experiment übereinstimmt, der Partikeldurchmesser allerdings, wegen der zu hoch berechneten Partikelkonzentration, unterschätzt wird [109].

Die experimentelle Bestimmung des Durchmessers wird bei der TEM zusätzlich durch den Flüssigkeits-ähnlichen Charakter der Vorläuferteilchen erschwert, da diese auf der Fotografie zerlaufen und somit größer erscheinen [109]. Dies ist eventuell eine der Ursache für das untere Limit der Teilchengrößenbestimmung mit TEM.

Bei der Bestimmung des Partikeldurchmessers mit der Laser-Induzierten Inkandescenz (LII) sind wiederum Annahmen für verschiedene Rußeigenschaften erforderlich, die einen großen Einfluss auf den Durchmesser und den Volumenbruch haben. In einer Fehleranalyse von Starke et al. [118] ergeben sich für den Durchmesser Abweichungen von -36% bis +56%, wobei neben Druck und Temperatur die Rußdichte und -wärmekapazität den größten Einfluss haben. Das gemessene LII-Signal hängt von der Abkühlung der Teilchen ab, diese ist wiederum von der Struktur des Partikels abhängig [119], häufig werden allerdings vereinfachende Annahmen getroffen.

Die Berechnung des Volumenbruchs, also des Anteils des Rußvolumens am Gesamtvolumen, ist wiederum abhängig von der Dichte des rußenthaltenden Gases [36], was zu verschiedenen möglichen Definitionen führt, bei denen jeweils eine bestimmte Temperatur, Höhe über dem Brenner oder Reaktionszeit berücksichtigt werden müssen [36].

Für die Bestimmung von Teilchendichte, Partikeldurchmesser und Volumenbruch aus den Laser-Signalen muss neben der Dichte der Partikel auch eine Größenverteilung an-

genommen werden. Dies ist meist eine logarithmische Normalverteilung, die, wie zuvor erwähnt, nicht immer mit der realen Verteilung übereinstimmt. Außerdem sind das gemessene Signal und die daraus resultierenden Größen abhängig von der verwendeten Wellenlänge, so werden etwa im infraroten Bereich lediglich größere Partikel gemessen und kleinere vernachlässigt [102].

Bei der Berechnung der Rußeigenschaften aus optischen Messungen muss darüber hinaus ein komplexer Brechungsindex angenommen werden, der einen großen Einfluss auf die berechneten Werte für die Teilchendichte, den Volumenbruch und die Teilchengröße hat. In der Literatur existieren eine Vielzahl verschiedener Werte für den Brechungsindex [103, 105] und er gilt streng genommen nur für sphärische, isotrope, homogene Teilchen [112]. Der Brechungsindex ist eine Funktion der Wellenlänge [105] und er ist abhängig von der Struktur der Partikel [120], ändert sich darum mit der Reaktionszeit [121] oder der Flammenhöhe [105].

Die starke Abhängigkeit der experimentellen Ergebnisse vom Brechungsindex erschwert den Vergleich mit der Simulation, da je nach gewähltem Index die Werte für die Teilchenzahl [122] oder den Volumenbruch [123] verdoppelt werden können. Aus diesem Grund wird in manchen Veröffentlichungen auf die Annahme eines Brechungsindexes verzichtet [31, 124].

Die hier ermittelten Simulationsergebnisse werden verglichen mit experimentellen Werten aus optischen Messungen in Stoßrohren, für deren Bestimmung der Brechungsindex von Chang und Charalampopoulos [105] angewendet wurde. Bei den Experimenten zur Oxidation von Heptan [14] ist hierfür eine Korrektur nötig, da diese im Original mit dem Brechungsindex von Lee und Tien [103] ermittelt wurden.

## 6.2. Simulationsergebnisse

Aufgrund der zuvor beschriebenen Ungenauigkeiten bei der experimentellen Bestimmung verschiedenster Flammeneigenschaften erscheint eine vollständige Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation nicht erreichbar. Aber es muss in dieser Situation versucht werden, die Abweichung zwischen Simulation und Experiment zu minimieren und innerhalb gewisser Fehlergrenzen zu halten. Diese sind für die Berechnung der Rußeigenschaften wegen der Vielzahl nötiger Annahmen größer zu wählen, als etwa bei der Simulation der Spezieskonzentrationen in der Gasphase.

### 6.2.1. Detailliertes Rußmodell

#### 6.2.1.1. Gasphase

Die Ergebnisse des hier verwendeten Programms zur Simulation von laminaren Flammen sind für die Berechnung der Spezies in der Gasphase für freie und brennerstabilisierte Flammen nahezu identisch mit dem Programm INSFLA [59] (s. Abb. 5.1), das in verschiedenen Veröffentlichungen verwendet wurde [125–128]. Auch für die Verwendung von experimentellen Temperaturprofilen bei der Simulation ergeben sich mit einer erweiterten Version von INSFLA vergleichbare Verläufe. Das neu entwickelte Programm kann somit als fehlerfrei bei der Berechnung der Gasphase betrachtet werden.

Im Vergleich der berechneten Speziesverläufe in der Gasphase mit dem Experiment ergibt sich jedoch aus oben genannten Gründen keine vollständige Übereinstimmung. Abhängig von den Flammenbedingungen (z.B. Druck, Brennstoff) ergeben sich für die Spezies unterschiedliche Abweichungen, wie etwa für Wasserstoff und Pyren mit einer guten Übereinstimmung in der Niederdruck-Acetylenflamme, während diese in der Hep-tanflamme bei atmosphärischem Druck einen größeren Fehler zeigen.

Neben den unterschiedlichen Bedingungen hängen die berechneten Resultate auch vom verwendeten reaktionskinetischen Mechanismus (z.B. C4-Mechanismus und Gesamtmodell) ab, die für die selbe Spezies, wie etwa bei  $\text{CO}_2$ , unterschiedliche Übereinstimmung mit dem Experiment vorhersagen. Die Verläufe der wichtigsten Spezies befinden sich jedoch unabhängig vom verwendeten Mechanismus innerhalb der tolerierbaren Fehlergrenzen.

#### 6.2.1.2. Partikelphase

Die für die Berechnung der Partikelphase verwendeten Polymerreaktionen R23 - R28 ergeben im Rahmen der möglichen Untersuchungen weitgehend plausible Ergebnisse (s. Abb. 5.4 - 5.12). Lediglich die molare Masse des aktivierten Polymers  $P[n]$  nahe dem Brenner weicht in den Abb. 5.9 - 5.12 von den erwarteten Verläufen ab.

Der Grund hierfür liegt in der sehr kleineren Partikelkonzentration des Polymers  $P[n]$  verglichen mit  $\text{PH}[n]$ . Für die Hetero-Koagulation in Abb. 5.9 unterscheiden sie sich nahe am Brenner um drei Größenordnungen. Bei der Koagulation der beiden verschiedenen Polymere vergrößert sich die gesamte Partikelmasse der aktivierten Form wegen der geringen Teilchenzahl relativ stark, während sich die Konzentration nicht ändert. Dies führt zu der großen molaren Masse.

In Abb. 5.10 bei der Berücksichtigung des Oberflächenwachstums ist der Unterschied in den Polymerkonzentrationen noch größer, der Molenbruch der aktivierten Form ist



um fünf Größenordnungen kleiner. Hier wird die große molare Masse durch das starke Wachstum der sehr wenigen Polymere  $P[n]$  durch Acetylen verursacht, das nahe dem Brenner noch in hoher Konzentration vorhanden ist.

Mit zunehmender Konzentration des Polymers  $P[n]$  in der Flammenfront verringert sich die Differenz in der Partikelkonzentration jedoch in beiden Fällen auf eine Größenordnung und die molare Masse normalisiert sich auf die erwarteten Werte.

Der Einfluss der Polymerkonzentrationen ist bei der hier gewählten Kombination von Reaktionen deutlicher sichtbar, als im detaillierten Rußmodell. Allerdings ergibt sich dort auch für das Polymer  $C[n]$  eine große molare Masse in der Nähe des Brenners.

Neben der geringen Konzentration des Polymers ist eventuell der Diffusionskoeffizient der Polymere (s. Gl. 4.11) verantwortlich für diesen Effekt. Für sehr kleine Partikel mit einer molaren Masse von ca. 300 – 400 g/mol ergibt sich damit in der Acetylenflamme ein ca. dreimal so großer Diffusionskoeffizient wie für das ungefähr gleich schwere Coronen (300 g/mol). Der Einfluss des Diffusionskoeffizienten auf die Vorläuferpolymere  $CH[n]$  und  $C[n]$  ist in Abb. 6.2 aufgetragen, wobei in den verschiedenen Simulationen der nach Gl. 4.11 berechnete Wert um den Faktor 3 verkleinert und vergrößert wurde. Dargestellt sind die molare Masse und der Massenbruch an Kohlenstoff, der den Einfluss auf die gesamte Partikelmasse wiedergibt.

