

# Inaugural - Dissertation

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

Vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur (FH) Simon Hafner  
aus  
Giengen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. November 2010



# **Modellentwicklung zur numerischen Simulation eines Flugstromvergasers für Biomasse**

Gutachter: Prof. Dr. Uwe Riedel

Prof. Dr. Edmund Henrich



# Kurzbeschreibung

Mit schwindenden Erdöl, Erdgas- und Kohleressourcen wird Biomasse als einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle zukünftig wieder eine größere Rolle bei der Energieversorgung bzw. der Herstellung von organischen Chemikalien und Kraftstoffen spielen. Für die Optimierung bestehender Technologien und die Entwicklung neuer Technologien zur effizienten energetischen und stofflichen Nutzung von Biomasse werden immer häufiger Computersimulationen eingesetzt. Diese reduzieren die Zahl der zeit- und kostenintensiven Experimente für die Verfahrensoptimierung. Durch die zeitliche und/oder örtliche Auflösung aller chemischen und physikalischen Prozesse des Gesamtsystems wird zudem die Charakterisierung von Prozessgrößen ermöglicht, die mit experimentellen Methoden nicht oder nur unter erheblichem Aufwand zu bestimmen sind.

Die vorliegende Arbeit mit dem Ziel der numerischen Simulation eines Flugstromvergasers für biomassestämmige Öl-Koks-Gemische ist Teil eines Verbundvorhabens des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) mit der Fördernummer 03SF0320D. In diesem soll der Vergasungsprozess des am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelten *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahrens untersucht werden. Für die mathematische Abbildung des Vergasungsprozesses wird dieser als reaktive Strömung mit komplexen mehrdimensionalen und zeitabhängigen Wechselwirkungen zwischen einer großen Zahl von chemischen Reaktionen, diversen Transportvorgängen und Phasengrenzeffekten behandelt.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Entwicklung detaillierter Modelle zur Beschreibung der Gasphasenkinetik, des Kokspartikelabbrandes und der Ablagerungsbildung im Vergasersystem.

Der entwickelte Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der Gasphasenreaktionen basiert auf Elementarreaktionen und umfasst 80 Spezies und 1243 Reaktionen. Simulationsergebnisse mit diesem Mechanismus werden mit experimentell bestimmten Flammgeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofilen verglichen. Durch diese umfassende Validierung kann der Mechanismus für die Verbrennungs-/Vergasungssimulation unterschiedlicher, im Mechanismus enthaltener Brennstoffe wie Ethylenglykol, Ethanol, Ethan, Acetaldehyd oder Methan verwendet wer-

den.

Das Abbrandmodell der Kokspartikel berücksichtigt neben den chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten für die heterogenen Reaktionen mit  $O_2$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$  den Einfluss von Diffusionsprozessen, die Überlagerung der heterogenen Reaktionen untereinander und die Kopplung mit Gasphasenreaktionen. Für das Modell wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein MATLAB- und ein C-Programm-Code zur Einzelkornbetrachtung von Kokspartikeln entwickelt, mit denen Sensitivitätsanalysen und Parameterstudien durchgeführt werden.

Das Ablagerungsmodell beschreibt im Wesentlichen den Transport und die Anlagerung von Aschebestandteilen an Reaktorwände und ermöglicht die Berücksichtigung geänderter Wandparameter durch eine sich bildende Ablagerungsschicht.

Die entwickelten Modelle für den Partikelabbrand und die Anlagerung von Aschebestandteilen werden zudem in einem Programmpaket zusammengefasst, das an die kommerzielle Strömungssimulationssoftware ANSYS FLUENT 12.0 gekoppelt werden kann. Dies ermöglicht die Durchführung von Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen in turbulenten Strömungen.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten Programmpaketen werden somit die bereits etablierten Anwendungsmöglichkeiten der numerischen Strömungssimulation für die Verfahrensoptimierung von komplexen Vergasungsprozessen entscheidend verbessert.

# Abstract

With decreasing resources of oil, gas and coal, biomass as the only renewable carbon source will play an increasing role in energy and fuel supply in future. Required developments and optimizations of new and existing techniques for the efficient energetic utilization of biomass, more often are conducted using computational simulations. Thus time and cost-intensive experiments for process optimizations are reduced. The resolution in time and/or space of all chemical and physical processes of an entire energy system enables the characterization of process parameters, which either can not - or only with high efforts - be measured in experiments.

The presented work titled *Model Development for the numerical Simulation of an Entrained Flow Gasifier for Biomass* is associated with a joint research project of the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) with grant number 03SF0320D. In this project, the gasification process of the so-called *bioliq*<sup>®</sup>-process, developed at the Karlsruhe Institute for Technology (KIT), is studied numerically. In this approach, the gasification process is treated as reactive flow with complex multidimensional and time-dependent interactions of a large number of chemical reactions and transport processes.

The presented work develops a computational model to describe homogeneous and heterogeneous gas-phase reactions, char burnout, and ash deposition in a gasifier. The reaction mechanism for the gas phase is based on elementary reactions and consists of 80 species and 1243 reactions. Comparisons of simulation results, determined with the developed reaction mechanism, and experimental values of laminar flame velocities, ignition delay times, and concentration profiles showed very good agreements. Owing to this comprehensive validation, the reaction mechanism can be utilized to simulate combustion or gasification processes of fuels included in the reaction mechanism like ethylene glycol, ethanol, ethane, acetaldehyde or methane. In addition to the reaction rates of heterogeneous char reactions with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, diffusional influences, interactions of the different heterogeneous reactions, and the coupling with gas-phase reactions are considered in the char burnout model. In this work MATLAB- and C-program-codes of the char burnout model are developed and utilized for the performance of sensitivity analysis and parametric studies.

The ash deposition model primarily describes ash transport and deposition at gasifier walls. It also enables us to account for changing wall parameters due to the growth of a deposition layer.

Additionally, the developed model for char burnout and ash deposition are implemented in a program-code which can be linked to the commercial computational fluid dynamics (CFD) code ANSYS FLUENT 12.0. This allows to perform sensitivity analysis and parametric studies in turbulent flows as well.

Thanks to the developed program-codes, results of existing numerical models for process development are essentially improved in respect of enabling the calculation of detailed and complex realistic systems.



# Danksagungen

Während meiner Promotionszeit bekam ich von vielen Seiten Hilfe und Unterstützung, für die ich mich ganz herzlich bedanken möchte.

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz und Prof. Dr. Uwe Riedel für das Vertrauen, das sie in mich setzten, dieses herausfordernde und faszinierende Thema zu bearbeiten. Prof. Warnatz hat mir durch seine humorvolle, fachliche Unterstützung vor allem die Einarbeitung in das Thema erleichtert und immer wieder neue Motivation gegeben. Nach dem leider viel zu frühen Tod von Prof. Warnatz hat Prof. Riedel freundlicherweise die Betreuung meiner Arbeit übernommen. Hierfür und für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen bin ich ihm sehr dankbar.

Ein großer Dank geht auch an Prof. Dr. Henrich für die interessante Einführung in die praktische Anwendung des *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahrens und die sehr guten Anregungen zur Verbesserung der vorliegenden Arbeit.

Den Mitarbeitern der Forschungsgruppe „Reaktive Strömungen“ danke ich vor allem für das freundliche und konstruktive Arbeitsklima und die Freundschaften, die sich entwickelt haben. Im Besonderen möchte ich Arash Rashidi, Dr. Marcel Vogler, Dr. Jens Marquetand, Dr. Volkmar Reinhardt, Volker Karbach, Thomas Hoffmann, Georgiana Baldea und Dr. Stefan Gewies für die zahlreichen wissenschaftliche Diskussionen und Hilfestellungen danken. Bedanken möchte ich mich auch bei Frau Ingrid Hellwig für die hervorragende Unterstützung bei Verwaltungsangelegenheiten und bei Jürgen Moldenhauer und Joachim Simon für die Computeradministration.

Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des BMBF-Projektes mit dem Förderkennzeichen 03SF0320D und durch die *Graduate School of Mathematical and Computational Methods for the Sciences (HGS MathComp)* der Exzellenzinitiative der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG; Graduiertenschule GSC 220). Besonderer Dank gilt hier Dr. Michael Winckler für die hervorragende Unterstützung bei der Finanzierung der Kinderbetreuung.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die immer an mich geglaubt hat, mich motivierte und unterstützte wo immer es möglich war. Vor allem möchte ich meiner Freundin Isabel und meinem Sohn Jonathan danken. Durch eure Zuneigung, euer Lachen und euer Verständnis habt ihr mich mehr unterstützt als ihr euch vorstellen könnt. Vielen vielen Dank!

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzbeschreibung</b>	<b>ii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Biomasse als Kohlenstoffquelle und Energieträger . . . . .	3
1.2 Das Karlsruher bioliq <sup>®</sup> - Verfahren . . . . .	5
1.3 Numerische Verbrennungssimulation . . . . .	7
1.4 Umfang und Gliederung der Arbeit . . . . .	9
<b>2 Grundlagen der Strömungssimulation</b>	<b>11</b>
2.1 Erhaltungsgleichungen . . . . .	11
2.2 Turbulenz . . . . .	14
2.3 Numerische Lösungsverfahren . . . . .	16
2.4 Strahlung . . . . .	17
2.5 Tröpfchen und Partikel . . . . .	19
2.5.1 Teilchentransport . . . . .	20
2.5.2 Numerik zur Lösung der Teilchentransportgleichungen . . . . .	23
2.5.3 Massen- und Energieaustausch . . . . .	24
<b>3 Gasphasenreaktionssystem für Ethylenglykol</b>	<b>29</b>
3.1 Reaktionskinetik . . . . .	30
3.1.1 Zeitgesetze . . . . .	30
3.1.2 Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten . . . . .	31
3.1.3 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten . . . . .	32
3.1.4 Thermodynamische Größen . . . . .	34
3.2 Mechanismusentwicklung . . . . .	35
3.2.1 Experimentelle Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten . . . . .	36
3.2.2 Berechnung von Geschwindigkeitskoeffizienten . . . . .	36
3.2.3 Abschätzung von Geschwindigkeitskoeffizienten . . . . .	37
3.3 Validierung von Reaktionsmechnismen . . . . .	38

3.3.1	Zündverzugszeiten . . . . .	38
3.3.2	Flammgeschwindigkeiten . . . . .	39
3.3.3	Konzentrationsprofile . . . . .	39
3.4	Grundstruktur des entwickelten Reaktionsmechanismus . . . . .	40
3.5	Detaillierte Chemie in turbulenten Strömungen . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Heterogener Abbrand von Pyrolysekoks</b>	<b>45</b>
4.1	Modellvorstellungen des Partikelabbrandes . . . . .	46
4.2	Mathematische Modelle zur Beschreibung des Partikelabbrandes . . .	50
4.3	Chemische Kinetik . . . . .	51
4.3.1	Beschreibung der Reaktionskinetik in komplexen Gasgemischen	53
4.3.2	Einfluss der Gasphasenreaktionen auf die Reaktionsgeschwin- digkeit des Koks	59
4.4	Porendiffusion . . . . .	60
4.4.1	Molare Porendiffusion . . . . .	60
4.4.2	Knudsendiffusion . . . . .	62
4.4.3	Einfluss der Porendiffusion auf die Abbrandgeschwindigkeit . .	62
4.5	Grenzschichtdiffusion . . . . .	64
4.5.1	Analytische Lösung für den Einfluss der Grenzschichtdiffusion	64
4.5.2	Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten $\beta$ . . . . .	66
4.6	Verdampfung von Flüssigkeiten aus dem Porensystem . . . . .	68
4.7	Wärmetransport und Partikeltemperatur . . . . .	69
4.8	Änderung von Partikeldichte und -durchmesser . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Beschreibung von Ascheablagerungen</b>	<b>71</b>
5.1	Freisetzung von mineralischen Bestandteilen . . . . .	72
5.2	Ablagerungsmechanismen . . . . .	73
5.2.1	Diffusion und Brownsche Bewegung . . . . .	77
5.2.2	Thermophorese . . . . .	78
5.2.3	Turbulenzeffekte . . . . .	80
5.3	Haftwahrscheinlichkeit . . . . .	82
5.4	Physikalische Eigenschaften der Ablagerungsschicht . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>87</b>
6.1	Reaktionssystem für Ethylenglykol . . . . .	88
6.1.1	Validität des Reaktionssystems für Acetaldehyd . . . . .	90
6.1.2	Validität des Reaktionssystems für Ethanol . . . . .	94
6.1.3	Validität des Reaktionssystems für weitere Spezies . . . . .	98
6.1.4	Validität des Reaktionssystems bei hohen Drücken . . . . .	99

---

6.1.5	Charakteristiken des Reaktionssystems von Ethylenglykol . . .	102
6.2	Abbrand von Biomassekoksen . . . . .	108
6.2.1	Sensitivitätsanalyse . . . . .	108
6.2.2	Fehlerabschätzung der verwendeten Numerik . . . . .	113
6.2.3	Simulationsergebnisse . . . . .	115
6.3	Beschreibung der Ablagerungsschicht . . . . .	122
6.3.1	Sensitivitätsanalyse . . . . .	122
6.3.2	Simulationsergebnisse . . . . .	123
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Anhang</b>	<b>146</b>
A	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis . . . . .	147
B	Reaktionsmechanismus für Ethylenglykol . . . . .	153
B.1	Submechanismus für Ethylenglykol . . . . .	154
B.2	Grundmechanismus (geänderte Fassung) . . . . .	158
C	Validierungsergebnisse für den Grundmechanismus . . . . .	174
C.1	Zündverzugszeiten . . . . .	174
C.2	Flammgeschwindigkeiten . . . . .	177
D	Anwendung des Abbrandmodells in ANSYS FLUENT . . . . .	180
E	Anwendung des Ablagerungsmodells in ANSYS FLUENT . . . . .	181
F	Beschreibung des simulierten Vergasers (REGA) . . . . .	183



# 1. Einleitung

Noch vor 200 Jahren waren feste Biobrennstoffe, insbesondere in Form von Brennholz, wesentliche Grundlage der menschlichen Energieversorgung. Im Zuge der industriellen Entwicklung gewannen die fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas zunehmend an Bedeutung und decken derzeit mit knapp 80 % den Großteil der weltweiten Primärenergieversorgung ab. Ausschlaggebend für diese Entwicklung waren und sind, neben ökonomischen Gründen, vor allem die hohe Energiedichte und die guten Transport- und Lagerungseigenschaften fossiler Energieträger.