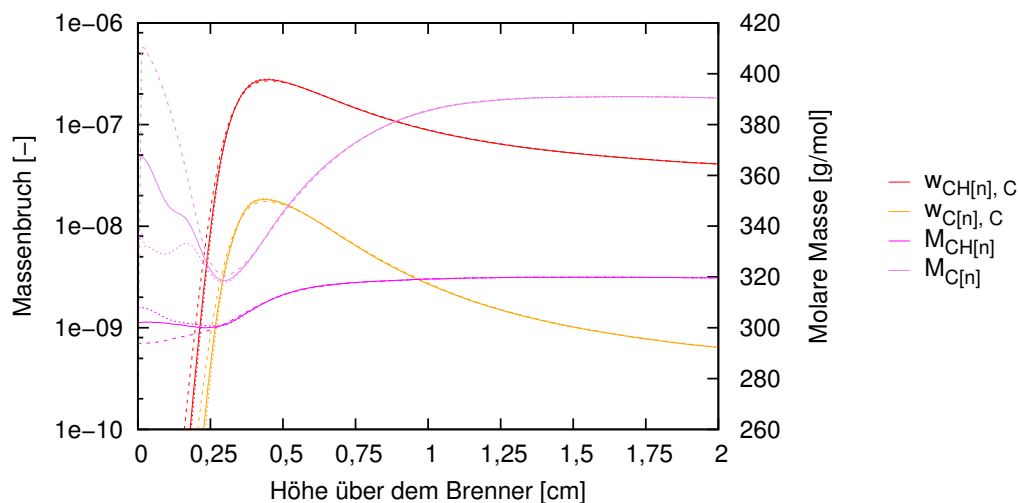


Abb. 6.2: Einfluss des Diffusionskoeffizienten der Polymere auf den Massenbruch des ersten Moments für Kohlenstoff und die molare Masse der Rußvorläufer (durchgezogen:  $D_i$  unverändert, gestrichelt:  $D_i \cdot 3$ , gepunktet:  $D_i/3$ ).

Es zeigt sich, dass der Diffusionskoeffizient zwar die molare Masse nahe dem Brenner beeinflusst, er aber auf den Verlauf der molaren Masse und die jeweilige Partikelmasse in

der Flamme nahezu keinen Einfluss hat. Für die Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten ergibt sich mit einem ungefähr neunfachen Wert gegenüber Coronen eine größere molare Masse für das aktivierte Polymer, während sie für  $\text{CH}[n]$  abnimmt. Bei der Verkleinerung des Koeffizienten verändern sich die molaren Massen in umgekehrter Richtung.

Diese gegensätzliche Änderung der molaren Masse ist in Abb. 6.3 für die Rußpartikel nicht zu beobachten. Eine Zu- bzw. Abnahme des Koeffizienten führt hier bei beiden Formen zum gleichen Effekt.

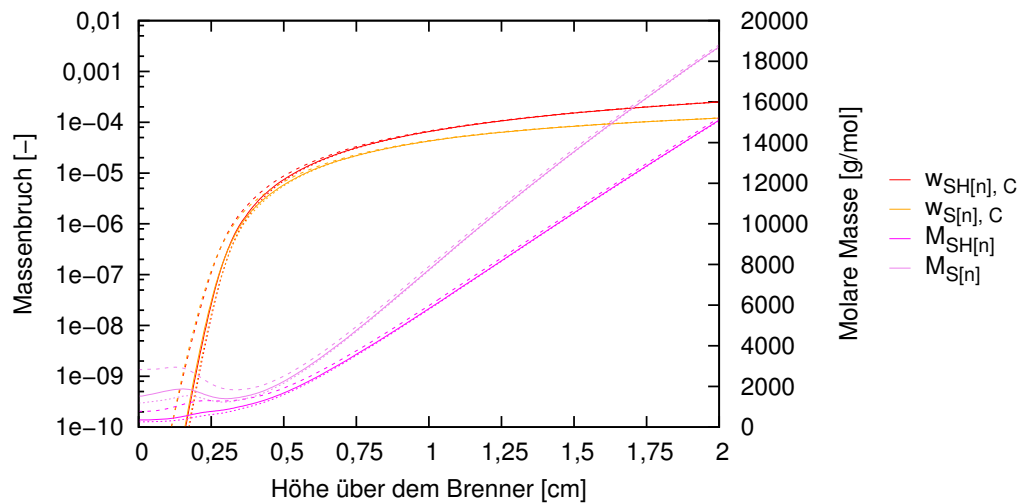


Abb. 6.3: Einfluss des Diffusionskoeffizienten der Polymere auf den Massenbruch des ersten Moments für Kohlenstoff und die molare Masse der Rußpartikel (durchgezogen:  $D_i$  unverändert, gestrichelt:  $D_i \cdot 3$ , gepunktet:  $D_i/3$ ).

Letztlich kann durch den Diffusionskoeffizienten die Größe der Polymere nahe am Brenner variiert werden, das prinzipielle Verhalten bleibt allerdings bestehen und wird somit hauptsächlich durch die, an dieser Stelle sehr geringe, Konzentration der aktivierten Polymere verursacht. Die Implementierung der Polymerreaktionen kann folglich als korrekt betrachtet werden, da die molaren Massen in Brennernähe durch die kinetischen Vorgänge verursacht werden und nicht Resultat einer fehlerhaften Berechnung sind.

Im Gegensatz zum Rußmodell von Wen et al. [15] hat die Berücksichtigung der Partikelphase bei den Simulationen mit dem detaillierten Modell von Agafonov et al. [65] keinen ausgeprägten Einfluss auf Molenbrüche von Gasphasenspezies, da sich diese durch die zusätzliche Rußbildung kaum verändern. Dieser Unterschied wird durch die Berücksichtigung verschiedener Spezies bei der Keimbildung im hier verwendeten Modell hervorgerufen. Andere Modelle berücksichtigen lediglich eine Keimbildungsspezies [15, 69, 86–88]. So entsteht auf diese durch die Rußbildung ein stärkerer Effekt, der zu einer deutlichen

Veränderungen des Speziesverlaufs führt, als bei der Verteilung der Einflüsse auf mehrere Spezies.

Die berechneten Momente, also die Anzahl und die Masse der Polymerspezies, können wegen fehlender Messungen nicht mit dem Experiment verglichen werden. Aus ihnen können allerdings Größen abgeleitet werden, die Aufschluss über die verschiedenen Prozesse bei der Rußbildung geben und so die Weiterentwicklung des detaillierten Modells erlauben.

Beispielsweise lässt sich aus der molaren Masse von maximal  $320 \text{ g/mol}$  der durch Keimbildung entstandenen Form  $\text{PH}[n]$  schließen, dass für die Keimbildung die kleineren PAK eine wichtigere Rolle spielen als die größeren, bei denen Rußvorläufer mit einer molaren Masse bis zu  $574 \text{ g/mol}$  entstehen würden.

Für die Rußpartikel ergeben sich bei der Simulation in der Nähe des Brenners molare Massen von ca.  $400 \text{ g/mol}$  und somit ein Durchmesser von  $1 - 2 \text{ nm}$ . Diese Partikel sind deutlich kleiner, als die in Experimenten als Rußpartikel und nicht Rußvorläufer betrachteten Teilchen und sie entstehen sehr früh in der Flamme. Der Grund hierfür ist die direkte Transformation von Rußvorläufern zu Partikeln, wie sie im Rußmodell formuliert ist. Folglich werden kleine Rußpartikel schon gebildet, sobald Vorläufer entstehen, ohne dass diese eine gewisse Größe erreichen oder miteinander koagulieren müssen. Hier scheint eine Anpassung des Rußmodells erforderlich. Die Formulierung der Entstehung von Partikeln als simple Koagulation scheint allerdings nicht ausreichend zu sein, da diese von Wen et al. [129] verworfen wurde. Sie bevorzugen statt dessen die auch hier angewendete Formulierung als Einschnitt-Reaktion.

Einige, der aus den Momenten der Polymere abgeleiteten, Größen können allerdings mit dem Experiment verglichen werden. Für die Konzentration der Kohlenstoffatome im Ruß und dem Volumenbruch konnten mit dem detaillierten Rußmodell gute Übereinstimmungen mit den in einer Acetylenflamme gemessenen Werten erreicht werden. Der Partikeldurchmesser wurde allerdings um den Faktor 4 unterschätzt.

Die selbe Abweichung ist auch für den Durchmesser in der Heptanflamme zu beobachten. Bei dieser wird allerdings der Volumenbruch und die Teilchendichte mit mehreren Größenordnungen Unterschied zum Experiment berechnet. Ursache hierfür sind eventuell die im Vergleich mit der Acetylenflamme größeren Abweichungen bei der Berechnung der Molenbrüche in der Gasphase, besonders bei den PAK. Letztlich kann dieser Unterschied allerdings auch durch die fehlende Berücksichtigung sehr kleiner Teilchen im Experiment entstanden sein.

Für das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff ergeben sich für alle Polymertypen Werte zwischen 1,2 und 2,0. Dabei entsprechen die Rußvorläufer ungefähr dem in der

Literatur für „junge“ Rußpartikel gegebenen Wert 1,8 - 2,0 [43, 130]. Ältere Partikel haben laut diesen Veröffentlichungen allerdings einen Wert von 6 - 8, der deutlich über dem maximalen Wert von 2 für die Rußpartikel im Modell liegt.

In aktuelleren experimentellen Untersuchungen einer atmosphärischen Ethylenflamme mit der Photo-Ionisations-Aerosol-Massenspektrometrie (PIAMS) von Zhao et al. [109] wurden jedoch für das C/H-Verhältnisse ein deutlich niedrigerer Wert zwischen 1,6 bis 1,0 bestimmt, nachdem von dieser Arbeitsgruppe für die selbe Flamme zuvor ein C/H-Verhältnis von ca. 5,5 gegeben worden war [131]. Ihrer Meinung nach wird das geringere Verhältnis durch das Oberflächenwachstum mit größeren aliphatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase verursacht. Diese müssen zusätzlich zu Acetylen berücksichtigt werden, was eine Anpassung des häufig verwendeten HACA-Prozesses (s. Abschnitt 2.2.1.2) erfordert [109].

Das relativ geringe C/H-Verhältnis beruht auf der vergleichsweise niederen Flammentemperatur und der somit ausbleibenden Bildung von graphitartigen Strukturen [109]. Die hier simulierte Heptanflamme brennt mit ähnlichen Temperaturen und in der Simulation resultiert ein vergleichbares C/H-Verhältnis.

Zwar berücksichtigt das detaillierte Rußmodell für das Oberflächenwachstum, wie vorgeschlagen, nicht nur Acetylen, bei den zusätzlichen Spezies handelt es sich allerdings nicht um Aliphate, sondern um Polyine bis  $C_8H_2$ , die das C/H-Verhältnis tendenziell erhöhen, statt es zu verkleinern. Der relativ hohe Anteil an Wasserstoff in den Partikeln entsteht so im Wesentlichen durch die Oxidation, bei der den Partikel durch die Reaktion mit OH und  $O_2$  Kohlenstoffatome verloren gehen und dadurch das C/H-Verhältnis zugunsten des Wasserstoffs verschoben wird. Im Extremfall könnten so bei übermäßiger Oxidation lediglich aus Wasserstoff bestehende Partikel entstehen.

Für die deutlich heißere Acetylenflamme ist eine stärkere Graphitisierung der Partikel, und somit ein höheres C/H-Verhältnis zu erwarten. Die Ergebnisse der Simulation entsprechen allerdings den Werten der kälteren Ethylen- bzw. Heptanflammen. Grund hierfür ist die fehlende Berücksichtigung eines Prozesses wie der Kondensation der aromatischen Ringe und die daraus resultierende Abnahme der Wasserstoffatome in den Partikeln im detaillierten Rußmodell.

### 6.2.2. Semi-empirisches Rußmodell

Die Resultate des semi-empirischen Rußmodells erreichen trotz der starken Vereinfachung der rußbildenden Prozesse eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Stoßrohrexperimenten. Aufgrund der sehr stark reduzierten Darstellung der Keimbildung in direkter Abhängigkeit von den beiden Gasphasenspezies Propargyl und Phenyl, kommt es bei der

Oxidation von n-Heptan allerdings in der Anfangsphase der Rußbildung, bei der die Entstehung von Partikelkeimen eine wichtige Rolle spielt, zu größeren Abweichungen. Gegen Ende der Reaktionszeit, wenn auch Koagulation, Oberflächenwachstum und Oxidation beteiligt sind, wird eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht.

Im Gegensatz zu früheren Simulationen [7] werden hier im Zwei-Gleichungs-Modell die maximalen Rußvolumenbrüche  $f_{V,\infty}$  nicht als fester Wert vorgegeben, sondern durch Kurven, deren Verläufe an die Ergebnisse aus dem detaillierten Modell angepasst wurden. Dadurch kommt es zu einer deutlichen Verbesserung bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Rußbildung. Besonders für die Oxidation von n-Heptan kann so eine gute Übereinstimmung erzielt werden, sowohl mit dem detaillierten Modell, als auch dem Experiment. Eine Bestimmung der maximalen Volumenbrüche mit dem detaillierten Rußmodell ist allerdings nur erforderlich, wenn für die simulierten Bedingungen keine Werte aus dem Experiment bekannt sind.

Zur guten Übereinstimmung mit dem Experiment trägt darüber hinaus die zuvor beschriebene Korrektur der Messungen von Kellerer et al. [14] mit dem Brechungsindex aus [105] bei, die zu einer Annäherung der gemessenen Werte an die berechneten Verläufe führt.

Die Erweiterung der Keimbildung um Phenyl zeigt bei der Rußbildung während der Oxidation von n-Heptan jedoch kaum eine Veränderung. Für die Rußbildung aus Toluol kann allerdings im Vergleich zu der Variante, die lediglich Propargyl berücksichtigt, eine deutliche Verbesserung erreicht werden. Im Vergleich mit den gemessenen Werten ergeben sich aber für beide Varianten starke Abweichungen. Auch mit dem detaillierten Modell kann für die Rußausbeute bei der Oxidation von Toluol nur eine schlechte Übereinstimmung erreicht werden, wohingegen die Pyrolyse sehr gut wiedergegeben wird.

Der große Unterschied zwischen detailliertem und semi-empirischen Modell bei der Rußbildung aus Toluol gegenüber n-Heptan resultiert wahrscheinlich aus der fehlenden Berücksichtigung anderer Prozesse und Spezies, die für aromatische Brennstoffe eine wichtige Rolle spielen. So könnte eventuell durch die zusätzliche Berücksichtigung der Kondensation aromatischer Spezies an den Partikeln eine bessere Übereinstimmung bei der Rußausbeute erreicht werden.

Neben der Implementierung der einzelnen Prozesse im Zwei-Gleichungs-Modell hat offensichtlich auch die Wahl der Modellparameter einen großen Einfluss auf die Simulationsergebnisse und deren Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese Parameter sind bei den hier durchgeführten Simulationen für beide Varianten konstant. Sie sind von Hand so angepasst, dass bei allen Bedingungen eine möglichst geringe Abweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Ergebnissen entsteht.

Eine bessere Anpassung zwischen Simulation und Experiment kann bei der Optimierung der Modellparameter durch eine Fokussierung auf weniger Experimente erreicht werden. Dies führt dann aber meist zu einer Verschlechterung der Simulation bei anderen Bedingungen. Die verwendeten Modellparameter sind folglich nicht allgemeingültig, sondern erfordern für andere Bedingungen eine erneute Anpassung.

## 7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Modelle für die Beschreibung der Rußbildung implementiert und erweitert. Diese Rußmodelle unterscheiden sich in der Darstellung der Partikelphase und der möglichen Anwendung. Das detaillierte Rußmodell mit der chemisch-physikalischen Beschreibung der Prozesse eignet sich zum besseren Verständnis der Rußbildung, kann allerdings nicht für die Simulation komplexer technischer Systeme angewandt werden. Hierfür eignet sich das semi-empirische Rußmodell, das diese Abläufe aber nur phänomenologisch wiedergibt.

Für das detaillierte Modell wurde hier ein Programm entwickelt, das die Rußbildung in einer, als eindimensional betrachteten, laminaren Vormischflamme beschreibt. Dies stellt eine Erweiterung gegenüber der bisherigen Implementierung des Rußmodells dar, bei der dieses für die Simulation der Rußbildung in räumlich homogen angenommenen Stoßrohren verwendet wurde [7,65]. Die für diese Weiterentwicklung durchgeführte Implementierung von Transport und chemischer Reaktion der Gasphasen- und Polymeresspezies in der Flamme wurde beschrieben und die Ergebnisse des resultierenden Programms wurden für verschiedene Bedingungen überprüft.