Die sich abzeichnende Endlichkeit von Kohle, vor allem jedoch die des Erdöls und des Erdgases, führte zur Rückbesinnung auf regenerative Energien. Die öffentliche Debatte über den klimarelevanten Einfluss von CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Nutzung fossiler Energieträger verstärkte zusätzlich den Fokus auf Sonnen-, Wasser-, Wind- und Bioenergie. Biomasse wird dabei als einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle auf lange Sicht eine signifikante Rolle bei der Erzeugung chemischer Grundstoffe und Kraftstoffe spielen. Im Gegensatz zu anderen regenerativen Energien (Photovoltaik-, Windkraftanlagen) kann die Umwandlung von Biomasse in elektrische und thermische Energie zudem weitgehend bedarfsgerecht erfolgen, so dass sie unabhängig von kurzfristigen klimatischen Einflüssen (Windstille, Bewölkung) ist.

Gegenstand aktueller Forschung sind daher die Entwicklung neuer, sowie die Optimierung bestehender Technologien zur effizienten energetischen und stofflichen Nutzung von Biomasse. Insbesondere für bisher wenig genutzte und technisch schwierig beherrschbare Ausgangsstoffe wie landwirtschaftliche Restbiomasse (z.B. Stroh) muss eine hochwertige Nutzung durch neue Verfahren erschlossen werden. Für diese aschereichen Biobrennstoffe sind Vergasungsverfahren effizienter, flexibler und umweltverträglicher als eine direkte Verbrennung. Am Karlsruher Institut für Technolo-

gie (KIT) wurde daher das zweistufige *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahren (dezentrale Biomassepyrolyse, Vergasung von Pyrolyseprodukten in Großanlagen) konzipiert, welches zum einen dem dezentralen Biomasseaufkommen und andererseits der wirtschaftlicheren Verwertung in Großanlagen Rechnung trägt. In kleintechnischen Anlagen wurde die grundsätzliche Machbarkeit des entwickelten Verfahrens anhand von Versuchskampagnen mit ausgewählten Einsatzstoffen bereits verifiziert.

Für die weitere Verfahrensoptimierung des Vergasungsprozesses und eine verlässliche Maßstabsvergrößerung ist jedoch die Erarbeitung von verfahrensrelevanten Grundlagen zur Prozessführung und -steuerung notwendig. Die entscheidenden Parameter für die Prozessoptimierung können zum einen durch experimentelle Ergebnisse aus Versuchs- und Technikumsanlagen und zum anderen durch Ergebnisse aus numerischen Simulationen bestimmt werden.

Durch Computersimulationen lässt sich die Zahl der zeit- und kostenintensiven Experimente reduzieren. Zudem erhält man durch die detaillierte, mathematische Beschreibung der beteiligten chemischen und physikalischen Prozesse eine zeitliche und/oder örtliche Auflösung aller Prozesse des Gesamtsystems und kann Prozessgrößen charakterisieren, die mit experimentellen Methoden nicht oder nur unter erheblichem Aufwand zu bestimmen sind. So können z.B. die Bildung von Schadstoffen oder der unvollständige Ablauf der Verbrennung von den Ursachen her erkannt und entsprechende Änderungen vorgenommen werden.

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines Vorhabens zur numerischen Prozess-Simulation des Vergasungsprozesses von biomassestämmigem Öl-Koks-Gemisch in einem Flugstromvergaser. Für die Abbildung des Vergasungsprozesses wird dieser als reaktive Strömung mit komplexen mehrdimensionalen und zeitabhängigen Wechselwirkungen zwischen einer großen Zahl von chemischen Reaktionen, diversen Transportvorgängen und Phasengrenzeffekten behandelt.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Entwicklung und Beschreibung detaillierter Modelle zur Reaktionskinetik der Gasphasenreaktionen, des Kokspartikelabbrandes und der Ablagerungsbildung im Vergasersystem. Diese werden in die kommerzielle Strömungssimulationssoftware ANSYS FLUENT 12.0 eingebunden und können für Parameterstudien und numerische Simulationen zur Charakterisierung von wichtigen Prozessparametern und deren Optimierungspotenzialen eingesetzt werden. In einer weiteren Dissertation dieses Verbundvorhabens zur numerischen Prozesssimulation dieses Vergasungsprozesses werden die reaktive Strömung und Parameterstudien mit den in dieser Arbeit vorgestellten Modellen detailliert beschrieben und diskutiert [Ras].



## 1.1 Biomasse als Kohlenstoffquelle und Energieträger

Definitionsgemäß versteht man unter dem Begriff „Biomasse“ sämtliche Stoffe organischer Herkunft und deren technische oder stoffliche Umwandlungsprodukte. Darunter fallen die in der Natur lebende Phyto- und Zoomasse, die daraus resultierenden Rückstände (z.B. tierische Exkrememente) und abgestorbene Phyto- und Zoomasse (z.B. Stroh). Als Umwandlungsprodukte sind bspw. Papier, Zellstoff, Pflanzenöl oder Alkohol zu nennen [KHH09].

Weltweit fallen eine Vielzahl von Biomassefraktionen an, die derzeit energetisch genutzt werden oder erschlossen werden könnten. Es wird dabei unterschieden zwischen den Potenzialen an holzartiger Biomasse, an halmgutartigen Rückständen, an Dung (z.B. für die Biogaserzeugung) und an zusätzlich angebauten Energiepflanzen. In Tabelle 1.1 sind die technischen Biomassepotenziale nach Regionen unterteilt. Das technische Potenzial beschreibt den Teil des theoretisch möglichen Potenzials, der unter Berücksichtigung der gegebenen technischen Restriktionen sowie struktureller und ökologischer Begrenzungen nutzbar ist.

	Nordamerika	Lateinamerika und Karibik	Asien	Afrika	Europa und Eurasien	Mittlerer Osten	Summe
Holz	12,8	5,9	7,7	5,4	9,4	0,4	<b>41,6</b>
Halmgut	2,2	1,7	9,9	0,9	2,3	0,2	<b>17,2</b>
Dung	0,8	1,8	2,7	1,2	1,0	0,1	<b>7,6</b>
(Biogas) <sup>a</sup>	(0,3)	(0,6)	(0,9)	(0,4)	(0,4)	(0,0)	<b>(2,6)</b>
Energiepflanzen	4,1	12,1	1,1	13,9	6,2	0,0	<b>37,4</b>
<b>Summe<sup>b</sup></b>	<b>19,9</b>	<b>21,5</b>	<b>21,4</b>	<b>21,4</b>	<b>18,9</b>	<b>0,7</b>	<b>103,8</b>

<sup>a</sup> Potenziale bei einer Biogasgewinnung aus den aufgezeigten Dungpotenzialen;

<sup>b</sup> bei der Summenbildung wurde eine thermische Nutzung des Dungs unterstellt.

**Tabelle 1.1:** Technische Biomassepotenziale in EJ pro Jahr nach Regionen [KHH09].

Die weltweiten Potenziale holzartiger Biomasse von 41,6 Exa-Joule pro Jahr (EJ/a) ergeben sich aus dem bisher nicht genutzten Holzzuwachs sowie Rückständen und Nebenprodukten aus einer nachhaltigen Waldbewirtschaftung bzw. Abfallprodukten der industriellen Holzverarbeitung. Den halmgutartigen Biomassepotenzialen (17,2 EJ/a) liegen Zahlen zu Rückständen und Nebenprodukten aus der Landwirtschaft zugrunde. Deren größte Energiepotenziale liegen mit 9,9 EJ/a in Asien in Form von Stroh, Reisspelzen und Begasse vor. Bestimmend für die technischen Potenziale von Energiepflanzen sind die für einen Anbau verfügbaren Flächen [KHH09]. In Tabelle 1.1 werden demnach diejenigen Biomassepotenziale angegeben, die nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie oder nachhaltigem Naturschutz stehen.

Das angegebene Gesamtpotenzial von Biomasse zur energetischen Nutzung beträgt derzeit mit 103,8 EJ/a etwa 20 % des weltweiten Primärenergieverbrauchs.

Für die energetische Nutzung der verfügbaren Biomasse wird die Umwandlungsmethode durch die Art des Ausgangsmaterials und die letztendlich gewünschte Nutzenergie bestimmt. Es wird zwischen physikalisch-chemischen (z.B. Herstellung von Pflanzenöl oder Pflanzenölmethylester aus ölhaltiger Biomasse), bio-chemischen (z.B. Ethanolherstellung durch alkoholische Gärung oder Biogaserzeugung durch den anaeroben Abbau feuchter Biomasse durch bestimmte Bakterien) und thermo-chemischen Veredelungsverfahren unterschieden. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf thermo-chemischen Konversionsverfahren. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass in der Regel feste Bioenergieträger unter Wärmeeinwirkung in feste, flüssige und/oder gasförmige Sekundärenergieträger umgewandelt werden. Dabei wird der biogene Festbrennstoff, der sich hauptsächlich aus den Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose (Polylose) und Lignin zusammensetzt, chemisch verändert.

In der Biomassestruktur nehmen Cellulose und Hemicellulose die Stützfunktion ein, während das Lignin als Füllstoff fungiert. Des weiteren sind Extrakt- und Pflanzen-nährstoffe wie Harze, Fette, Kalium (K), Kalzium (Ca), Phosphor (P), Magnesium (Ma) oder Chlor (Cl) enthalten. In Tabelle 1.2 sind beispielhaft die chemischen Hauptkomponenten verschiedener Biomassen aufgeführt.

	Cellulose	Hemicellulose (Polyosen)	Lignin	Extrakt- und Mineralstoffe <sup>a</sup>
Fichtenholz	41,6	24,4	30,0	4,3
Buchenholz	42,6	32,0	22,2	2,6
Pappelholz	48,4	18,2	21,6	3,7
Weizenstroh	32,0	37,0	18,0	13,0

<sup>a</sup> Harze, ätherische Öle, Stärke, Fette, phenolische Substanzen, Mineralstoffe u.a.

**Tabelle 1.2:** Zusammensetzung ausgewählter Biomassen in % der Trockenmassenanteile [Lau02].

Starke Schwankungen des Gehalts verschiedener Elemente treten zwischen den Pflanzenarten, aber auch innerhalb einer Art auf. Diese sind zumeist auf Standortfaktoren wie Klima und Mineralstoffgehalt des Bodens zurückzuführen. Generell ist der Ascheanteil von schnell wachsenden Pflanzenarten (Einjahrespflanzen bzw. halmgutartige Biomasse) höher als der von holzartiger Biomasse. Dies wird mit dem intensiveren Stoffwechsel begründet, für den mehr Asche und Heteroatome (Stickstoff, Phosphor, Schwefel) als Katalysatorbestandteile benötigt werden [HDM02]. Mit zunehmendem Gehalt an anorganischen Bestandteilen im Brennstoff erhöht sich jedoch der technische Aufwand für die thermo-chemische Umwandlung.

Die im Folgenden aufgeführten thermo-chemischen Umwandlungsverfahren zur Konversion trockener Biomasse unterscheiden sich primär durch den Anteil der zugeführten Sauerstoffmenge.

**Pyrolyse.** Man spricht von einer pyrolytischen Zersetzung, wenn in einem thermo-chemischen Verfahren kein Sauerstoff von außen zugeführt wird, die Luftzahl  $\lambda$  also gleich null ist. Durch die Einwirkung von Wärmeenergie werden die langkettigen organischen Verbindungen der Biomasse in kurzkettigere gasförmige, flüssige und feste Sekundärbrennstoffe aufgespalten. Die jeweiligen Anteile von Pyrolysegas, Pyrolyseöl und Pyrolysekoks im Produktgemisch hängen dabei stark von den Pyrolysebedingungen wie Aufheizrate, Druck, Temperatur und Verweildauer im Pyrolysereaktor ab.

**Vergasung.** Wird dem Brennstoff in einem thermo-chemischen Prozess Sauerstoff zugeführt, spricht man entweder von Verbrennung oder von Vergasung. Der Begriff Vergasung wird für eine unterstöchiometrische Verbrennung verwendet, wenn also die Luftzahl kleiner als eins, jedoch größer als null ist. Es kommt zu einer partiellen Oxidation (Teilverbrennung) des im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlenstoffmonoxid (CO). Durch die Vergasung entsteht ein so genanntes Synthesegas, das anschließend, ggf. an einem anderen Ort und zu einer anderen Zeit, unter Energieabgabe weiter oxidiert werden kann. Neben der effizienten energetischen Nutzung, z.B. in Gasturbinen, kann das wasserstoff- und kohlenmonoxidreiche Synthesegas auch mittels Fischer-Tropsch- oder Methanolsynthese in flüssigen Treibstoff überführt oder als Ausgangsstoff für organische Grundchemikalien verwendet werden.

**Verbrennung.** Für eine vollständige Verbrennung muss die Luftzahl mindestens eins betragen, es muss also mindestens so viel Sauerstoff zugeführt werden, dass sämtlicher Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) oxidiert.

Gegenstand dieser Arbeit ist ein spezielles, zweistufiges Verfahren zur thermo-chemischen Verwertung trockener Biomasse, das Karlsruher *bioliq*<sup>®</sup> Verfahren [HD02, HDM02], in dem Pyrolyse und Vergasung die beiden Hauptprozesse bilden.