Die Richtigkeit der Berechnungen in der Gasphase zeigte sich im Vergleich mit dem Programm INSFLA [59] für eine Wasserstoffflamme, frei und brennerstabilisiert. Zusätzlich wurde mit einer brennerstabilisierten Niederdruck-Acetylenflamme die Verwendung experimenteller Temperaturprofile überprüft. Bei diesen Simulationen wurden Reaktionsmechanismen berücksichtigt, welche die Verbrennung von Wasserstoff bzw. kleinen Kohlenwasserstoffen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen beschreiben.

Der C<sub>4</sub>-Mechanismus wurde auch für die Überprüfung der im Rußmodell enthaltenen Polymerreaktionen verwendet. Hierbei wurde der Reaktionsmechanismus der Gasphase um einzelne Polymerreaktionstypen erweitert und anhand der Ergebnisse die Implementierung auf Fehler untersucht. Ein Vergleich mit Ergebnissen aus Experimenten oder anderen Simulationen war hier nicht möglich. Die korrekte Implementierung wurde darum mit der Plausibilität der Simulationsergebnisse überprüft.

Die dabei resultierenden Ergebnisse entsprachen den erwarteten Verläufen. Die Berechnungen wurden darum als korrekt angenommen. Das Programm konnte folglich für

die Simulation der Rußbildung mit dem detaillierten Modell verwendet werden.

Hierfür wurde die bereits zuvor verwendeten Bedingungen der Niederdruck-Acetylenflamme mit dem kompletten Reaktionsmechanismus für Gasphasenspezies bis Coronen und der Partikelphase mit den dafür formulierten Polymerreaktionen simuliert. Die resultierenden Molenbrüche der Gasphasenspezies zeigten eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment. Für verschiedene Spezies ergaben sich dabei geringere Abweichungen (wie bei Wasserstoff und Pyren). Bei anderen, wie Benzol und Naphthalin, zeigten sich größere Unterschiede. Ursache hierfür kann neben einer unkorrekten Beschreibung der Spezies im reaktionskinetischen Mechanismus aber auch die Ungenauigkeit sein, die aus der Auswertung der Messwerte resultiert.

Die Ergebnisse für die Polymere konnten nicht mit dem Experiment verglichen werden, da keine entsprechenden Messwerte bekannt waren. Die resultierenden Verläufe erlaubten allerdings einen Einblick in die Vorgänge bei der Rußbildung und es ließen sich aus ihnen gemessene Größen wie den Durchmesser, den Volumenbruch und die Konzentration der im Ruß enthaltenen Kohlenstoffatome bestimmen. Diese Werte stimmten mit den Experimenten unter Berücksichtigung der, bei der Rußbildung anzunehmenden, Unsicherheiten gut überein. Dies zeigte sich auch bei der Simulation einer n-Heptanflamme bei atmosphärischem Druck. Allerdings konnten hier aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen andere Abweichungen bei den Gasphasenspezies und in der Partikelphase beobachtet werden.

Die relativ gute Übereinstimmung in der Gasphase und auch für die verschiedenen Rußcharakteristika erlaubte die Verwendung des detaillierten Rußmodells und des dazugehörigen Mechanismus zur Simulation von laminaren Vormischflammen.

Neben dem detaillierten Rußmodell wurde in dieser Arbeit ein bestehendes semiempirisches Modell für die Rußbildung [6, 7] verwendet. Dieses wurde weiterentwickelt für die Verwendung mit aromatischen Brennstoffen, da hier die ursprüngliche Version des Modells Schwächen zeigte. Überprüft wurde das erweiterte Modell für die Simulation der Rußbildung bei räumlich homogenen Bedingungen, wie sie in Stoßrohrexperimenten angenommen werden. Für die Ergebnisse der zeitabhängigen Rußbildung bei der Oxidation von n-Heptan konnte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden. Die beobachteten Unterschiede resultierten im Wesentlichen auf der starken Vereinfachung der rußbildenden Prozesse im Modell.

Die Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Rußbildung bei der Oxidation von n-Heptan und Toluol konnten durch Verwendung eines variablen maximalen Rußvolumenbruchs  $f_{V,\infty}$  verbessert werden. Hierfür wurden Fit-Kurven an Simulationsergebnisse mit dem detaillierten Modell angepasst, mit denen die Änderung von  $f_{V,\infty}$  in Abhängig-



keit von der Temperatur beschrieben wurde. Die Berücksichtigung dieser Kurven bei der Simulation führte im Vergleich mit der ursprünglichen Variante des Modells [7] zu einer besseren Übereinstimmung der berechneten Rußausbeuten mit dem Experiment.

Die zusätzliche Berücksichtigung von Phenyl bei der Keimbildung im erweiterten Modell führte zu einer weiteren Verbesserung bei der Simulation der Rußausbeute für die Oxidation des aromatischen Toluols, während bei der Oxidation von aliphatischem Heptan nahezu kein Unterschied zu erkennen war.

Mit der hier implementierten zusätzlichen Berücksichtigung des Transports und eines deutlich größeren Temperaturbereiches konnte ein großer Fortschritt gegenüber bisherigen Arbeiten mit dem detaillierten Rußmodell erreicht werden.

Darüber hinaus haben sich die in dieser Arbeit dargestellten Veränderungen am semiempirischen Rußmodell als sinnvolle Erweiterung des Zwei-Gleichungs-Rußmodells herausgestellt. Die Verwendung temperaturabhängiger maximaler Volumenbrüche und die Erweiterung der Keimbildung um Phenyl verbessern die Beschreibung der Rußbildung mit diesem Modell.

## 8. Ausblick

Bei der Simulation der Rußbildung mit den hier verwendeten Modellen konnten einige Anhaltspunkte für weiter Entwicklungen des verwendeten Reaktionsmechanismus und der Rußmodelle selbst identifiziert werden.

So stimmen die Molenbrüche der Spezies in der Gasphase bei den hier berücksichtigten Bedingungen generell relativ gut mit den Experimenten überein. Für einige, bei der Rußbildung wichtige Gasphasenspezies (Benzol, Naphthalin, Pyren, Acetylen), zeigen sich allerdings vergleichsweise große Abweichungen. Für eine bessere und verlässlichere Simulation der Rußbildung und die Weiterentwicklung des detaillierten Rußmodells müssen die Verläufe dieser Spezies überprüft und besser mit den experimentellen Werten in Übereinstimmung gebracht werden. Hierfür sind Modifikationen am Gasphasenmechanismus und eventuell an den stoffspezifischen Transport- und Thermodynamikdaten erforderlich.

In der Partikelphase konnten ebenfalls Ansatzpunkte für die Weiterentwicklung festgestellt werden. So entstanden, mit der bisherigen Formulierung des Übergangs durch die direkte Transformation von Rußvorläuferteilchen zu Rußpartikeln, Teilchen mit deutlich geringeren Durchmessern wie im Experiment gemessen, weshalb hier eine andere Beschreibung der Prozesse erforderlich ist. Außerdem führten die im originalen detaillierten Rußmodell [65] verwendeten Reaktionsraten für die Oxidation der nicht aktivierten Polymerspezies zu einer zu schnellen Oxidation der Teilchen und deren kompletten Abbau. Die hier gezeigten Simulationen waren nur durch eine Verlangsamung dieser Raten um den Faktor 10 möglich. Die Bestimmung dieser Raten im originalen detaillierten Modell muss folglich überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden.

Beim Vergleich der C/H-Verhältnisse in den Partikeln mit dem Experiment zeigte sich darüber hinaus, dass in zukünftigen Versionen des Rußmodells neben Acetylen weitere, aliphatische Wachstumsspezies berücksichtigt werden müssen. Auch sollte ein Kondensationsprozess implementiert werden, der zu einer Neuordnung der aromatischen Strukturen und somit zu einer Reduktion des Wasserstoffanteils in den Partikeln führt.

Für das Zwei-Gleichungs-Modell konnte durch die hier gezeigten Weiterentwicklungen zwar bessere Übereinstimmungen mit dem Experiment erreicht werden, die Simulations-

ergebnisse für die Oxidation von Toluol weichen allerdings noch stark von den gemessenen Werten ab. Dies betrifft auch die mit dem detaillierten Rußmodell ermittelten Resultate. In beiden Modellen ist folglich eine verbesserte Beschreibung der Rußbildung und -oxidation mit Toluol als Brennstoff erforderlich.

Die verschiedenen hier verwendeten Bedingungen (niederer und hoher Druck, Brennstoffmoleküle mit unterschiedlicher Kettenlänge, Aromaten und Aliphaten) und die daraus resultierenden unterschiedlichen Übereinstimmungen und Abweichungen bei den Gasphasenspezies und in der Partikelphase stellen eine gute Grundlage für die weitere Entwicklung des Gasphasenmechanismus und der Rußmodelle dar. Für eine allgemeinere Gültigkeit der Modelle ist in zukünftigen Untersuchung allerdings die Verwendung und Validierung bei weiteren Bedingungen für Flammen und Stoßrohre erforderlich.

Die Verwendung des Zwei-Gleichungs-Modell bei vielen unterschiedlichen Bedingungen erfordert, bei der bisher manuell durchgeführten Parameteroptimierung, verhältnismäßig viel Aufwand. In zukünftigen Anwendungen sollte darum eine automatische Bestimmung der Modellparameter implementiert werden. Dadurch könnten darüber hinaus Parametersets bestimmt werden, die eine bessere Übereinstimmung erreichen, als die Anpassung von Hand.

Ein weiterer Schritt in der Entwicklung und Verwendung des semi-empirischen Modells wäre die Implementierung in die Simulation laminarer Vormischflammen. Die zusätzlich zu berücksichtigenden Transportvorgänge könnten dann hinsichtlich der Anwendung in technischen Systemen, wie z.B. Gasturbinen, integriert und angepasst werden. Zur Bestimmung und Optimierung der Modellparameter könnte neben verschiedenen Experimenten auch das in dieser Arbeit erstellte Programm zur detaillierten Simulation der Rußbildung in Flammen verwendet werden.

Dieses wiederum könnte um die Berechnung von Größenverteilungen erweitert werden, was die Aussagekraft der Ergebnisse des detaillierten Modells verstärken würde. Bei der Abschätzung der Schädlichkeit von Rußpartikeln ist diese Verteilung eine wichtige Information. Ihre Berechnung ist darüber hinaus erforderlich, da in zukünftigen Gesetzgebungen die erlaubten Partikelgrößen genauer definiert werden.

Die Kenntnis der Partikelgrößen ist außerdem ein erster Schritt, um auf langer Sicht detaillierte Rußmodelle zu entwickeln, bei denen chemische und physikalische Eigenschaften der einzelnen Partikel stärker berücksichtigt werden. Darüber hinaus könnten einzelne Prozesse wie das Oberflächenwachstum detaillierter dargestellt werden, etwa durch Adsorption, Desorption und Diffusion, auch in den Partikeln. Um dies zu ermöglichen muss allerdings durch eine Weiterentwicklung der experimentellen Messmethoden eine größere und bessere Datenbasis geschaffen werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] KENNEDY, I. M.: *The health effects of combustion-generated aerosols*. Proceedings of the Combustion Institute, 31(2):2757–2770, 2007.
- [2] LAHL, U. und W. STEVEN: *Reduzierung von Partikelemissionen - eine gesundheitspolitische Schwerpunktaufgabe - Teil 1: Luftbelastung durch Partikeln und gesundheitliche Auswirkungen*. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 64(7/8):325–331, 2004.
- [3] POPOVITCHEVA, O. B., N. M. PERSIANTSEVA, M. E. TRUKHIN, G. B. RULEV, N. K. SHONIJA, Y. Y. BURIKO, A. M. STARIK, B. DEMIRDJIAN, D. FERRY und J. SUZANNE: *Experimental characterization of aircraft combustor soot: microstructure, surface area, porosity and water adsorption*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2(19):4421–4426, 2000.
- [4] SCHNEIDER, E.: *Numerische Simulation turbulenter vorgemischter Verbrennungssysteme: Entwicklung und Anwendung eines RANS-basierten Gesamtmodells*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [5] AGLAVE, R.: *CFD simulation of combustion using automatically reduced reaction mechanisms: a case for diesel engine*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2007.
- [6] SOJKA, J.: *Simulation der Rußbildung unter homogenen Verbrennungsbedingungen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [7] NAYDENOVA, I.: *Soot formation modeling during hydrocarbon pyrolysis and oxidation behind shock waves*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2007.
- [8] WARNATZ, J., U. MAAS und R. W. DIBBLE: *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 3 Auflage, 2001.

- [9] ATKINS, P. W.: *Physical chemistry*. Oxford University Press, New York, 7th Auflage, 2002.
- [10] GILBERT, R. G., K. LUTHER und J. TROE: *Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 87:169–177, 1983.
- [11] HAYNES, B. S. und H. G. WAGNER: *Soot formation*. Progress in Energy and Combustion Science, 7:229–273, 1981.
- [12] RICHTER, H., S. GRANATA, W. H. GREEN und J. B. HOWARD: *Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame*. Proceedings of the Combustion Institute, 30:1397–1405, 2005.
- [13] FRENKLACH, M. und H. WANG: *Detailed mechanism and modeling of soot particle formation*. In: BOCKHORN, H. (Herausgeber): *Soot formation in combustion*, Kapitel 10, Seiten 165–192. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [14] KELLERER, H., A. MÜLLER, H.-J. BAUER und S. WITTIG: *Soot formation in a shock tube under elevated pressure conditions*. Combustion Science and Technology, 113–114:67–80, 1996.
- [15] WEN, J. Z., M. J. THOMSON, S. H. PARK, S. N. ROGAK und M. F. LIGHTSTONE: *Study of soot growth in a plug flow reactor using a moving sectional model*. Proceedings of the Combustion Institute, 30(1):1477–1484, 2005.
- [16] VANDER WAL, R. L. und A. J. TOMASEK: *Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions*. Combustion and Flame, 136(1–2):129–140, Januar 2004.
- [17] ISHIGURO, T., Y. TAKATORI und K. AKIHAMA: *Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell*. Combustion and Flame, 108(1–2):231–234, Januar 1997.
- [18] FRENKLACH, M.: *Reaction mechanism of soot formation in flames*. Physical Chemistry Chemical Physics, 4(11):2028–2037, 2002.
- [19] MILLER, J. A., M. J. PILLING und J. TROE: *Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions*. Proceedings of the Combustion Institute, 30(1):43–88, 2005.

- [20] RICHTER, H. und J. B. HOWARD: *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways*. Progress in Energy and Combustion Science, 26(4–6):565–608, 2000.
- [21] MILLER, J. A., S. J. KLIPPENSTEIN und S. H. ROBERTSON: *A theoretical analysis of the reaction between vinyl and acetylene: quantum chemistry and solution of the master equation*. The Journal of Physical Chemistry A, 104(32):7525–7536, 2000.
- [22] MILLER, J. A. und C. F. MELIUS: *Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels*. Combustion and Flame, 91(1):21–39, 1992.
- [23] MILLER, J. A. und S. J. KLIPPENSTEIN: *The recombination of propargyl radicals: solving the master equation*. The Journal of Physical Chemistry A, 105(30):7254–7266, 2001.
- [24] MILLER, J. A. und S. J. KLIPPENSTEIN: *The recombination of propargyl radicals and other reactions on a  $C_6H_6$  potential*. The Journal of Physical Chemistry A, 107(39):7783–7799, OCT 2 2003.
- [25] MELIUS, C. F., M. E. COLVIN, N. M. MARINOV, W. J. PIT und S. M. SENKAN: *Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the  $C_5H_5$  cyclopentadienyl moiety*. Proceedings of the Combustion Institute, 26(1):685–692, 1996.
- [26] MOSKALEVA, L. V., A. M. MEBEL und M. C. LIN: *The  $CH_3 + C_5H_5$  reaction: a potential source of benzene at high temperatures*. Proceedings of the Combustion Institute, 26(1):521–526, 1996.
- [27] MARINOV, N. M., M. J. CASTALDI, C. F. MELIUS und W. TSANG: *Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame*. Combustion Science and Technology, 128(1):295–342, 1997.
- [28] MOSKALEVA, L. V. und M. C. LIN: *Unimolecular isomerization/decomposition of cyclopentadienyl and related bimolecular reverse process: ab initio MO/statistical theory study*. Journal of Computational Chemistry, 21(6):415–425, 2000.
- [29] VIOLI, A., A. D’ANNA und A. D’ALESSIO: *Modeling of particulate formation in combustion and pyrolysis*. Chemical Engineering Science, 54(15–16):3433–3442, Juli 1999.