## 1.2 Das Karlsruher *bioliq*<sup>®</sup>- Verfahren

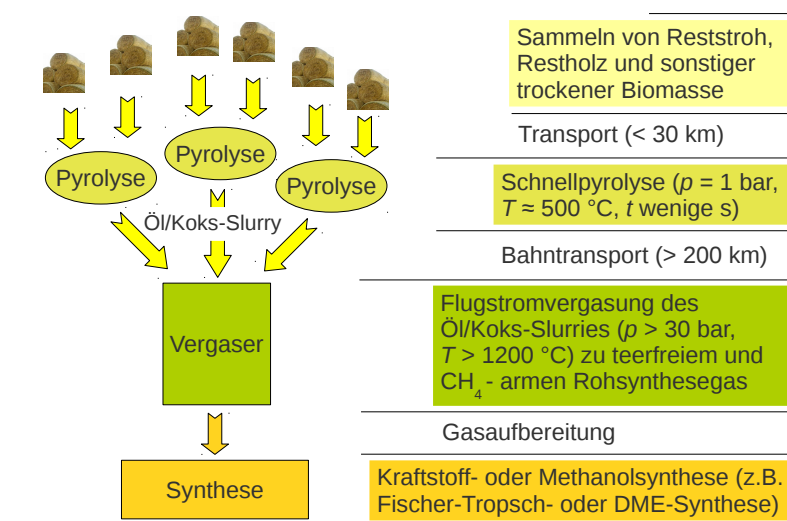
Jährlich beträgt allein in Deutschland das Aufkommen von biogenen Reststoffen und Abfällen rund 70 Mio. Tonnen organische Trockensubstanz (Bezugsjahr: 2002),

das energetisch genutzt werden könnte. Gemessen am Heizwert entspricht das rund 9 % des deutschen Primärenergiebedarfs. Von den gesamten biogenen Rest- und Abfallstoffen entfallen 30 Mio. Tonnen auf Stroh und Waldrestholz [LKK<sup>+</sup>06]. Bisher ist der davon wirtschaftlich nutzbare Anteil jedoch auf Grund des dezentralen Biomasseaufkommens und deren geringer Energiedichte limitiert. Um den wirtschaftlichen Anteil zu erhöhen, wird am KIT das zweistufige *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahren (biomass liquefaction) entwickelt. Erster Prozessschritt ist dabei die so genannte Schnellpyrolyse in dezentralen Anlagen. Die thermische Zersetzung der Biomasse erfolgt darin bei 500 °C und kurzen Verweilzeiten im Reaktor, die zu einem großen Anteil von Pyrolyseöl im Produktgemisch führen. Pyrolyseöl und Pyrolysekoks werden anschließend zu einem so genannten Öl-Koks-Slurry gemischt, also zu einem pumpbaren, gut zerstäubbaren, breiartigen Gemisch. Durch diesen ersten Prozessschritt - die Pyrolyse - wird die volumetrische Energiedichte der Biomasse durchschnittlich um etwa das Zehnfache erhöht, wodurch ein wirtschaftlicher Transport auch über größere Strecken (> 200 km) ermöglicht wird.

Zweiter Prozessschritt und zentrales Element des Verfahrens ist die Flugstrom-Druckvergasung des Öl-Koks-Slurries in zentralen Großanlagen. Vergasungsverfahren werden nach der Art der Brennstoffzufuhr unterschieden. Gegenüber den beiden anderen Verfahren der Festbett- und Wirbelschichtvergasung hat die Flugstromvergasung den Vorteil eines weitgehend teerfreien und methanarmen Produktgases. Das Produktgas aus einem Flugstromvergaser, in dem der zerstäubte Eduktstrom „im Flug“ umgesetzt wird, bezeichnet man gewöhnlich als (Roh-)Synthesegas. Die Betriebstemperaturen bei diesem Verfahren sind mit über 1200 °C so hoch, dass der Ascheschmelzpunkt meist überschritten wird und die mineralischen Bestandteile der Biomasse schmelzflüssig als Schlacke abgezogen werden können. Um Durchsatz und Produktgasqualität zu steigern, können Verfahren zur Flugstromvergasung prinzipiell auch auf einen Druck von bis zu 100 bar ausgelegt werden. Nachteil der Flugstromvergasung ist, dass der Eingangsstrom pumpfähig und zerstäubbar sein muss. Beide Bedingungen werden jedoch in diesem Verfahren durch die Mischung des Slurries nach dem ersten Prozessschritt erreicht. Endprodukt der Flugstromvergasung ist ein wasserstoff- und kohlenmonoxidreiches Rohsynthesegas, das durch bekannte Techniken und Verfahren energetisch (Kraftstoffe, Wärme) oder stofflich (organische Grundchemikalien) verwertet werden kann.

In Abbildung 1.1 ist das *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahren schematisch dargestellt [HDR<sup>+</sup>07]. Biomasse aus einem Radius von 25 - 30 km wird gesammelt und in dezentralen Schnellpyrolyseanlagen (ca. 100 MW<sub>th</sub>) zu einem Öl-Koks-Slurry verarbeitet. Dieses energiedichte Zwischenprodukt aus den lokalen Anlagen wird dann per Schienenverkehr zu einem zentralen Flugstromvergaser (ca. 1 - 5 GW<sub>th</sub>) transportiert. Dort

wird das aufgeheizte Slurry mit technischem Sauerstoff zu einem teerfreien und methanarmen Rohsynthesegas umgesetzt. Nach Reinigung und Konditionierung wird das Synthesegas in kommerziell verfügbaren, katalytischen Prozessen wie z.B. der Methanol-, Dimethylether (DME)- oder Fischer-Tropsch-Synthese zur Kraft- und Treibstoffherstellung eingesetzt. Aus den in synthetischen Verfahren gewonnenen Kohlenwasserstoffen lassen sich alle Arten von Otto- und Dieseldieselkraftstoffe und zahlreiche organische Grundchemikalien herstellen. Als Nebenprodukte werden im *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahren zudem nicht unerhebliche Mengen an Heißdampf und Elektrizität erzeugt [HDM02, HDR<sup>+</sup>07, DDH07].



**Abbildung 1.1:** Das 2-stufige *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahren mit lokaler Schnellpyrolyse und zentraler Flugstromvergasung zur Synthesegaserzeugung.

## 1.3 Numerische Verbrennungssimulation

Bis heute beruht ein Großteil der Energieumwandlungsverfahren und Antriebstechniken auf Verbrennungsprozessen. Mit der Verbreitung technischer Verbrennungssysteme sind jedoch auch deren Probleme wie die zurückgehende Verfügbarkeit fossiler Energieträger, die Schadstoffentwicklung (z.B. Stickoxide, Ruß) und der Anstieg von  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre mehr und mehr ins Blickfeld gerückt. Der schonende Umgang mit fossilen Ressourcen und die Entwicklung neuer, effizienter Methoden zur energetischen Nutzung von Biomasse setzen das Verständnis und die Beherrschung turbulenter Verbrennung voraus.

Lange Zeit wurde der wissenschaftliche Fortschritt auf den Gebieten der chemischen Kinetik und Verbrennungsforschung durch experimentelle Studien und theoretisch-

analytische Arbeiten geprägt. Für die Entwicklung einer neuen Disziplin, der numerischen Verbrennungssimulation, bedurfte es der in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelten leistungsstarken Computer. Inzwischen ist die numerische Simulation in vielen Bereichen der Grundlagenforschung und bei der Auslegung und Optimierung technischer Systeme nicht mehr wegzudenken. So können durch die computergestützten Berechnungen in vielen Fällen zeit- und kostenintensive Experimente an Versuchs- und Technikumsanlagen reduziert werden. Zudem gewährt die numerische Verbrennungssimulation detaillierte Einblicke in Teilprozesse, deren Verständnis und Bewertung mit experimentellen und analytischen Methoden nicht oder nur unter erheblichem technischen und finanziellen Aufwand zugänglich gemacht werden können.

Die physikalischen Gesetze zur Beschreibung von Verbrennungsprozessen sind seit langem bekannt. So bilden z.B. die Euler-Gleichung (1755), die Navier-Stokes-Gleichungen (1822), die Arrhenius-Beziehung (1855), das Fourier'sche Gesetz für die Wärmeleitung (1822) und das Fick'sche Gesetz für die Diffusion (1855) das Grundgerüst zur Erfassung strömender, reaktiver Fluide [Ger05].

In dieser Arbeit sollen die komplexen physikalisch-chemischen Zusammenhänge des Flugstromvergasers für das *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahren mathematisch modelliert werden. Um Reaktionsprodukte zu bestimmen und Optimierungspotenziale aufzuzeigen, ist eine örtliche Auflösung des Reaktionsraumes nötig. Hierfür wird der Vergasungsraum örtlich diskretisiert, also in Volumenelemente eingeteilt, und für jedes Volumenelement die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Speziesmassen aufgestellt. Diese Bilanzgleichungen bilden ein gekoppeltes System partieller Differentialgleichungen, das numerisch gelöst wird. Das reaktive Gas kann sich dabei aus einer beliebigen Anzahl von Elementen zusammensetzen und chemischer Umwandlung unterliegen. Die Verdampfung von flüssigen Tröpfchen (Pyrolyseöl) und der Abbrand von Pyrolysekoks im Reaktor müssen gesondert anhand diskreter Partikel behandelt werden. Hierfür werden Prozessgrößen wie Reaktivität oder der Einfluss von Stofftransporthemmungen charakterisiert und mathematisch beschrieben. Spezies- und Enthalpiequellen aus heterogenen Reaktionen müssen in die Simulation des Gesamtsystems eingehen und in den Bilanzgleichungen berücksichtigt werden.

Bei dieser Art der mathematischen Modellierung reaktiver Strömungen muss die möglichst detaillierte Beschreibungen aller beteiligter physikalisch-chemischen Teilprozesse gegen den dafür nötigen Rechenzeitaufwand abgewogen werden. Die daraus resultierenden Vereinfachungen können zu systematischen Fehlern führen, welche die Verlässlichkeit quantitativer Aussagen aus numerischen Berechnungen verringert. Die Zuverlässigkeit steigt jedoch mit der Anzahl an experimentellen Untersuchun-

gen, mit denen Modellannahmen angepasst und validiert werden können. Auch für Systeme, deren potenzielle Validierungsexperimente für quantitative Aussagen nicht ausreichen, bietet die numerische Verbrennungsrechnung die Möglichkeit, sensitive Prozessgrößen zu charakterisieren und Optimierungspotenziale qualitativ aufzuzeigen.

## 1.4 Umfang und Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit mit dem Ziel der numerischen Simulation eines Flugstromvergasers für biomassestämmige Öl-Koks-Gemische ist Teil eines Verbundvorhabens des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) mit dem Förderkennzeichen 03SF0320D. In diesem soll der Vergasungsprozess des am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelten *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahrens untersucht werden. Für die numerische Simulation wird das partielle Differenzialgleichungssystem aus den Bilanzgleichungen für Masse, Energie und Impuls durch die kommerzielle *Computational Fluid Dynamics* (CFD)-Software ANSYS FLUENT 12.0 gelöst. Für die Beschreibung der Strömung kann auf physikalisch-chemische Modelle zurückgegriffen werden, die bereits in FLUENT implementiert sind. Grundlagen der Strömungssimulation und der verwendeten Modelle werden in Kapitel 2 erläutert.

Für die Gasphasenreaktionen, den Koksabbrand und die Bildung einer Ablagerungsschicht müssen eigene Modelle entwickelt und in das Gesamtmodell eingebunden werden.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Entwicklung eines Gasphasenreaktionsmechanismus zur Beschreibung der detaillierten chemischen Kinetik der Ethylenglykoxidation (Ethylenglykol wird als Modellsubstanz für Pyrolyseöl verwendet; Auswahlkriterien der Modellsubstanz werden in Kapitel 3 angegeben). Hierfür werden neben den Grundlagen zur Reaktionskinetik und Mechanismusedwicklung in Kapitel 3 auch Konzepte zur Validierung und Analyse von Reaktionsmechanismen vorgestellt.

Neben der Beschreibung der Gasphasenreaktionen von Ethylenglykol ist die Modellierung des Kokspartikelabbrandes wichtigster Bestandteil dieser Arbeit. In dem entwickelten Modell finden sowohl der Einfluss reaktionskinetischer, stoffabhängiger Geschwindigkeitsparameter, wie auch der Einfluss von Stofftransporthemmungen auf die Abbrandgeschwindigkeit Berücksichtigung. In Ergänzung zu den Modellvorstellungen des Koksabbrandes werden in Kapitel 4 Änderungen von Partikeleigenschaften wie Temperatur, Dichte und Durchmesser beschrieben und ein Modell zur Verdampfung von Flüssigkeiten aus dem Porensystem der Kokspartikel vorgestellt.

Die Beschreibung der Ablagerungsbildung mit entsprechenden Grundlagen zur Aschefreisetzung, Transportmechanismen von Aschepartikeln zur Reaktorwand und deren

Anhaftung sowie den physikalischen Eigenschaften einer sich bildenden Ablagerungsschicht erfolgt in Kapitel 5.

In Kapitel 6 werden die mit den entwickelten Modellen numerisch berechneten Ergebnisse veranschaulicht. Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Mechanismusvalidierung des Reaktionssystems für Ethylenglykol und der Benennung wichtiger Teilprozesse und Modellparameter für den Kokspartikelabbrand und die Ablagerungsbildung. In Sensitivitätsanalysen werden durch Änderungen einzelner Modellparameter Auswirkungen auf den Gesamtprozess charakterisiert und Optimierungspotenziale aufgezeigt.

Zusammenfassend werden in Kapitel 7 die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und in einem Ausblick zukünftige Nutzenpotenziale und Optimierungsvorschläge zu den entwickelten Modellen diskutiert.



# 2. Grundlagen der Strömungssimulation

Die numerische Strömungssimulation (CFD) beruht auf der Lösung von Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Speziesmassen und Energie, die in Kapitel 2.1 beschrieben werden.

Für turbulente Strömungen wird das aus diesen Erhaltungsgleichungen resultierende Gleichungssystem sehr komplex. Eine direkte numerische Simulation (DNS) ist dann nur noch für sehr einfache Systeme praktikabel. In Kapitel 2.2 werden Grundlagen der Turbulenzmodellierung dargelegt, mit denen sich, verglichen mit DNS, Rechenzeit und Speicherplatzbedarf reduzieren lassen.

Diese Vereinfachungen reichen meist jedoch nicht aus, so dass das Gleichungssystem partieller Differenzialgleichungen numerisch gelöst werden muss. Grundlagen hierfür werden in 2.3 erläutert.

Strahlungseinflüsse und zugehörige Modelle werden in Kapitel 2.4 diskutiert.

Um die Flugbahnen von Partikeln (diskrete Phase) zu ermitteln, werden für die Partikel gewöhnliche Differenzialgleichungen für Ort und Impuls in einem sich bewegenden Koordinatensystem gelöst (*Euler-Lagrange-Ansatz*). Grundlagen zu diesem Ansatz finden sich in Kapitel 2.5.