- [30] BOCKHORN, H., F. FETTING und H. W. WENZ: *Investigations of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 87:1067–1073, 1983.
- [31] FRENKLACH, M., M. K. RAMACHANDRA und R. A. MATULA: *Soot formation in shock-tube oxidation of hydrocarbons*. Proceedings of the Combustion Institute, 20:871–878, 1984.
- [32] FRENKLACH, M., D. W. CLARY, W. C. GARDINER, JR. und S. E. STEIN: *Effect of fuel structure on pathways to soot*. Proceedings of the Combustion Institute, 21(1):1067–1076, 1988.
- [33] BITTNER, J. D. und J. B. HOWARD: *Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame*. Proceedings of the Combustion Institute, 18(1):1105–1116, 1981.
- [34] FRENKLACH, M., D. W. CLARY, W. C. GARDINER, JR. und S. E. STEIN: *Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene*. Proceedings of the Combustion Institute, 20(1):887–901, 1985.
- [35] STEIN, S. E., J. A. WALKER, M. M. SURYAN und A. FAHR: *A new path to benzene in flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 23(1):85–90, 1991.
- [36] MAUSS, F. und H. BOCKHORN: *Soot formation in premixed hydrocarbon flames: prediction of temperature and pressure dependence*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 188:45–60, 1995.
- [37] FRENKLACH, M. und J. WARNATZ: *Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame*. Combustion Science and Technology, 51:265–283, 1987.
- [38] FRENKLACH, M. und L. B. EBERT: *Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation*. The Journal of Physical Chemistry, 92(2):561–563, 1988.
- [39] D'ANNA, A., A. D'ALESSIO und P. MINUTOLO: *Spectroscopic and chemical characterization of soot inception processes in premixed laminar flames at atmospheric pressure*. In: BOCKHORN, H. (Herausgeber): *Soot formation in combustion*, Kapitel 5, Seiten 83–103. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.



- [40] PFEFFERLE, L., G. BERMUDEZ und J. BOYLE: *Benzene and higher hydrocarbon formation during allene pyrolysis*. In: BOCKHORN, H. (Herausgeber): *Soot formation in combustion*, Kapitel 2, Seiten 25–49. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [41] KRESTININ, A. V.: *Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis*. *Combustion and Flame*, 121(3):513–524, 2000.
- [42] DASCH, C. J.: *The decay of soot surface growth reactivity and its importance in total soot formation*. *Combustion and Flame*, 61:219–225, 1985.
- [43] HARRIS, S. J. und A. M. WEINER: *Determination of the rate constant for soot surface growth*. *Combustion Science and Technology*, 32(5):267–275, 1983.
- [44] SMOLUCHOWSKI, M. VON: *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92:129–168, 1917.
- [45] MITCHELL, P. und M. FRENKLACH: *Monte Carlo simulation of soot aggregation with simultaneous surface growth - why primary particles appear spherical*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 27:1507–1514, 1998.
- [46] PRADO, G., J. JAGODA, K. NEOH und J. LAHAYE: *A study of soot formation in premixed propane/oxygen flames by in-situ optical techniques and sampling probes*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 18(1):1127–1136, 1981.
- [47] STANMORE, B. R., J. F. BRILHAC und P. GILOT: *The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models*. *Carbon*, 39(15):2247–2268, 2001.
- [48] GERSUM, S. VON und P. ROTH: *High temperature oxidation of soot particles by O atoms and OH radicals*. *Journal of Aerosol Science*, 21(Supplement 1):S31–S34, 1990.
- [49] FENIMORE, C. P. und G. W. JONES: *Oxidation of soot by hydroxyl radicals*. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(3):593–597, Februar 1967.
- [50] NEOH, K. G., J. B. HOWARD und A. F. SAROFIM: *Effect of oxidation on the physical structure of soot*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 20(1):951–957, 1985.

- [51] XU, F., P. B. SUNDERLAND und G. M. FAETH: *Soot formation in laminar premixed ethylene/air flames at atmospheric pressure*. Combustion and Flame, 108(4):471–493, 1997.
- [52] XU, F., A. M. EL-LEATHY, C. H. KIM und G. M. FAETH: *Soot surface oxidation in hydrocarbon/air diffusion flames at atmospheric pressure*. Combustion and Flame, 132(1-2):43–57, 2003.
- [53] LUCHT, R. P., D. W. SWEENEY und N. M. LAURENDEAU: *Laser-saturated fluorescence measurements of OH in atmospheric pressure CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flames under sooting and non-sooting conditions*. Combustion Science and Technology, 42(5):259–281, 1985.
- [54] NAGLE, J. und R. F. STRICKLAND-CONSTABLE: *Oxidation of carbon between 1000 - 2000° C*. In: *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*, Band 1, Seiten 137–145, New York, 1962. Pergamon Press.
- [55] VANDER WAL, R. L. und A. J. TOMASEK: *Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure*. Combustion and Flame, 134(1–2):1–9, Juli 2003.
- [56] HIRSCHFELDER, J. O., C. F. CURTISS und R. B. BIRD: *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley & Sons, New York, 2nd Auflage, 1954.
- [57] HEINTZ, A.: *An efficient calculation procedure of predicting heat conductivities of complex gaseous mixtures*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 91:190–200, 1987.
- [58] WARNATZ, J.: *Calculation of the structure of laminar flat flames II: flame velocity and structure of freely propagating hydrogen-oxygen and hydrogen-air flames*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 82:643–649, 1978.
- [59] MAAS, U.: *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1988.
- [60] APPEL, J.: *Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen: Teilchengrößenverteilungen und deren statistische Momente*. In: *Fortschritt-Berichte VDI*, Nummer 423 in Reihe 12. VDI Verlag, Düsseldorf, 2000.
- [61] WARNATZ, J.: *Calculation of the structure of laminar flat flames I: flame velocity of freely propagating ozone decomposition flames*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 82:193–200, 1978.

- [62] KEE, R. J., G. DIXON-LEWIS, J. WARNATZ, M. E. COLTRIN und J. A. MILLER: *A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties*. Technischer Bericht SAND86-8246, Sandia National Laboratories, Livermore, 1986.
- [63] MATHUR, S., P. K. TONDON und S. C. SAXENA: *Thermal conductivity of binary, ternary and quaternary mixtures of rare gases*. Molecular Physics, 12:569–579, 1967.
- [64] SPALDING, D. B.: *The Theory of Flame Phenomena with a Chain Reaction*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 249(957):1–25, März 1956.
- [65] AGAFONOV, G. L., I. NAYDENOVA, P. A. VLASOV und J. WARNATZ: *Detailed kinetic modeling of soot formation in shock tube pyrolysis and oxidation of toluene and n-heptane*. Proceedings of the Combustion Institute, 31:575–583, 2007.
- [66] BAULCH, D. L., C. T. BOWMAN, C. J. COBOS, R. A. COX, T. JUST, J. A. KERR, M. J. PILLING, D. STOCKER, J. TROE, W. TSANG, R. W. WALKER und J. WARNATZ: *Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 34(3):757–1397, 2005.
- [67] HEGHES, C.: *C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbon oxidation mechanism*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2006.
- [68] MUELLER, M. E., G. BLANQUART und H. PITSCH: *Hybrid method of moments for modeling soot formation and growth*. Combustion and Flame, 156(6):1143–1155, 2009.
- [69] BALTHASAR, M. und M. KRAFT: *A stochastic approach to calculate the particle size distribution function of soot particles in laminar premixed flames*. Combustion and Flame, 133:289–298, 2003.
- [70] MORGAN, N., M. KRAFT, M. BALTHASAR, D. WONG, M. FRENKLACH und P. MITCHELL: *Numerical simulations of soot aggregation in premixed laminar flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 31(1):693–700, 2007.
- [71] GELBARD, F. und J. H. SEINFELD: *Simulation of multicomponent aerosol dynamics*. Journal of Colloid and Interface Science, 78(2):485–501, 1980.

- [72] GELBARD, F., Y. TAMBOUR und J. H. SEINFELD: *Sectional representations for simulating aerosol dynamics*. Journal of Colloid and Interface Science, 76(2):541–556, 1980.
- [73] COLKET, M. B. und R. J. HALL: *Successes und uncertainties in modeling soot formation in laminar, premixed flames*. In: BOCKHORN, H. (Herausgeber): *Soot formation in combustion*, Kapitel 28, Seiten 442–470. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [74] POPE, C. J. und J. B. HOWARD: *Simultaneous particle and molecule modeling (SPAMM): an approach for combining sectional aerosol equations and elementary gas-phase reactions*. Aerosol Science and Technology, 27(1):73–94, 1997.
- [75] PARK, S. H. und S. N. ROGAK: *A novel fixed-sectional model for the formation and growth of aerosol agglomerates*. Journal of Aerosol Science, 35(11):1385–1404, 2004.
- [76] TSANTILIS, S., H. K. KAMMLER und S. E. PRATSINIS: *Population balance modeling of flame synthesis of titania nanoparticles*. Chemical Engineering Science, 57(12):2139–2156, 2002.
- [77] DEUFLHARD, P. und M. WULKOW: *Simulationsverfahren für die Polymerchemie*. In: *Mathematik in der Praxis*, Seiten 117–136. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [78] APPEL, J., H. BOCKHORN und M. WULKOW: *A detailed numerical study of the evolution of soot particle size distributions in laminar premixed flames*. Chemosphere, 42:635–645, 2001.
- [79] SEINFELD, J. H. und S. N. PANDIS: *Atmospheric chemistry and physics*. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [80] FRENKLACH, M. und S. J. HARRIS: *Aerosol dynamics modeling using the method of moments*. Journal of Colloid and Interface Science, 118:252–261, 1987.
- [81] KAZAKOV, A. und M. FRENKLACH: *Dynamic modeling of soot particle coagulation and aggregation: implementation with the method of moments and application to high-pressure laminar premixed flames*. Combustion and Flame, 114(3–4):484–501, 1998.

- [82] BALTHASAR, M. und M. FRENKLACH: *Detailed kinetic modeling of soot aggregate formation in laminar premixed flames*. Combustion and Flame, 140:130–145, 2005.
- [83] MUELLER, M. E., G. BLANQUART und H. PITSCH: *A joint volume-surface model of soot aggregation with the method of moments*. Proceedings of the Combustion Institute, 32(1):785–792, 2009.
- [84] BLANQUART, G. und H. PITSCH: *A joint volume-surface-hydrogen multi-variate model for soot formation*. In: BOCKHORN, H., A. D’ANNA, A. F. SAROFIM und H. WANG (Herausgeber): *Combustion generated fine carbonaceous particles*, Kapitel 28, Seiten 439–466. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2010.
- [85] NULLMEIER, M.: *A discrete compartment method for soot polymerisation kinetics*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, *in preparation*.
- [86] D’ANNA, A.: *Detailed kinetic modeling of particulate formation in rich premixed flames of ethylene*. Energy & Fuels, 22(3):1610–1619, Mai 2008.
- [87] ZHAO, B., Z. YANG, M. V. JOHNSTON, H. WANG, A. S. WEXLER, M. BALTHASAR und M. KRAFT: *Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame*. Combustion and Flame, 133:173–188, 2003.
- [88] APPEL, J., H. BOCKHORN und M. FRENKLACH: *Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C<sub>2</sub> hydrocarbons*. Combustion and Flame, 121:122–136, 2000.
- [89] MOSS, J. B. und I. M. AKSIT: *Modelling soot formation in a laminar diffusion flame burning a surrogate kerosene fuel*. Proceedings of the Combustion Institute, 31(2):3139–3146, Januar 2007.
- [90] TAO, F., S. SRINIVAS, R. D. REITZ und D. E. FOSTER: *Comparison of three soot models applied to multi-dimensional diesel combustion simulations*. JSME International Journal Series B - Fluids and Thermal Engineering, 48(4):671–678, NOV 2005.
- [91] TAO, F., D. E. FOSTER und R. D. REITZ: *Characterization of soot particle distribution in conventional, non-premixed DI diesel flame using a multi-step phenomenological soot model*. Proceedings of the Combustion Institute, 31(2):2991–2998, 2007.

- [92] CARBONELL, D., A. OLIVA und C. D. PEREZ-SEGARRA: *Implementation of two-equation soot flamelet models for laminar diffusion flames*. Combustion and Flame, 156(3):621–632, 2009.
- [93] WARNATZ, J.: *Calculation of the structure of laminar flat flames III: Structure of burner-stabilized hydrogen-oxygen and hydrogen-fluorine flames*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 82:834–841, 1978.
- [94] NOWAK, U. und L. WEIMANN: *A family of newton codes for systems of highly nonlinear equations*. Technischer Bericht TR91-10, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin, 1991.
- [95] DEUFLHARD, P. und U. NOWAK: *Efficient numerical simulation and identification of large chemical reaction systems*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 90(11):940–946, 1986.
- [96] MAUSS, F., T. SCHÄFER und H. BOCKHORN: *Inception and growth of soot particles in dependence on the surrounding gas phase*. Combustion and Flame, 99(3–4):697–705, 1994.
- [97] WENZ, H. W.: *Untersuchungen zur Bildung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen in brennerstabilisierten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe und Gemischzusammensetzungen*. Doktorarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1983.
- [98] BOCKHORN, H., F. FETTING, A. HEDDRICH und G. WANNEMACHER: *Investigation of the surface growth of soot in flat low pressure hydrocarbon oxygen flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 20(1):979–988, 1985.
- [99] BOCKHORN, H., F. FETTING und A. HEDDRICH: *Investigation of particle inception in sooting premixed hydrocarbon oxygen low pressure flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 21(1):1001–1012, 1988.
- [100] BOCKHORN, H., F. FETTING, A. HEDDRICH, U. MEYER und G. WANNEMACHER: *Particle sizing of soot in flat pre-mixed hydrocarbon oxygen flames by light scattering*. Journal of Aerosol Science, 19(5):591–602, 1988.
- [101] INAL, F. und S. M. SENKAN: *Effects of equivalence ratio on species and soot concentrations in premixed n-heptane flames*. Combustion and Flame, 131(1–2):16–28, 2002.

- [102] ALEXIOU, A. und A. WILLIAMS: *Soot formation in shock-tube pyrolysis of toluene, toluene-methanol, toluene-ethanol, and toluene-oxygen mixtures*. Combustion and Flame, 104(1–2):51–65, Januar 1996.
- [103] LEE, S. C. und C. L. TIEN: *Optical constants of soot in hydrocarbon flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 18:1159–1166, 1981.
- [104] KELLERER, H., R. KOCH und S. WITTIG: *Measurements of the growth and coagulation of soot particles in a high-pressure shock tube*. Combustion and Flame, 120:188–199, 2000.
- [105] CHANG, H. und T. T. CHARALAMPOPOULOS: *Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot*. Proceedings of the Royal Society A, 430(1880):577–591, September 1990.
- [106] HARTLIEB, A. T., B. ATAKAN und K. KOHSE-HÖINGHAUS: *Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame*. Combustion and Flame, 121(4):610–624, 2000.
- [107] HEDDRICH, A.: *Untersuchungen zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und zum Teilchenwachstum von Ruß in flachen laminaren Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Flammen*. Doktorarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1986.
- [108] HARTLIEB, A. T., B. ATAKAN und K. KOHSE-HÖINGHAUS: *Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 70(3):435–445, März 2000.
- [109] ZHAO, B., K. UCHIKAWA und H. WANG: *A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy*. Proceedings of the Combustion Institute, 31(1):851–860, 2007.
- [110] DOBBINS, R. A.: *Soot inception temperature and the carbonization rate of precursor particles*. Combustion and Flame, 130(3):204–214, 2002.
- [111] GRAHAM, S. C., J. B. HOMER und J. L. J. ROSENFELD: *The formation and coagulation of soot aerosols generated by pyrolysis of aromatic hydrocarbons*. Proceedings of the Royal Society A, 344:259–285, 1975.
- [112] BOCKHORN, H., F. FETTING, A. HEDDRICH und G. WANNEMACHER: *Untersuchung der Bildung und des Wachstums von Rußteilchen in vorgemischten*

- Kohlenwasserstoff-Sauerstoff Unterdruckflammen*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 91(8):819–825, 1987.
- [113] STIRN, R., T. GONZALEZ BAQUET, S. KANJARKAR, W. MEIER, K. P. GEIGLE, H.-H. GROTHEER, C. WAHL und M. AIGNER: *Comparison of Particle Size Measurements with Laser-Induced Incandescence, Mass Spectroscopy, and Scanning Mobility Particle Sizing in a Laminar Premixed Ethylene/Air Flame*. Combustion Science and Technology, 181(2):329–349, 2009.
- [114] VIOLI, A.: *Modeling of soot particle inception in aromatic and aliphatic premixed flames*. Combustion and Flame, 139(4):279–287, 2004.
- [115] WAHL, C., M. KAPERNAUM, V. KRÜGER, P. RAINER und M. AIGNER: *Determination of soot mass fraction, soot density and soot fractal character in flame exhaust gases (PAZI)*. In: *Proceedings of the AAC-Conference*, Seiten 25–26, Friedrichshafen, Germany, June 30 to July 3 2003.
- [116] GROTHEER, H.-H., K. HOFFMANN, K. WOLF, S. KANJARKAR, C. WAHL und M. AIGNER: *Study of carbonaceous nanoparticles in premixed  $C_2H_4$ -air flames and behind a spark ignition engine*. Combustion and Flame, 156(4):791–800, 2009.
- [117] BOGDANIĆ, M.: *Simulation von Autoabgasanlagen*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 2007.
- [118] STARKE, R., B. KOCK und P. ROTH: *Nano-particle sizing by laser-induced-incandescence (LII) in a shock wave reactor*. Shock Waves, 12(5):351–360, März 2003.
- [119] VANDER WAL, R. L., T. M. TICICH und A. B. STEPHENS: *Can soot primary particle size be determined using laser-induced incandescence?* Combustion and Flame, 116(1–2):291–296, Januar 1999.
- [120] FAETH, G. M. und Ü. Ö. KÖYLÜ: *Soot morphology and optical properties in nonpremixed turbulent flame environments*. Combustion Science and Technology, 108(4):207–229, 1995.
- [121] EMELIANOV, A., A. EREMIN, E. GURENTSOV, A. MAKEICH, H. JANDER, H. G. WAGNER, P. ROTH und R. STARKE: *Time and temperature dependence of carbon particle growth in various shock wave pyrolysis processes*. Proceedings of the Combustion Institute, 30(1):1433–1440, Januar 2005.