## 2.1 Erhaltungsgleichungen

Betrachtet man in einem Volumenelement eine Variable wie beispielsweise die Speziesmasse von Sauerstoff, kann sich deren Betrag durch unterschiedliche Prozesse zeitlich ändern. Generell werden die Prozesse für den Fluss der betrachteten Variable aus dem Volumenelement (z.B. Konvektion, Diffusion, Wärmeleitung), die Entstehung oder der Verbrauch in dem Volumenelement (z.B. durch chemische Reaktion)

und die Änderung der Variablen durch so genannte Fernwirkung (z.B. Strahlung) unterschieden. Zusammenfassend können die Änderungen einer Variablen  $\phi$  in einem Volumenelement in differenzieller<sup>1</sup> Form wie folgt beschrieben werden:

$$\underbrace{\frac{\partial \rho \phi}{\partial t}}_{\text{zeitl. Änderung}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \phi \vec{u})}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\nabla \cdot (\rho \Gamma \nabla \phi)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\Sigma S_\phi}_{\text{Quellterme}} . \quad (2.1)$$

Die linke Seite von Gleichung 2.1 gibt die zeitliche Änderung der Fluideigenschaften und den konvektiven Transport infolge der mittleren makroskopischen Strömungsgeschwindigkeit an. Mikroskopische Schwankungen, die an lokal herrschende Gradienten  $(\nabla \phi)^2$  gekoppelt sind, werden im so genannten Diffusionsterm berücksichtigt.  $\Gamma$  ist darin eine allgemeine Transportkonstante. Je nach Wahl der Erhaltungsgröße  $\phi$  charakterisiert  $\Gamma$  Diffusion (Massenerhaltung), Viskosität (Impulserhaltung) oder Wärmeleitung (Energieerhaltung).  $\Sigma S_\phi$  fasst lokale (z.B. Verdampfung, chemische Reaktion) und externe (z.B. Gravitation, Strahlung) Quell- und Senkenterme zusammen. Mit  $\rho$  wird die Dichte und mit  $\vec{u}$  die Geschwindigkeit des Fluids angegeben.

Ausgehend von der allgemeinen Form der Erhaltungsgleichung lassen sich für die physikalischen Grundprinzipien der Massen-, Impuls- und Energieerhaltung folgende mathematische Beziehungen herleiten [BSL66]:

### Speziesmassenerhaltung

Die makroskopischen und mikroskopischen Zustandsgrößen bzw. Fluideigenschaften sind Funktionen der Gemischzusammensetzung. Daher müssen für deren zeitliche und lokale Auflösung Transportgleichungen für die Einzelspezies gelöst werden. Setzt man einen mittleren Diffusionskoeffizienten  $D$  für alle Spezies ein, was für stark verdünnte Mischungen wie bei der Verbrennungen mit Luft zulässig ist [WMD06], ergibt sich für die Transportgleichung des Massenbruchs  $y_i$  für die Spezies  $i$ :

$$\frac{\partial \rho y_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho y_i \vec{u}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla y_i) + \dot{\rho}_i^s + \dot{\rho}_i^c . \quad (2.2)$$

Während die linke Seite in Gleichung 2.2 die zeitliche Änderung und die Konvektion beschreibt, quantifiziert der erste Term auf der rechten Seite die molekulare Diffusion der Spezies  $i$  gemäß dem Fickschen Gesetz als proportional zu ihrem Konzentrationsgradienten  $\nabla y_i$ . Der diffusive Massentransport auf Grund von Temperatur- (Soret-Effekt) und Druckgradienten (Druckdiffusion) kann bei der Si-

<sup>1</sup> Die Divergenz eines Vektorfeldes  $\vec{u}$  berechnet sich wie folgt:  $\nabla \cdot \vec{u} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z}$ .

<sup>2</sup> Der Gradient eines Skalarfeldes  $\phi$  berechnet sich wie folgt:  $\nabla \phi = \left( \frac{\partial \phi}{\partial x}, \frac{\partial \phi}{\partial y}, \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)$ .

mulation von Verbrennungs- oder Vergasungsprozessen in der Regel vernachlässigt werden [HCB54, WMD06]. Die beiden letzten Terme aus Gleichung 2.2 dienen der Beschreibung der Speziesverdampfung ( $\dot{\rho}_i^s$ ) und der chemischen Reaktion ( $\dot{\rho}_i^c$ ). Wird eine zweite diskrete Phase modelliert (vgl. Kapitel 2.5), können, wie auch in allen folgenden Erhaltungsgleichungen, Quellen oder Senken aus der diskreten Phase hinzukommen, die in den Gleichungen jedoch nicht explizit aufgeführt werden.

### Massenerhaltung (Kontinuität)

Summiert man alle Speziestransportgleichungen auf, so erhält man die Erhaltungsgleichung für die Masse, auch bekannt als Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 . \quad (2.3)$$

### Impulserhaltung

In der Impulserhaltung für die drei Raumrichtungen, auch als Navier-Stokes-Gleichungen bezeichnet<sup>3</sup>, werden neben der zeitlichen Änderung die Transportprozesse durch Konvektion und Druckgradienten  $\nabla p$  sowie der molekulare Impulstransport (hervorgerufen durch Schubspannungen auf Grund der Viskosität des Fluids) berücksichtigt:

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \sigma + \rho \vec{g} . \quad (2.4)$$

Darin ist  $\vec{g}$  die Erdbeschleunigung. Der viskose Spannungstensor  $\sigma$  kann für Newtonsche Fluide in Abhängigkeit von der dynamischen Viskosität  $\mu$  berechnet werden.

### Energieerhaltung

Die Erhaltungsgleichungen für die innere Energie bzw. die Enthalpie  $h$  basieren auf dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Im Folgenden wird die Erhaltung der Enthalpie dargestellt:

$$\frac{\partial \rho h_{\text{th}}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} h_{\text{th}}) = \frac{\partial p}{\partial t} - \nabla \cdot J + S_h . \quad (2.5)$$

Neben der zeitlichen Änderung der Enthalpie und deren Konvektion in den linken Termen wird im ersten Term auf der rechten Seite ein Kompressionsterm beschrieben. Die kompressionsbedingte Temperaturerhöhung kann jedoch, sofern keine Verdichtungsprozesse behandelt werden, vernachlässigt werden. Die Wärmestromdichte

---

<sup>3</sup> Inzwischen werden in der Literatur häufig Impulserhaltung und Massenerhaltung als Navier-Stokes-Gleichungen bezeichnet.

$J$  beschreibt die Zu- und Abfuhr von thermischer Energie über die Volumengrenzen. Ein Wärmestrom kann infolge lokaler Temperatur- (Fouriersche Wärmeleitung) und Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt) oder durch diffusiven Massentransport (Ficksche Diffusion, Soret-Effekt, Druckdiffusion) auftreten.

## 2.2 Turbulenz

Man spricht von turbulenter Strömung, wenn eine systembedingte, kritische Reynoldszahl  $Re^4$ , die das Verhältnis von destabilisierender Trägheitskraft zu stabilisierender Viskositätskraft angibt, überschritten wird. Charakteristisch für turbulente Strömungen sind schnelle Fluktuationen von Geschwindigkeit, Dichte, Temperatur und Zusammensetzung. Die in Kapitel 2.1 angegebenen Erhaltungsgleichungen sind in Verbrennungsprozessen bei Atmosphärendruck meist<sup>5</sup> auch für turbulente Strömungen gültig [WMD06]. Eine direkte numerische Lösung (DNS) der vorgestellten Erhaltungs- und Transportgleichungen wäre prinzipiell also auch für turbulente Strömungen möglich, scheitert jedoch für reale Anwendungsfälle gewöhnlich an ihrem immensen Rechenaufwand. Ohnehin ist man in der Regel nur an globalen Ergebnissen, wie z.B. zeitlich gemittelten Temperaturen oder Gaszusammensetzungen interessiert. In diesem Fall bietet sich die Lösung gemittelter Transportgleichungen an. In einem von Reynolds [Rey95] bereits 1895 entwickelten Konzept wird der momentane Wert einer fluktuierenden Variable  $\phi$

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad (2.6)$$

in einen Mittelwert  $\bar{\phi}$  und einen fluktuierenden Anteil  $\phi'$  zerlegt. Für die Zerlegung gilt  $\overline{\phi'} = 0$ . Diese zeitliche Mittelung, als Reynolds-Zerlegung bezeichnet, wird meist nur bei inertem Fluid und konstanter Dichte für alle Variablen angewandt [Ger05]. Wenn starke Dichte- oder Temperaturänderungen auftreten oder reaktive Strömungen betrachtet werden bietet sich für einen Teil der Variablen eine Zerlegung an, die auf dichtegewichteten Mittelwerten basiert. Bei dieser Art der Zerlegung, als Favre-Mittel [Fav65] bezeichnet, wird die Variable  $\phi$  durch

$$\phi = \tilde{\phi} + \phi'' \quad \text{mit} \quad \tilde{\phi} = \frac{\overline{\rho\phi}}{\bar{\rho}} \quad (2.7)$$

<sup>4</sup>  $Re = \rho ul / \mu$  (mit  $\rho$  - Dichte,  $u$  - Geschwindigkeit,  $l$  - charakterist. Länge,  $\mu$  - dyn. Viskosität)

<sup>5</sup> Gilt, solange die turbulenten Längenmaße groß gegenüber den molekularen Abständen sind.

in einen Mittelwert  $\bar{\phi}$  und einen fluktuierenden Anteil  $\phi''$  zerlegt. Dabei gilt  $\overline{\phi''} \neq 0$  und  $\overline{\rho\phi''} = 0$ .

Bei der Verbrennungssimulation werden für Dichte und Druck meist eine Reynolds- und für weitere Variablen eine Favre-Zerlegung verwendet. Durch die Zerlegung und das Einsetzen der gemittelten Variablen in die Bilanzgleichungen 2.2 bis 2.5 ergeben sich die Reynolds- bzw. Favre-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen, die im weiteren Verlauf der Arbeit als *Reynolds averaged Navier-Stokes* (RANS)-Gleichungen bezeichnet werden. Exemplarisch ist in Gleichung 2.8 die Favre-gemittelte allgemeine Transportgleichung für das erste Moment<sup>6</sup> einer Fluideigenschaft  $\phi$  angegeben:

$$\underbrace{\frac{\partial \bar{\rho}\tilde{\phi}}{\partial t}}_{\text{zeitl. Änderung}} + \underbrace{\nabla \cdot (\bar{\rho}\tilde{\phi}\tilde{\vec{u}})}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\nabla \cdot (\bar{\rho}\Gamma\nabla\phi)}_{\text{laminarer Transport}} - \underbrace{\nabla \cdot (\bar{\rho}\phi''\tilde{\vec{u}}'')}_{\text{turbulenter Transport}} + \underbrace{\Sigma S_\phi}_{\text{Quellterme}} . \quad (2.8)$$

In den RANS-Gleichungen treten durch die Mittelung Terme der Form  $\overline{\bar{\rho}\tilde{u}_i'\tilde{u}_j'}$  bzw.  $\overline{\bar{\rho}\tilde{u}_i''\tilde{u}_j''}$  auf, die als Reynoldsspannungstensoren bezeichnet werden und nicht explizit als Funktionen der Mittelwerte bekannt sind. Es resultiert ein Gleichungssystem mit mehr Unbekannten als Bestimmungsgleichungen. Für die Elemente des Reynoldsschen Spannungstensors, die den anisotropen Charakter einer Strömung repräsentieren, lassen sich zwar Transportgleichungen herleiten, diese beinhalten jedoch wiederum unbekannte Korrelationen höherer Ordnung. Folglich lässt sich das Schließungsproblem auf diese Art nicht lösen. Man spricht vom so genannten klassischen *Schließungsproblem der Turbulenz*, für dessen Lösung algebraische Modellierungsansätze notwendig sind [Ger05]. Entsprechende Modelle werden unterteilt in Reynolds-Spannungsmodelle und Wirbelviskositätsmodelle.

Grundlegend für Reynoldsspannungsmodelle ist, dass eine Erhaltungsgleichung zur Bestimmung des Reynoldsspannungstensors und der dort auftretenden Korrelationen höherer Ordnung aufgestellt wird. Reynoldsspannungsmodelle, bspw. in [Ger05] oder [Pop00] eingehender besprochen, werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

In Wirbelviskositätsmodellen wird der unbekannte Reynoldsspannungstensor  $\overline{\bar{\rho}\tilde{u}_i'\tilde{u}_j'}$  unter Verwendung des Wirbelviskositätsprinzips nach Boussinesq [Hin75] modelliert:

$$-\overline{\bar{\rho}\tilde{u}_i'\tilde{u}_j'} = \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left( \rho k + \mu_t \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} . \quad (2.9)$$

<sup>6</sup> In diesem Zusammenhang werden meist die Mittelwerte einer Variablen als erste Momente bezeichnet (z.B.  $\tilde{u}_i$  und  $\tilde{\rho}$  bzw. allgemein  $\tilde{\phi}$ ).

Darin ist  $\mu_t$  die turbulente dynamische Viskosität, auch Wirbelviskosität genannt, und  $k$  die turbulente kinetische Energie, die über folgende Gleichung definiert ist:

$$k = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_j} . \quad (2.10)$$

Das Hauptproblem zur Lösung von Gleichung 2.9 und damit der RANS-Gleichungen verlagert sich in Wirbelviskositätsmodellen also auf die Bestimmung der Wirbelviskosität  $\mu_t$ . Die dafür verwendeten Ansätze werden nach der Anzahl der zu lösenden Transportgleichungen klassifiziert in Null-Gleichungsmodelle, Ein-Gleichungsmodelle und Zwei-Gleichungsmodelle. In der Praxis haben sich Zwei-Gleichungsmodelle durchgesetzt. Das am weitesten verbreitete und auch in dieser Arbeit in erweiterter Form angewendete Modell ist das  $k$ - $\varepsilon$ -Modell nach Launder und Spalding [LS72]. Es zeichnet sich durch seine Robustheit und Genauigkeit für einen großen Bereich von turbulenten Strömungen aus. Hierin wird neben der Transportgleichung für die turbulente kinetische Energie  $k$  eine Transportgleichung für die Dissipation der turbulenten kinetischen Energie  $\varepsilon$  gelöst. In dieser Arbeit wird das so genannte *realizable*  $k$ - $\varepsilon$ -Modell nach Shih et al. [SLS<sup>+</sup>95] verwendet, das in [flt] detailliert beschrieben wird. Es ermöglicht eine noch genauere Beschreibung der physikalischen Effekte turbulenter Strömungen und wurde bei unterschiedlichen Strömungsproblemen validiert [SLS<sup>+</sup>95].

## 2.3 Numerische Lösungsverfahren

Das System partieller Differentialgleichungen (RANS-Gleichungen), das sich aus der Turbulenzmodellierung ergibt, wird numerisch gelöst. Die Qualität der Rechenergebnisse hängt dabei, neben dem gewählten Modell zur Beschreibung der Turbulenz, entscheidend von den verwendeten numerischen Methoden ab.

Erster Schritt zur Lösung des Systems partieller Differentialgleichungen ist dessen Diskretisierung, also die Überführung des Systems kontinuierlicher Transportgleichungen in ein System algebraischer Gleichungen an diskreten Punkten in Raum und Zeit. Hierfür wird die reale Strömungsgeometrie bzw. der Reaktionsraum mit einem numerischen Gitter belegt und somit in kleine Elemente unterteilt.