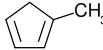
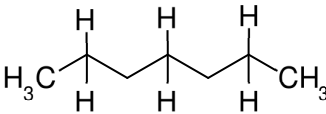












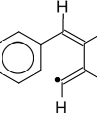
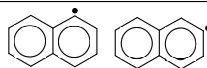







- [122] BOCKHORN, H., F. FETTING, G. WANNEMACHER und H. W. WENZ: *Optical studies of soot particle growth in hydrocarbon oxygen flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 19(1):1413–1420, 1982.
- [123] STARKE, R. und P. ROTH: *Soot particle sizing by LII during shock tube pyrolysis of  $C_6H_6$* . Combustion and Flame, 127(4):2278–2285, Dezember 2002.
- [124] DOUCE, F., N. DJEBAÏLI-CHAUMEIX, C.-E. PAILLARD, C. CLINARD und J.-N. ROUZAUD: *Soot formation from heavy hydrocarbons behind reflected shock waves*. Proceedings of the Combustion Institute, 28:2523–2529, 2000.
- [125] MAAS, U. und J. WARNATZ: *Ignition processes in carbon-monoxide-hydrogen-oxygen mixtures*. Proceedings of the Combustion Institute, 22:1695–1704, 1988.
- [126] MAAS, U. und J. WARNATZ: *Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures*. Combustion and Flame, 74(1):53–69, 1988.
- [127] FAST, G., D. KUHN, A. G. CLASS und U. MAAS: *Auto-ignition during instationary jet evolution of dimethyl ether (DME) in a high-pressure atmosphere*. Combustion and Flame, 156(1):200–213, 2009.
- [128] STAUCH, R. und U. MAAS: *The ignition of methanol droplets in a laminar convective environment*. Combustion and Flame, 153(1–2):45–57, 2008.
- [129] WEN, J. Z., M. J. THOMSON, M. F. LIGHTSTONE und S. N. ROGAK: *Detailed kinetic modeling of carbonaceous nanoparticle inception and surface growth during the pyrolysis of  $C_6H_6$  behind shock waves*. Energy & Fuels, 20(2):547–559, März 2006.
- [130] DOBBINS, R. A., R. A. FLETCHER und W. LU: *Laser microprobe analysis of soot precursor particles and carbonaceous soot*. Combustion and Flame, 100(1–2):301–309, 1995.
- [131] WANG, H., B. ZHAO, B. WYSLOUZIL und K. STRELETZKY: *Small-angle neutron scattering of soot formed in laminar premixed ethylene flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 29(2):2749–2757, 2002.

# A. Speziesbezeichnungen

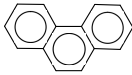
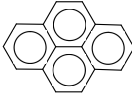

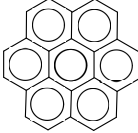
Tab. A.1: Bezeichnung und Strukturformel ausgewählter Spezies in der Gasphase

Summenformel	Trivialname	Strukturformel
Kohlenstoff freie Spezies		
Ar	Argon	
H	Wasserstoffatom	
H <sub>2</sub>	Wasserstoffmolekül	
H <sub>2</sub> O	Wasser	
O <sub>2</sub>	Sauerstoffmolekül	
OH	Hydroxyl-Radikal	
N <sub>2</sub>	Stickstoff	
Nicht-aromatische Kohlenstoff-haltige Moleküle		
CH <sub>4</sub>	Methan	
CO	Kohlenstoffmonoxid	
CH <sub>2</sub> O	Formaldehyd	H <sub>2</sub> C=O
CH <sub>2</sub> OH	Hydroxymethylen-Radikal	H <sub>2</sub> $\overset{\bullet}{\text{C}}$ -O-H
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid	
C <sub>2</sub> H	Ethynyl-Radikal	HC $\equiv$ $\overset{\bullet}{\text{C}}$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetylen	HC $\equiv$ CH
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	Vinyl-Radikal	H <sub>2</sub> C= $\overset{\bullet}{\text{C}}$ H
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ethyl-Radikal	H <sub>3</sub> C- $\overset{\bullet}{\text{C}}$ H <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>

Summenformel	Trivialname	Strukturformel
$C_3H_3$	Propargyl-Radikal	$H_3C-C\equiv C\cdot$
$C_3H_5$	Allyl-Radikal	$H_2C=C-\overset{\cdot}{C}H_2$
$C_4H_2$	Diacetylen	$HC\equiv C-C\equiv CH$
$n-C_4H_3$	n-Vinylacetylen-Radikal	$H_2C=C-\overset{\cdot}{C}H-C\equiv CH$
$C_4H_4$	Vinylacetylen	$H_2C=C-C\equiv CH$
$n-C_4H_5$	n-Butadienyl-Radikal	$H_2C=C-C=\overset{\cdot}{C}H$
$C_4H_6$	1,3-Butadien	$H_2C=C=C-CH_2$
$c-C_5H_6$	Cyclopentadien	
$c-C_5H_5$	Cyclopentadienyl-Radikal	
$C_5H_4CH_2$	Fulven	
$C_5H_5CH_3$	Methylcyclopentadien	
$C_7H_{16}$	n-Heptan	
Aromatische Kohlenwasserstoffe		
$C_6H_5$	$A_{1-}$	Phenyl-Radikal
		
$C_6H_6$	$A_1$	Benzol
		

Summenformel	Trivialname	Strukturformel
$C_6H_5CH_2$ $A_1CH_2$	Benzyl-Radikal	
$C_6H_5CH_3$ $A_1CH_3$	Toluol	
$C_6H_5O$	Phenoxy-Radikal	
$C_6H_4C_2H$ $A_1C_2H^*$	Phenylacetylen-Radikal	
$C_6H_5C_2H$ $A_1C_2H$	Phenylacetylen	
$C_6H_5C_2H_2$ $A_1C_2H_2$	Phenylvinyl-Radikal	
$C_6H_5C_3H_2$ $A_1C_3H_2$	Phenylpropargyl-Radikal	
$C_6H_4C_3H_4$	Indenyl-Radikal	
$C_6H_5C_4H_4$ $A_1C_4H_4$	Phenylbutadienyl-Radikal	
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe		
$C_{10}H_7$ $A_2-$	Naphthalen-Radikal	
$C_{10}H_8$ $A_2$	Naphthalen	
$C_{12}H_8$ $A_2R$	Acenaphthalen	
$C_{12}H_7$ $A_2C_2H^*$	1-Ethynyl-Naphthalen-2-yl	
$C_{12}H_8$ $A_2C_2H$	1-Ethynyl-Naphthalen	
$C_{12}H_9$ $P_2-$	Biphenyl-Radikal	
$C_{12}H_{10}$ $P_2$	Biphenyl	
$C_{14}H_9$ $A_3-$	Phenantren-Radikal	

---

Summenformel		Trivialname	Strukturformel
$C_{14}H_{10}$	A <sub>3</sub>	Phenantren	
$C_{16}H_{10}$	A <sub>4</sub>	Pyren	
$C_{22}H_{12}$	A <sub>6</sub>	Benzo[ghi]perylene	
$C_{24}H_{12}$	A <sub>7</sub>	Coronen	

---



# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit eidesstattlich, dass ich

1. diese Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt habe,
2. die Verwendung von Gedanken und Forschungsergebnissen Dritter innerhalb dieser Arbeit gekennzeichnet habe.

Stuttgart, den 2. Juni 2010

Jens Oliver Marquetand