Die bekanntesten Verfahren zur örtlichen Diskretisierung sind das Finite-Differenzen-, das Finite-Elemente- und das Finite-Volumen-Verfahren. Im Folgenden wird lediglich auf das in dem verwendeten CFD-Code ANSYS FLUENT 12.0 eingesetzte Finite-Volumen-Verfahren eingegangen. Zur Beschreibung der weiteren, in dieser Arbeit nicht verwendeten Diskretisierungsverfahren sei auf Bücher der numerischen Strömungssimulation verwiesen [Hir90, Fer81].

Das Finite-Volumen-Verfahren basiert auf der Unterteilung des Rechengebiets in eine diskrete Zahl von Kontrollvolumina. Für jedes Kontrollvolumen werden dann die gemittelten Erhaltungsgleichungen in integraler Form gelöst. Hierfür müssen die Erhaltungsgleichungen 2.2 bis 2.5 vor der Mittelung in integraler Form vorliegen. Dazu wird die in dieser Arbeit angegebene differenzielle Form zunächst integriert und dann mit Hilfe des Gauß'schen Integralsatzes von einem Volumenintegral in ein Oberflächenintegral für die konvektiven und diffusiven Terme überführt. Angewendet auf die allgemeine Erhaltungsgleichung 2.1 ergibt sich:

$$\int_S \left( \rho \phi u_i - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right) n_i dS = \int_V f dV, \quad (2.11)$$

mit  $S$  als Oberfläche des Kontrollvolumens,  $dS$  als Oberflächenelement,  $n_i$  als Einheitsvektor auf die Kontrollvolumenoberfläche und  $V$  als ein beliebiges Kontrollvolumen. Bei der Lösung von Gleichung 2.11 werden Approximationsmethoden für das Oberflächenintegral und das Volumenintegral unterschieden, die jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

Zur Diskretisierung der konvektiven Transportphänomene wurde im Rahmen dieser Arbeit das *Upwind*-Verfahren in einem druckbasierten Gleichungslöser verwendet. Darin wird ein Korrektur-Verfahren eingesetzt, in dem die Berechnung der Druckkorrekturen über den SIMPLE-Algorithmus (*Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations*) erfolgt. Auf eine detailliertere Beschreibung der verschiedenen numerischen Lösungsverfahren wird an dieser Stelle verzichtet, da die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Reaktionsmodelle weitestgehend unabhängig von den eingesetzten numerischen Methoden sind. Für eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Numerik sei daher auf [Ras] und [fft] verwiesen.

## 2.4 Strahlung

Im Gegensatz zur Wärmeübertragung durch Konvektion oder durch Leitung ist der Strahlungswärmeübergang nicht an Materie gebunden. Vielmehr emittieren und absorbieren alle Substanzen permanent elektromagnetische Strahlung<sup>7</sup>. Eine besondere Schwierigkeit für die Strahlungsmodellierung ergibt sich folglich daraus, dass der Wärmeaustausch durch Strahlung nicht nur mit direkten Nachbarmolekülen oder Partikeln sondern mit allen Stellen des betrachteten Gesamtsystems erfolgt. Strahlungsmodelle unterscheiden sich demnach also von den üblichen CFD-Modellen zur

---

<sup>7</sup> Elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  und 1 mm wird gewöhnlich als thermische Strahlung oder Wärmestrahlung bezeichnet.

Lösung des RANS-Gleichungssystems, in denen die Ergebnisse nur von Eigenschaften der benachbarten Volumenelemente abhängen.

Der von einem Körper abgestrahlte Wärmestrom kann über das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \epsilon \sigma A T^4, \quad (2.12)$$

mit der Emissivität  $\epsilon$ , der Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma$ , der Oberfläche  $A$  und der Temperatur  $T$  des abstrahlenden Körpers. Der Betrag des Wärmestromes und damit der Einfluss der Wärmestrahlung auf den Gesamtprozess hängt demnach in erster Linie von der Temperatur ab. In Verbrennungs- oder Vergasungssystemen mit entsprechend hohen Temperaturen muss daher der Einfluss der Wärmestrahlung durch geeignete Modelle berücksichtigt werden.

Betrag und Richtung eines Wärmestrahls können sich in einem Medium auf Grund von zusätzlicher Strahlungsemission, Absorption und Streuung durch Atome und Ionen ändern. Diese Einflüsse auf die Strahlungsintensität entlang eines Weges werden in einer Strahlungstransportgleichung zusammengefasst. Für die Berechnung des Wärmeaustausches in einer Vergasungsanlage ist jedoch meist nicht die Intensitätsverteilung der Strahlung interessant, sondern der Wärmeeinfluss der Strahlung auf den Prozess. Daher wurden Modelle entwickelt, die es ermöglichen, den Einfluss der Strahlung über einen Quellterm in der Energieerhaltungsgleichung zu erfassen [Joo06]:

$$S_{\text{rad}} = k_a V \left( \int_{4\pi} I \, d\Omega - 4 \sigma T^4 \right). \quad (2.13)$$

Der Koeffizient  $k_a$  berücksichtigt darin die Absorption des Fluids. Mit  $I$  wird die lokale Strahlungsintensität angegeben, die über alle Winkel  $d\Omega$  integriert wird.

Um die Gleichung für den Transport bzw. die Wärmequelle durch Strahlung zu modellieren, wurden zahlreiche unterschiedliche Verfahren mit jeweils unterschiedlichen Vor- und Nachteilen entwickelt [SH92] (vgl. [fft] für Modelle, die in ANSYS FLUENT zur Verfügung stehen). Für Anwendungen bei hohen Temperaturen in optisch dünnen Medien<sup>8</sup> hat sich das *Discrete Ordinate* (DO)-Modell am besten bewährt

---

<sup>8</sup> Die optische Dichte eines Mediums wird durch den Brechungsindex  $n$  charakterisiert, eine dimensionslose Größe, die das Verhältnis aus der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und der Lichtgeschwindigkeit im untersuchten Medium darstellt.



[LSC00, Fiv87, AS93, JS88]. Dieses wird daher in dieser Arbeit angewendet und im Folgenden näher beschrieben.

Das DO-Modell zeichnet sich durch eine globale Anwendbarkeit aus, da es keinen physikalischen Einschränkungen unterliegt. Die Energie- und Strahlungsgleichungen werden einzeln gelöst. Die Lösung der Strahlungstransportgleichung wird im DO-Modell für eine endliche Anzahl von Richtungen  $m$  numerisch berechnet. Dabei ergeben sich die Richtungen aus der Diskretisierung einer Sphäre im Raumwinkel und der Bestimmung der zugehörigen Vektoren. Die Integrale über die Raumrichtungen jeder Koordinate werden durch eine numerische Quadratur gewichtet ( $w_m$ )<sup>9</sup>. Schließlich ergibt sich für den Quellterm der Energieerhaltungsgleichung:

$$S_{\text{rad}} = k_a V \left( \int_{4\pi} I \, d\Omega - 4 \sigma T^4 \right) = k_a V \left( \sum_{m=1}^{n(n+2)} I_m w_m - 4 \sigma T^4 \right). \quad (2.14)$$

Mit diesem Modell können die meisten Strahlungsprobleme simuliert werden. Es können Strahlungsbanden eingestellt werden, d.h. die Simulation von nicht-grauer Strahlung ist möglich. Zudem können Gas- und Partikelstrahlung bzw. die Streuung an Partikeln und deren Effekte auf die Gasphase berücksichtigt werden.

## 2.5 Tröpfchen und Partikel

In dieser Arbeit werden Ethylenglykoltröpfchen und Pyrolysekokspartikel jeweils als disperse Phasen behandelt. Für deren Modellierung stehen prinzipiell die drei als *Euler-Euler*, *Euler-Lagrange* und PDF-Methoden bekannte Verfahren zur Verfügung. Das in dieser Arbeit verwendete *Discrete Phase Model* (DPM) [flt] von ANSYS FLUENT basiert auf einem *Euler-Lagrange*-Ansatz, dem am häufigsten angewendeten Ansatz für die Modellierung von dispersen Phasen. Darin werden für die kontinuierliche Phase (Gasphase) die in Kapitel 2.1 diskutierten Erhaltungsgleichungen gelöst. Tröpfchen und Partikel hingegen werden als Menge von dispersen Einzelteilchen aufgefasst und deren Bewegungen unter dem Einfluss der wirkenden Kräfte durch das Trägermedium (Gasphase) verfolgt. Zwischen der dispersen und kontinuierlichen Phase kann ein Massen-, Impuls- oder Energieaustausch stattfinden. Dieser Austausch wird in ANSYS FLUENT 12.0 jeweils durch bestimmte Gesetzmäßigkeiten, so genannte „laws“ beschrieben, in denen Gesetzmäßigkeiten für

---

<sup>9</sup> Um die Anzahl von Unbekannten zu reduzieren, kann die Strahlungsintensität im Zentrum eines Kontrollvolumens aus den Werten der benachbarten Zellflächen durch gitterabhängige Wichtungsfaktoren interpoliert werden [Joo06]. Die quadratischen Wichtungsfaktoren  $w_m$  können nach Fiveland [Fiv88] in Abhängigkeit der Richtungen bestimmt werden.

die Aufheizung, die Verdampfung, die Ausgasung und den Abbrand der Teilchen definiert sind.

Dieses Kapitel behandelt nach den Grundlagen des Teilchentransports (2.5.1) und dessen numerischer Berechnung (2.5.2) die wesentlichen Merkmale dieser Gesetzmäßigkeiten. Abschnitt (2.5.3) beschränkt sich dabei jedoch auf die wesentlichen Eigenschaften von Tröpfchen (in dieser Arbeit Ethylenglykol) und deren Verdampfung. Für die Beschreibung der Kokspartikel und deren Abbrandverhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit ein eigenes detailliertes Modell entwickelt, dessen Grundlagen in Kapitel 4 ausführlich behandelt werden.

### 2.5.1 Teilchentransport

Im DPM-Ansatz bildet das zweite Newtonsche Gesetz<sup>10</sup> die Grundlage für die Bewegungsgleichung der Teilchen. Für die Berechnung der Teilchenbahnen wird also ein Kräftegleichgewicht herangezogen, in dem Volumen- und Oberflächenkräfte auf die Teilchen einwirken. In der untersuchten Anwendung spielen Trägheits-, Gewicht- und Widerstandskraft die wesentliche Rolle, prinzipiell können jedoch weitere Kräfte, bedingt bspw. durch Druck-, Temperatur- oder Dichtegradienten, in das Modell einbezogen werden. Die Bewegungsgleichung der Teilchen im DPM-Ansatz lautet demnach:

$$\frac{du_p}{dt} = F_D(u - u_p) + \frac{g_x(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + F_x. \quad (2.15)$$

Darin ist  $F_D(u - u_p)$  die Widerstandskraft und  $F_x$  die Summe der weiteren, auf das Teilchen einwirkenden Kräfte (sofern relevant). Beide Terme werden auf die Teilchenmasse bezogen. In Gleichung 2.15 beschreibt der mittlere Term der rechten Seite den Einfluss von Gravitation und Auftrieb.

Die Widerstandskraft  $F_D(u - u_p)$  wird neben der Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Teilchen und Fluidstrom vor allem durch den Einfluss der Reibung bestimmt.  $F_D$  ist dabei wie folgt definiert:

$$F_D = \frac{3}{4} \frac{\mu t C_D Re_{(rel)}}{\rho_p d_p^2}, \quad (2.16)$$

---

<sup>10</sup> „Die Änderung der Bewegung einer Masse ist der Einwirkung der bewegenden Kraft proportional und geschieht nach der Richtung derjenigen geraden Linie, nach welcher jene Kraft wirkt.“

mit dem Partikeldurchmesser  $d_p$  und der relativen Reynoldszahl  $Re_{\text{rel}}$ , die den Einfluss der dispersen Phase auf die Turbulenzschwankungen des Fluidstroms definiert als:

$$Re_{(\text{rel})} = \frac{\rho d_p |u_p - u|}{\mu} . \quad (2.17)$$

Der Strömungswiderstandskoeffizient  $C_D$  beschreibt die Abhängigkeit zwischen diskreten Teilchen und Strömungsbedingungen der Fluidphase. In dieser Arbeit werden sphärische Teilchen betrachtet, für die der Strömungswiderstandskoeffizient wie folgt angegeben wird [fit]:

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re_{(\text{rel})}} + \frac{a_3}{Re_{(\text{rel})}^2} . \quad (2.18)$$

Die Koeffizienten  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  wurden von Morsi und Alexander [MA72] für eine Vielzahl unterschiedlicher Bereiche der relativen Reynoldszahl  $Re_{(\text{rel})}$  bestimmt.

Um Turbulenzeffekte der Gasströmung auf die Verteilung der Teilchen zu berücksichtigen wird das *discrete random walk* (DRW)-Modell verwendet, manchmal auch als *eddy lifetime*-Modell bezeichnet. Dies ist ein stochastisches Verfahren, in dem turbulente Wirbel durch eine fluktuierende Geschwindigkeitskomponente  $u_i'^{11}$  und die Lebenszeit des Wirbels (*eddy lifetime*) beschrieben werden. Die fluktuierende Geschwindigkeitskomponenten  $u_i'$ , die während der Lebensdauer eines Wirbels vorherrschen, werden unter der Annahme einer *Gauß'schen Normalverteilung* beschrieben durch:

$$u_i' = \zeta \sqrt{u_i'^2} . \quad (2.19)$$

Darin ist  $\zeta$  eine Zufallszahl, die entsprechend der Gauß-Verteilung für jede Beschreibung eines Wirbels neu gewählt wird. Die Effektivwerte der fluktuierenden Anteile  $\sqrt{u_i'^2}$  können unter Annahme von Isotropie wie folgt angegeben werden:

$$\sqrt{u_i'^2} = \sqrt{\frac{2k}{3}} . \quad (2.20)$$

---

<sup>11</sup>  $u_i$  steht für die drei Geschwindigkeitskomponenten der Raumrichtungen ( $u$ ,  $v$  und  $w$ ). Die momentane Gasgeschwindigkeit ergibt sich dann zu  $u_i = \bar{u}_i + u_i'(t)$ .

Die charakteristische Lebenszeit eines Wirbels ( $\tau_e$ ) ist definiert als:

$$\tau_e = 2 T_L \quad (2.21)$$

mit der Zeit  $T_L$ , in der sich ein Teilchen innerhalb des turbulenten Wirbels befindet. Diese Zeit, als integraler Zeitraum (*integral time scale*) bezeichnet, kann im Falle von sehr kleinen Tracerteilchen, die sich mit dem Fluidstrom fortbewegen<sup>12</sup>, über die Turbulenzeigenschaften des Fluids approximiert werden. Durch den Vergleich mit Experimenten wurde von ANSYS FLUENT für  $k$ - $\varepsilon$ -Turbulenzmodelle folgende Näherung zur Berechnung von  $T_L$  festgelegt[fit]:

$$T_L \approx 0,15 \frac{k}{\varepsilon} . \quad (2.22)$$

Die tatsächliche Interaktionszeit zwischen Teilchen und Verwirbelungen ist im Modell der kleinere der beiden Werte  $\tau_e$  und  $t_{\text{cross}}$ . Letzterer der beiden Werte ist die Zeit, die ein Teilchen benötigt, einen Wirbel zu durchqueren (*particle eddy crossing time*) und ist definiert über:

$$t_{\text{cross}} = -\tau_p \ln \left[ 1 - \left( \frac{L_e}{\tau_p |u - u_p|} \right) \right] . \quad (2.23)$$

Darin sind  $\tau_p$  die Relaxationszeit<sup>13</sup> für das Teilchen ( $\tau_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu}$ ) und  $L_e$  das Längemaß des Wirbels.

Während der Interaktionszeit findet eine Wechselwirkung zwischen Teilchen und Verwirbelung der Fluidphase statt. Wenn die Lebensdauer des Wirbels erreicht ist, erhält man einen neuen Wert für die momentane Geschwindigkeit durch die Wahl eines neuen Wertes für  $\zeta$  in Gleichung 2.19.

<sup>12</sup> Gilt für Teilchen, deren auf sie wirkende Trägheitskräfte nicht ausreichend groß sind, um aus dem Fluidstrom „auszubrechen“.

<sup>13</sup> Die Partikelrelaxationszeit ist ein Maß für die Trägheit eines Partikels und gibt die Zeit an, bis ein Partikel bei einer Beschleunigung des Fluids 63 % seiner Endgeschwindigkeit erreicht.

## 2.5.2 Numerik zur Lösung der Teilchentransportgleichungen

Durch Integration der Bewegungsgleichung für ein Teilchen (Gleichung 2.15) erhält man die Geschwindigkeit des Teilchens an jedem Punkt von dessen Flugbahn. Die Trajektorie mit der Ortskoordinate  $x$  kann bestimmt werden, indem Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = u_p \quad (2.24)$$

gelöst wird. Zusammen mit Gleichung 2.15 bildet Gleichung 2.24 ein System gekoppelter gewöhnlicher Differenzialgleichungen, das numerisch gelöst werden kann.

Hierfür wird Gleichung 2.15 vereinfacht zu:

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (u - u_p) + a . \quad (2.25)$$

Darin sind  $\tau_p^{-1} = F_D$  und  $a$  die Beschleunigung durch andere Kräfte als die Widerstandskraft.

In dieser Arbeit werden ein implizites Eulerverfahren und ein Trapezverfahren zur numerischen Lösung von Gleichung 2.25 kombiniert. Durch die Anwendung des impliziten Eulerverfahrens erhält man:

$$u_p^{n+1} = \frac{u_p^n + \Delta t \left( a + \frac{u^n}{\tau_p} \right)}{1 + \frac{\Delta t}{\tau_p}} . \quad (2.26)$$

Bei der Lösung von Gleichung 2.25 mit dem Trapezverfahren werden für die Variablen  $u$  und  $u_p$  auf der rechten Seite Durchschnittswerte und für  $a$  eine Konstante eingesetzt. Als Lösung ergibt sich:

$$\frac{u_p^{n+1} - u_p^n}{\Delta t} = \frac{1}{\tau_p} (u^* - u_p^*) + a \quad (2.27)$$

mit

$$u^* = \frac{1}{2} (u^{n+1} + u^n) , \quad (2.28)$$

$$u_p^* = \frac{1}{2} (u_p^{n+1} + u_p^n) \quad \text{und} \quad (2.29)$$

$$u^{n+1} = u^n + \Delta t u_p^n \nabla u^n . \quad (2.30)$$

Daraus erhält man für die Teilchengeschwindigkeit an der nächsten Position  $n+1$  folgende Gleichung:

$$u_p^{n+1} = \frac{u_p^n \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_p}\right) + \frac{\Delta t}{\tau_p} \left(u^n + \frac{1}{2} \Delta t u_p^n \nabla u^n\right) + a \Delta t}{1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_p}} . \quad (2.31)$$

Durch Anwendung des Trapezverfahrens auf Gleichung 2.24 kann die Trajektorie eines Teilchens mit

$$x_p^{n+1} = x_p^n + \frac{1}{2} \Delta t (u_p^{n+1} + u_p^n) \quad (2.32)$$

angegeben werden [ft].

### 2.5.3 Massen- und Energieaustausch

Zwischen Partikeln oder Tröpfchen und der Gasphase kann es zu Wärme- und Massenaustausch kommen. In diesem Abschnitt werden jedoch nur Austauschprozesse zwischen Tröpfchen und Gasphase beschrieben; der Beschreibung des Partikelabbrandes ist auf Grund seiner detaillierteren Behandlung ein gesondertes Kapitel (4) gewidmet.

Wärme- und Massenaustauschprozesse zwischen Tröpfchen und Gasphase können in dieser Anwendung auf die Aufwärmung bzw. Abkühlung der Tröpfchen und deren Verdampfung beschränkt werden. Der Verdampfungsprozess wird dabei in ANSYS FLUENT 12.0 in das „*evaporating law*“ und das „*boiling law*“ unterteilt. Zwischen einer gewählten Verdampfungstemperatur, ab der der Verdampfungsprozess beginnt, und der physikalischen Siedetemperatur gilt das *evaporating law*. Ab der Siedetemperatur dann das *boiling law* [ft]. Beide „Gesetze“ werden nach den Ausführungen zur Temperaturänderung von Tröpfchen erläutert.

Solange die Tröpfchentemperatur niedriger als die Verdampfungstemperatur  $T_{\text{vap}}$  ist, findet ein Wärmeaustausch zwischen Tröpfchen und Gas nach folgender Gesetzmäßigkeit statt:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_\infty - T_p) + \epsilon_p A_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4) . \quad (2.33)$$

Darin sind  $m$  die Tröpfchenmasse,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $A_p$  die Oberfläche des Teilchens,  $\epsilon_p$  die Emissivität des Tröpfchens und  $h$  der Wärmedurchgangskoeffizient für die Konvektion. Gleichung 4.61 erhält man durch eine Energiebilanz für ein Teilchen unter der Annahme einer gleichmäßigen Temperaturverteilung im Tröpfchen. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die konvektive Wärmeübertragung, der zweite Term die Erwärmung durch Strahlung mit der Strahlungstemperatur  $\theta_R = \left(\frac{G}{4\sigma}\right)^{1/4}$ . Darin ist die einfallende Strahlung  $G = \int_{\Omega=4\pi} I d\Omega$ .

Unter der Annahme einer nur kleinen Temperaturänderung zwischen zwei Zeitschritten ergibt die zeitliche Integration von Gleichung 4.61 [ft]:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = A_p \left[ - (h + \epsilon_p \sigma T_p^3) T_p + (h T_\infty + \epsilon_p \sigma \theta_R^4) \right]. \quad (2.34)$$

Bei der Berechnung der Teilchenflugbahnen wird von ANSYS FLUENT 12.0 auch Gleichung 2.34 integriert, was zu folgendem Ergebnis für den jeweils nächsten Zeitpunkt ( $t + \Delta t$ ) führt:

$$T_p(t + \Delta t) = \alpha_p + [T_p(t) - \alpha_p] e^{-\beta_p \Delta t}. \quad (2.35)$$

Darin ist  $\Delta t$  der Zeitschritt und

$$\alpha_p = \frac{h T_\infty + \epsilon_p \sigma \theta_R^4}{h + \epsilon_p \sigma T_p^3(t)} \quad (2.36)$$

bzw.

$$\beta_p = \frac{A_p (h + \epsilon_p \sigma T_p^3(t))}{m_p c_p}. \quad (2.37)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient für die Konvektion ( $h$ ) kann nach Ranz und Marshall [RM52a, RM52b] über folgende Beziehung für die Nusselt-Zahl ( $Nu$ ) berechnet werden:

$$Nu = \frac{h d_p}{k_\infty} = 2,0 + 0,6 Re_{(rel)}^{1/2} Pr^{1/3}, \quad (2.38)$$

mit  $k_\infty$  als Wärmeleitfähigkeit des Gases, der Prandtl-Zahl  $Pr$  ( $Pr = \frac{c_p \mu}{k_\infty}$ ) und der relativen Reynoldszahl  $Re_{(rel)}$  aus Gleichung 2.17.

In jedem Volumenelement, das von einem Teilchen durchquert wird, erscheint der Wärmeübergang des Teilchens als Quelle oder Senke in der Energieerhaltungsglei-

chung für die Gasphase. Während dieses so genannten (*inert heating law*) für die Aufheizung der Teilchen findet kein Massenaustausch zwischen Teilchen und Gasphase statt [flt].

Erst wenn die Teilchentemperatur die Verdampfungstemperatur überschreitet, jedoch noch unterhalb der Siedetemperatur liegt, findet zusätzlich zum Wärmeaustausch ein Massenaustausch gemäß dem *boiling law* statt. Die Verdampfungsrate  $N_i$  für den Anteil an Dampf, der aus dem Teilchen in die Gasphase übergeht, wird wie folgt angegeben:

$$N_i = k_c (c_{i,s} - c_{i,\infty}) , \quad (2.39)$$

mit  $k_c$  als Stoffaustauschkoeffizienten, der über folgende Beziehung zur Sherwood-Zahl  $Sh$  nach [RM52a, RM52b] bestimmt werden kann:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{i,m}} = 2,0 + 0,6 Re_{(rel)}^{1/2} Sc^{1/3} . \quad (2.40)$$

Die Schmidt-Zahl ist dabei mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_{i,m}$  definiert als  $Sc = \frac{\mu}{\rho D_{i,m}}$ .

Zur Berechnung der Dampfkonzentration  $c_{i,s}$  auf der Tröpfchenoberfläche wird nachfolgende Gleichung angegeben, der die Annahme zu Grunde liegt, dass der Dampfdruck an der Grenzfläche mit dem Sättigungsdruck  $p_{\text{sat}}$  bei entsprechender Tröpfchentemperatur gleichzusetzen ist:

$$c_{i,s} = \frac{p_{\text{sat}}(T_p)}{R T_p} . \quad (2.41)$$

Die Dampfkonzentration in der Gasphase wird definiert als:

$$c_{i,\infty} = x_i \frac{p}{R T_\infty} \quad (2.42)$$

mit  $x_i$  als Molanteil der Spezies  $i$  in der Gasphase und der allgemeinen Gaskonstanten  $R$ .

Der in Gleichung 2.39 berechnete Dampfmassenstrom wird als Quelle für die Spezies  $i$  in der jeweiligen Speziesmassenerhaltungsgleichung berücksichtigt.

Die Teilchenmasse reduziert sich dann nach folgender Beziehung:

$$m_p(t + \Delta t) = m_p(t) - N_i A_p M_i \Delta t , \quad (2.43)$$



mit  $M_i$  als Molmasse der Spezies  $i$ . Im *boiling law* wird in Gleichung 4.61 ein zusätzlicher Term für die Verdampfungswärme eingeführt:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_\infty - T_p) + \epsilon_p A_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4) + \frac{dm_p}{dt} h_{fg}, \quad (2.44)$$

in dem  $h_{fg}$  die Verdampfungswärme angibt.

Erreicht die Temperatur des Tröpfchens dessen Siedetemperatur, wird der Wärme- und Massenaustausch gemäß dem *boiling law* berechnet. Darin wird bei konstant bleibender Teilchentemperatur der Verdampfungsmassenstrom über eine leicht abgeänderte Form von Gleichung 2.44 bestimmt:

$$-\frac{dm_p}{dt} h_{fg} = h A_p (T_\infty - T_p) + \epsilon_p A_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4). \quad (2.45)$$

Die Änderung des Teilchendurchmessers kann über folgende Gleichung angegeben werden:

$$-\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{2}{\rho_p h_{fg}} \left[ \frac{k_\infty Nu}{d_p} (T_\infty - T_p) + \epsilon_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4) \right]. \quad (2.46)$$

Solange das *boiling law* gilt, erscheint die nötige Verdampfungsenergie als negativer Quellterm in der Energieerhaltungsgleichung der Gasphase und verdampfte Tröpfchenflüssigkeit geht in die Gasphase über [fft].

Durch die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten findet eine Kopplung zwischen Gasphase und disperster Phase statt. ANSYS FLUENT bietet für diese Kopplung verschiedene Modelle an, die sich darin unterscheiden, in wie weit eine Interaktion zwischen Gasphase und Teilchen sowie der Teilchen untereinander berücksichtigt wird. In dieser Arbeit wurde eine so genannte *two-way*-Kopplung angewendet, bei der Teilchen sich untereinander nicht beeinflussen, mit der Gasphase jedoch ein Massen-, Impuls- und Wärmeaustausch stattfinden kann [fft].



### 3. Gasphasenreaktionssystem für Ethylenglykol

Pyrolyseöle sind je nach Ausgangsmaterial und Pyrolysebedingungen heterogene Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung. Hauptbestandteile biomassestämmiger Pyrolyseöle sind in der Regel Phenole (20 - 30 %), Wasser (15 - 30 %), Pyrolyselignin<sup>1</sup> (20 - 25 %), Aldehyde oder Hydroxyaldehyde (5 - 20 %), organische Säuren (5 - 10 %) und Ketone oder Hydroxyketone (0 - 10 %). Verdampft man Pyrolyseöl, verbleiben in der Praxis bis zu 50 Ma-% als fester Koks übrig. Der Abbrand dieser festen Anteile kann mit dem in Kapitel 4 entwickelten Modell beschrieben werden. Im Folgenden wird ein Modell für die Beschreibung von Pyrolyseöl dargestellt.

Will man für die Prozessoptimierung Rückschlüsse aus experimentellen Versuchsreihen ableiten, ist es unabdingbar, den Einfluss durch uneinheitliche Brennstoffzusammensetzungen auszuschließen. Aus diesem Grund wird für die Vergasungsexperimente an der Versuchsanlage REGA (*Research Entrained Flow Gasifier*) des KIT das heterogene Pyrolyseöl durch eine standardisierte Modells substanz ersetzt. Hierfür wurde am KIT aufgrund vergleichbarer physikalischer Eigenschaften wie Zertäubungsfähigkeit und Viskosität, übereinstimmendem C/H/O-Verhältnis und gefahrloser Handhabung Ethylenglykol<sup>2</sup> ausgewählt [SKW<sup>+</sup>07]. Um eine zusätzliche Mechanismusvalidierung und die Vergleichbarkeit mit den Vergasungsexperimenten

---

<sup>1</sup> Durch die Pyrolyse wird der Ligninanteil der Biomasse in kleinere Bestandteile zerlegt. Als Pyrolyselignin werden Bestandteile bezeichnet, deren Struktur sich von Lignin im Wesentlichen nur durch die Molekülgröße unterscheidet.

<sup>2</sup> Ethylenglykol (Trivialname Glykol) ist der einfachste zweiwertige Alkohol mit der chemischen Bezeichnung Ethan-1,2-diol und der Halbstrukturformel: HO – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – OH.

der REGA zu ermöglichen, dient Ethylenglykol in der vorliegenden Arbeit ebenfalls als Modellsubstanz für die Mechanismusedwicklung der Pyrolyseölvergasung.

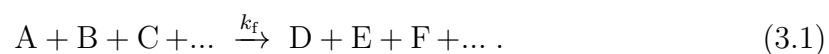
Ethylenglykol wird in dieser Anwendung zerstäubt. Im Modell wird daher Ethylenglykol als ein Spray aus kleinen Tröpfchen behandelt, dass mit den in Kapitel 2.5 beschriebenen Methoden abgebildet werden kann. Nach der Verdampfung der einzelnen Tröpfchen zu gasförmigem Ethylenglykol finden Pyrolyse- und Gasphasenreaktionen mit Sauerstoff und sich bildenden Radikalen statt. Die detaillierte Beschreibung dieser Gasphasenreaktionen von Ethylenglykol und dessen Reaktionsprodukten erfolgte in der vorliegenden Arbeit mittels Elementarreaktionen, die in einem Reaktionsmechanismus zusammengefasst werden. Dieses Kapitel beschreibt die hierfür relevanten Grundlagen der Reaktionskinetik (3.1), der Mechanismusedwicklung (3.2) und -validierung (3.3) sowie Verfahren zur Anwendung detaillierter Reaktionsmechanismen in turbulenten Strömungen (3.5). Die Grundstruktur des entwickelten Mechanismus für Ethylenglykol, der mit entsprechenden Geschwindigkeitsparametern der einzelnen Elementarreaktionen in Anhang B vollständig aufgelistet ist, wird in Kapitel 3.4 diskutiert.

## 3.1 Reaktionskinetik

Laufen chemische Reaktionen gegenüber den anderen Prozessen des betrachteten Systems (z.B. Diffusion, Wärmeleitung und Strömung) sehr schnell ab, kann angenommen werden, dass sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat, bevor der Stoff- oder Wärmetransport stattfindet. In diesem Fall kann das Reaktionssystem allein durch die Thermodynamik bestimmt werden. In realen Anwendungsfällen laufen jedoch häufig chemische Reaktionen und Transportprozesse in Zeitskalen gleicher Größenordnung ab [WMD06]. Es sind daher Informationen nötig, mit denen sich der zeitliche Verlauf der Gaszusammensetzung exakt charakterisieren lässt. In diesem Abschnitt werden Grundlagen dieser Zeitgesetze und deren Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -druck beschrieben.

### 3.1.1 Zeitgesetze

Die allgemeine Schreibweise für eine chemische Reaktion, die mit der Reaktionsgeschwindigkeit<sup>3</sup>  $k_f$  abläuft, lautet:




---

<sup>3</sup> Mit Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Fall die Geschwindigkeit bezeichnet, mit der Spezies gebildet oder verbraucht werden.

Betrachtet man die zeitliche Konzentrationsänderung einer Spezies (z.B. A) aus Reaktion 3.1, ergibt sich für deren zeitliche Änderung folgende Beziehung:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (3.2)$$

Die Exponenten a, b, c, ... werden als Reaktionsordnungen bezeichnet. Die Summe aller Reaktionsordnungen ist die Gesamt-Reaktionsordnung der Reaktion [Hom75].

Chemische Reaktionen werden unter anderem in zusammengesetzte, so genannte globale Reaktionen und Elementarreaktionen unterteilt. Im Gegensatz zu Globalreaktionen laufen Elementarreaktionen auf molekularer Ebene exakt so ab, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt [WMD06]. Globale Reaktionen, die bspw. durch Zusammensetzen mehrerer Elementarreaktionen gebildet werden, haben meist recht komplizierte Zeitgesetze der Form 3.2. Die einzelnen Reaktionsordnungen sind für Globalreaktionen im Allgemeinen nicht ganzzahlig und können im Fall einer Inhibierung auch negativ werden. Zudem hängen sie stark von der Zeit und den Versuchsbedingungen ab, was eine Extrapolation auf Bereiche, in denen keine Messungen vorliegen, unzuverlässig macht.

Ist man also an einer allgemeingültigen Beschreibung der chemischen Prozesse für einen großen Parameterbereich eines Systems interessiert, sind elementarkinetische Ansätze zu bevorzugen, da die Reaktionsordnungen von Elementarreaktionen nicht von Zeit und Versuchsbedingungen abhängen. Vielmehr sind sie für alle Anwendungen gleich und lassen sich über die Molekularität einer Reaktion leicht ermitteln. In dieser Arbeit wurde daher für die Gasphasenreaktionen im Vergaser ein Reaktionsmechanismus aus Elementarreaktionen entwickelt. Nachteil dieser detaillierten Betrachtung ist jedoch ihr hoher numerischer Rechenaufwand, der daraus resultiert, dass für jede Spezies eine Spezieserhaltungsgleichung gelöst und für jede Reaktion ein chemischer Quellterm berechnet werden muss. Ansätze zur Lösung dieses Problems, werden in Kapitel 3.5 gegeben, in dem Methoden zur Verringerung des Rechenaufwandes diskutiert werden.

### 3.1.2 Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

Die Geschwindigkeitskoeffizienten chemischer Reaktionen weisen eine extrem starke, nicht-lineare Abhängigkeit von der Temperatur auf, die nach Arrhenius [Arr89] auf eine einfache Weise beschrieben werden kann:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3.3)$$

In vielen Fällen sind auch die präexponentiellen Faktoren  $A$  (im Vergleich zur exponentiellen Abhängigkeit jedoch geringfügig) temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit wird wie folgt berücksichtigt [WMD06]:

$$k = A' T^b \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right). \quad (3.4)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  bzw.  $E'_a$  kann als eine Energieschwelle verstanden werden, die bei der Reaktion überwunden werden muss. Maximal entspricht sie den beteiligten Bindungsenergien, kann aber auch deutlich geringer sein, wenn simultan zur Bindungsbrechung auch neue Bindungen gebildet werden. Die präexponentiellen Faktoren haben je nach Molekularität der Reaktion unterschiedliche physikalische Bedeutungen.

In unimolekularen Reaktionen, also bei der Beschreibung des Zerfalls oder der Umlagerung eines Moleküls, entspricht der Kehrwert von  $A$  einer mittleren Lebensdauer eines reaktiven Moleküls. Bei Dissoziationsreaktionen wird diese bestimmt durch die Frequenz, mit der die an der Bindung beteiligten Atome schwingen.

Bei Reaktionen zweier Reaktanden (bimolekulare Reaktionen) entspricht der präexponentielle Faktor  $A$  einer Stoßzahl. Diese gibt an, wie oft zwei Moleküle pro Zeiteinheit zusammenstoßen.

Bei trimolekularen Reaktionen muss während des bimolekularen Stoßes ein dritter Reaktionspartner den Stoßkomplex treffen, der die freiwerdende Energie aufnimmt. Bei dieser Art von Reaktionen wäre ohne diesen dritten Stoßpartner die vorhandene Energie so groß, dass gebildete Moleküle sofort wieder zerfallen [WMD06].

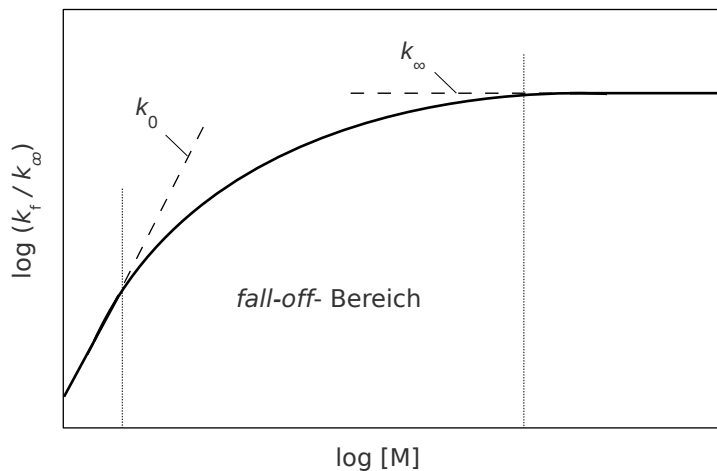
### 3.1.3 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

Die Geschwindigkeitskoeffizienten mancher Reaktionen der Form:



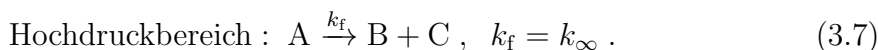
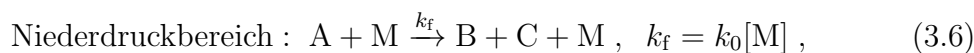
lassen sich mit dem Arrheniusansatz nicht exakt beschreiben. Es handelt sich um Reaktionen, die von der Konzentration eines Stoßpartners  $M$  abhängen. Dieser überträgt die zum Bindungsbruch erforderliche Energie auf das dissoziierende Molekül oder nimmt die freiwerdende Energie auf. In Abbildung 3.1 ist ein typischer Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit einer solchen Reaktion in Abhängigkeit der Konzentration des Stoßpartners  $M$  dargestellt. Bei niedrigem Druck ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Stoßpartners ( $k_f \sim [A][M]$ ). Bei hohem Druck dagegen, wenn die Konzentration des Stoßpartners sehr hoch ist, finden sehr viele Stöße statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann unabhängig von

der Konzentration des Stoßpartners ( $k_f \sim [A]$ ). Die Änderungen bzw. der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten im Übergangsbereich (*fall-off*-Bereich) zwischen Hoch- und Niederdruckbereich werden durch die Eigenschaften der reagierenden Verbindung bestimmt. So ist der Übergangsbereich für kleine Teilchen zu höheren Drücken verschoben und für vielatomige Teilchen breiter. Für die oben beschriebenen Grenz-



**Abbildung 3.1:** Charakteristische Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_f$  einer Zerfallsreaktion von der Konzentration eines Stoßpartners  $M$ ; (Niederdruckbereich:  $k_f \sim k_0[M]$ , *fall-off*-Bereich:  $k_f = f(T, [M])$  und Hochdruckbereich:  $k_f = k_\infty \neq f(M)$ ).

bereiche des Niederdrucks und des Hochdrucks können die Reaktionsgeschwindigkeiten dann wie folgt angegeben werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_0$  und  $k_\infty$  werden in Arrheniusform (Gleichung 3.4) angegeben.

Durch Stöße mit verschiedenartigen Molekülen wird unterschiedlich viel Energie für die Bindungsspaltung bereitgestellt bzw. entzogen. Die Wirksamkeit eines Moleküls als Stoßpartner wird durch die Angabe einer spezifischen Stoßeffectivität  $\eta_{M,i}$  berücksichtigt. Die Gesamtkonzentration des Stoßpartners ( $[M]$ ) berechnet sich dann

aus der Summe dieser Stoßeffektivitäten multipliziert mit den jeweiligen Konzentrationen:

$$[M] = \sum_{i=1}^{N_s} \eta_{M,i} [M_i]. \quad (3.8)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten für den *fall-off*-Bereich können mit einem von Troe entwickelten Formalismus [GLT83] berechnet werden. Dieser stellt eine Erweiterung des *Lindemann-Hinshelwood*-Ansatzes dar und wird folgendermaßen berechnet:

$$k_f = \frac{k_0[M] k_\infty}{k_0[M] + k_\infty} F. \quad (3.9)$$

Durch diese Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten für die Grenzbereiche ( $k_\infty$  und  $k_0$ ) wird die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit durch die langsamere der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt. Das Ergebnis wird mit einem so genannten Verbreiterungsfaktor  $F$  multipliziert, der die Form des Übergangsbereiches angibt. Im *Lindemann-Hinshelwood*-Ansatz wird  $F$  gleich eins gesetzt. In der Formulierung von Troe erfolgt die Bestimmung über:

$$\log F = F_{\text{cent}} \left( 1 + \left[ \frac{\log Pt + c}{n - d(\log Pt + c)} \right]^2 \right)^{-1}. \quad (3.10)$$

Darin sind  $Pt = k_0[M]/k_\infty$ ,  $c = -0,4 - 0,67 \log F_{\text{cent}}$ ,  $n = -0,75 - 1,27 \log F_{\text{cent}}$  und  $d = 0,14$ .  $F_{\text{cent}}$  kann über folgende Gleichung ermittelt werden:

$$F_{\text{cent}} = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right). \quad (3.11)$$

Zur Berechnung druckabhängiger Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der Literatur neben den Arrheniusparametern für die Grenzbereiche ( $A_0, n_0, E_{a,0}, A_\infty, n_\infty, E_{a,\infty}$ ) die vier Parameter  $a, T^{***}, T^*$  und  $T^{**}$  zur Bestimmung von  $F_{\text{cent}}$  angegeben.

### 3.1.4 Thermodynamische Größen

In detaillierten Reaktionsmechanismen aus Elementarreaktionen werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen meist nicht explizit angegeben sondern über thermodynamische Größen und die Koeffizienten der jeweiligen Hinreaktion bestimmt. Diese molaren thermodynamischen Größen ( $C_{p,i}^0$  (Wärmekapazitäten),  $H_i^0$  (Standardbildungsenthalpien) und  $S_i^0$  (Standardbildungsentropien)) lassen sich für ideale Gase als Funktionen der Temperatur darstellen. Neben der Bestimmung



von Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen werden diese Werte bei der Berechnung der Energieerhaltungsgleichung benötigt.

Für die einzelnen Stoffe sind experimentelle Werte der thermodynamischen Größen in verschiedenen Tabellenwerken (z.B. [SP71], [KRM87] oder [Bur84]) dokumentiert. Die tabellierten Größen stammen teilweise aus kalorimetrischen Messungen; der weitaus größte Teil ist jedoch aus spektroskopischen Daten und theoretischen Rechnungen abgeleitet, die für eine bessere Genauigkeit sorgen können [WMD06]. Zur effizienten numerischen Berechnung der thermodynamischen Größen werden diese durch Polynomansätze (in Abhängigkeit der Temperatur) angenähert. In dieser Arbeit wird ein Thermodynamik-Datensatz<sup>4</sup> verwendet, der sich aus Daten von [SP71], [KRM87] und [Bur84] zusammensetzt.

Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion ( $K_{C,j}$ ), die zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Rückreaktion ( $k_{b,j}$ ) dient, kann mit folgender Gleichung über thermodynamische Größen und die zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion ( $k_{f,j}$ ) berechnet werden:

$$K_{C,j}(T) = \frac{k_{f,j}}{k_{b,j}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,j}^0}{RT}\right) \left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_S} (\nu_{i,j}^P - \nu_{i,j}^E)}. \quad (3.12)$$

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

## 3.2 Mechanismusentwicklung

Ein detaillierter Reaktionsmechanismus dient der vollständigen Beschreibung des untersuchten Systems, wenn alle möglichen Reaktionspfade für die beteiligten Spezies und Zwischenprodukte in Elementarreaktionen angegeben sind. Als Basismechanismus für die Entwicklung eines solchen Reaktionsschemas für Ethylenglykol diente ein von Heghes entwickelter C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub> - Mechanismus [Heg06], bestehend aus 61 Spezies und 778 Elementarreaktionen. Dieser wurde um Reaktionen des Ethylenglykolabbaus ergänzt. Schwierigkeiten bei der Mechanismusentwicklung ergaben sich daraus, dass Ethylenglykol gewöhnlich nicht unter oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen eingesetzt wird und daher unter diesen Bedingungen bisher kaum charakterisiert wurde. In Ermangelung kinetischer Untersuchungen zu einzelnen Ele-

<sup>4</sup> Der Thermodynamik-Datensatz kann auf Anfrage über [Simon.Hafner@gmx.de](mailto:Simon.Hafner@gmx.de) zur Verfügung gestellt werden.

mentarreaktionen mit Ethylenglykol und dessen Zwischenprodukten mussten daher die Geschwindigkeitsparameter einzelner Elementarreaktionen durch geeignete Methoden abgeschätzt werden. Im Folgenden wird beschrieben, wie sich Geschwindigkeitsparameter experimentell bestimmen, quantenmechanisch berechnen oder durch geeignete Methoden abschätzen lassen.

### 3.2.1 Experimentelle Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten

Methoden zur experimentellen Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten unterscheiden sich in der Art des verwendeten Reaktors, der Herstellungsweise der reaktiven Spezies und der Methode zur Konzentrationsmessung.

Gängige Reaktortypen sind statische Reaktoren<sup>5</sup> und Strömungsreaktoren<sup>6</sup>. Unabhängig von der Wahl des Reaktors müssen für die Untersuchung der meisten Elementarreaktionen reaktive Teilchen hergestellt werden. Dies sind entweder Atome (z.B. H, O, N, ...) oder Radikale (z.B. OH, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, HO<sub>2</sub>, ...), die durch Dissoziationsreaktionen erzeugt werden. Die nötige Dissoziationsenergie kann durch Mikrowellenstrahlung, Blitzlicht- bzw. Laserphotolyse oder thermisch durch hohe Temperaturen bereitgestellt werden. Eine hohe Inertgasverdünnung verhindert dabei die Reaktion der reaktiven Teilchen untereinander. Weit verbreitet ist die Erzeugung reaktiver Spezies mittels hoher Temperaturen in Stoßwellenreaktoren, in denen das homogene Gemisch durch eine Druckwelle aufgeheizt wird. Konzentrationsmessungen erfolgen mittels Massenspektrometrie, Elektronenspinresonanz, optischer Spektroskopie oder Gaschromatographie [WMD06].

### 3.2.2 Berechnung von Geschwindigkeitskoeffizienten

Bisher liegen für einige Reaktionen (z.B. Reaktionen mit Ethylenglykol) keine experimentellen Untersuchungen zu Geschwindigkeitskoeffizienten vor. Zudem sind experimentelle Daten häufig auf Bedingungen beschränkt, die nicht mit denen der untersuchten Anwendung übereinstimmen. Es werden daher vermehrt Berechnungsmethoden für Geschwindigkeitskoeffizienten eingesetzt. Jedoch haben diese erst in den letzten Jahren eine Genauigkeit erreicht, die sich fast nicht mehr von der experimenteller Methoden unterscheidet.

---

<sup>5</sup> Thermostatisiertes Gefäß, das einmal mit Reaktanden beschickt wird und in dem der zeitliche Verlauf von Konzentrationen gemessen wird.

<sup>6</sup> Der zeitliche Konzentrationsverlauf wird durch eine stationäre Strömung in einen örtlichen Verlauf umgewandelt.

Die wichtigsten Berechnungsmethoden wie die RRKM- (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) [RH72] und QRRK- (Quantum Rice-Ramsperger-Kassel) [DB00] Methoden beruhen auf der Theorie des Übergangszustandes bzw. des aktivierten Komplexes (*Transition State Theory*, TST). Grundgedanke der TST ist, dass sich Teilchen bei einer Reaktion zunächst annähern und dann berühren. Es kommt dabei zur Deformierung der Teilchen, die dann einen so genannten aktivierten Komplex bilden. Wird ein energetischer Übergangszustand<sup>7</sup> überschritten kommt es zur Bildung der Produkte. Die Geschwindigkeitskoeffizienten lassen sich dann aus den molaren Zustandssummen berechnen.

Die für diese Berechnungsmethoden benötigten molekülspezifischen Parameter (z.B. Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten), und die Eigenschaften der Übergangszustände werden mittels quantenchemischen Rechnungen bestimmt.

Nachteile dieser Berechnungsmethoden ergeben sich jedoch aus ihrem meist sehr hohen Rechenaufwand.

### 3.2.3 Abschätzung von Geschwindigkeitskoeffizienten

Die in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Berechnungsmethoden waren in dieser Arbeit auf Grund ihres hohen Rechenaufwandes für die große Anzahl der Reaktionen mit unbekanntem Geschwindigkeitskoeffizienten nicht praktikabel. Daher mussten einige Kinetikdaten abgeschätzt werden. Ein Überblick der dazu gängigen Methoden ist in [SG02] gegeben.

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit angewandten Abschätzungsmethoden kurz dargestellt. Diese dienen jedoch lediglich der Abschätzung von Geschwindigkeitskoeffizienten, für die weder experimentelle noch berechnete Daten vorlagen. In Anhang B sind Reaktionen, für die eine Abschätzung der Kinetikdaten erfolgte entsprechend gekennzeichnet.

Bereits in den 1930er Jahren entwickelten Bell [Bel36] sowie Evans und Polanyi [EP38] die heute als *Bell-Evans-Polanyi-Prinzip* bekannte Methode zur Abschätzung der Aktivierungsenergien einer Reaktion. Hierin wird eine energetische Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie und der Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion aufgestellt:

$$E_{a,1} = E_{a,0} + \alpha \Delta H_R^0 . \quad (3.13)$$

---

<sup>7</sup> Während des Stoßes erhöht sich die potentielle Energie der reagierenden Teilchen bis zu einem Maximum und fällt danach, wenn die Atome ausgetauscht wurden und sich die Reaktionsprodukte voneinander entfernen, wieder auf einen für die Produkte charakteristischen Wert ab. Dabei wird der Zustand mit der höchsten potentiellen Energie als Übergangszustand bezeichnet.

$E_{a,0}$  ist darin die Aktivierungsenergie der analogen Reaktion,  $\alpha$  ein Vorfaktor zwischen Null und Eins und  $\Delta H_R^0$  der Unterschied zwischen den Standardreaktionsenthalpien der beiden Reaktionen. Diese können über die in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen thermodynamischen Datensätze berechnet werden.

Das *Bell-Evans-Polanyi*-Prinzip besagt, dass innerhalb einer Reihe ähnlicher Reaktionen eine lineare Beziehung zwischen den obigen Reaktionskonstanten gegeben ist [Bel36]. Ein energetisch günstigeres Produkt bewirkt dabei eine niedrigere Aktivierungsenergie und somit eine schneller ablaufende Reaktion.

Die Bestimmung der präexponentiellen Faktoren erfolgte in dieser Arbeit über eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung. Beispielhaft sei hier die Abspaltung einer OH-Gruppe von Ethylenglykol genannt. In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit einer Abspaltung bei Ethylenglykol auf Grund der zusätzlichen OH-Gruppe doppelt so hoch wie bei einer analogen Ethanolreaktion, der präexponentielle Faktor wird demnach verdoppelt.

### 3.3 Validierung von Reaktionsmechnismen

Um Reaktionsmechanismen zu validieren werden simulierte Ergebnisse mit experimentellen Daten aus Messungen bei einfachen Strömungsverhältnissen verglichen. Üblicherweise werden hierfür Zündverzugszeiten, Konzentrationsprofile und Flammgeschwindigkeiten herangezogen. Dieser Abschnitt behandelt Grundlagen zur experimentellen und numerischen Bestimmung der jeweiligen Größen.

#### 3.3.1 Zündverzugszeiten

Die Zündverzugszeit  $\tau$  ist die Zeit, die bis zum Einsetzen der Zündung eines brennbaren Gemisches verstreicht. Sie hängt vom Druck, der Temperatur und der Zusammensetzung des Gemisches ab.

Für hohe Temperaturen werden Zündverzugszeiten von homogenen, gasförmigen Kohlenwasserstoff/Oxidationsmittel-Gemischen in Stoßwellenrohren<sup>8</sup> gemessen, für niedrige Temperaturen in Verdichtungsmaschinen<sup>9</sup>. Der Beginn der Zündung wird

---

<sup>8</sup> Stoßwellenrohre sind durch eine Membran in einen Hoch- und einen Niederdruckbereich geteilt. Steigt der Druck im Hochdruckbereich über den Berstdruck der Membran, erhöht sich sprunghaft die Temperatur und der Druck des Gemisches im Niederdruckbereich. Es entsteht ein homogener Zustand, der jedoch durch die Reflektion der Druckwelle zeitlich begrenzt ist. Dieser Zeitraum wird für die Bestimmung von Zündverzugszeiten oder Reaktionsgeschwindigkeiten genutzt [WMD06].

<sup>9</sup> Das zu untersuchende Testgas wird durch einen Kolben adiabatisch komprimiert. Startpunkt für die Messung ist das Ende der Kompressionsphase. Um den Einfluss von Vorreaktionen während

meist durch die maximale Änderung des Drucks, einer oder mehrerer Spezieskonzentrationen (z.B. OH, CH) oder der Temperatur charakterisiert.

Für die numerische Berechnung der zeitlichen Verläufe homogener gasförmiger Mischungen und der Zündverzugszeit kann das nulldimensionale, instationäre Programm HOMREA [Maa88, MW88] genutzt werden. In diesem werden die Erhaltungsgleichungen numerisch entweder mit einem modifizierten DASSL- [Pet82] oder modifizierten LIMEX-Gleichungslöser [DHZ85] gelöst.

### 3.3.2 Flammengeschwindigkeiten

Die laminare Flammgeschwindigkeit  $v_l$  ist die Geschwindigkeit, mit der sich ein brennbares Gas laminar und senkrecht gegen eine ebene ruhende Flammenfront ausbreitet. Sie ist eine charakteristische Größe des Brennstoff-Oxidationsmittel-Gemisches und hängt von dessen Zusammensetzung, Druck und Temperatur ab.

Laminare Flammgeschwindigkeiten flacher Vormischflammen werden messtechnisch durch verschiedene Verfahren, die in [AB72] beschrieben werden, erfasst.

Numerisch lassen sich Flammgeschwindigkeiten u.a. mit dem Programmpaket MIXFLA [War78] berechnen. Hierfür werden die Erhaltungsgleichungen für die Gesamtmasse, die Speziesmassen und die Enthalpie durch die entsprechenden Dichte-, Fluss- und Quellterme in der allgemeinen Form der Erhaltungsgleichungen bestimmt. Um Probleme bedingt durch steife<sup>10</sup> Systeme zu vermeiden, werden die instationären Erhaltungsgleichungen für die Speziesmassen und die Enthalpie mit einer impliziten Finite-Differenzen-Methode gelöst, die in [War78] beschrieben wird.

### 3.3.3 Konzentrationsprofile

Eine weitere Möglichkeit für die Mechanismusvalidierung bietet sich durch den Vergleich mit experimentell bestimmten zeit- oder temperaturabhängigen Konzentrationsprofilen für verschiedene Spezies. Um Transporteinflüsse zu minimieren, werden diese bei einfachen Strömungsbedingungen bestimmt. Zusätzlich zu den oben genannten experimentellen Methoden in Stoßwellenrohren, Verdichtungsmaschinen

---

des Verdichtungsvorgangs zu vermeiden, muss dieser im Vergleich zu den Reaktionen sehr schnell erfolgen [WMD06].

<sup>10</sup> Bei Verbrennungsprozessen laufen die einzelnen Elementarreaktionen mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten (Zeitskalen) ab. Dies erschwert die numerische Lösung des resultierenden Differenzialgleichungssystems. Die maximalen Unterschiede der beteiligten Zeitskalen werden durch die Steifheit eines Systems charakterisiert [WMD06].

und laminaren flachen Vormischflammen können Konzentrationsverläufe u.a. auch in Rührkesseln<sup>11</sup> experimentell erfasst werden.

Numerisch berechnen lassen sich die Konzentrationsverläufe dann je nach Art des Vergleichsexperiments entweder mit HOMREA oder mit MIXFLA.

### 3.4 Grundstruktur des entwickelten Reaktionsmechanismus

Die Beschreibung der Gasphasenreaktionen von Ethylenglykol als Modellsubstanz für Pyrolyseöl basiert auf einem von Heghes [Heg06] entwickelten, detaillierten C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Reaktionsmechanismus. Wesentliche Bestandteile darin sind das Knallgassystem (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), das CO/CO<sub>2</sub>-System und der Zerfall von Kohlenwasserstoffen (bis C<sub>4</sub>).

Die Geschwindigkeit einer Verbrennung wird wesentlich durch einige Reaktionen des Knallgassystems mit stark verzweigenden<sup>12</sup> oder kettenabbrechenden<sup>13</sup> Eigenschaften bestimmt. Das H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-System ist mit acht beteiligten Spezies (Sauerstoff (O<sub>2</sub>), Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Wasser (H<sub>2</sub>O), Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Radikale: Sauerstoffatome (O), Wasserstoffatome (H), Hydroxyl-(OH) und Hydroperoxyradikale (HO<sub>2</sub>)) relativ klein, weist jedoch aufgrund unterschiedlicher Druck- und Temperaturabhängigkeiten konkurrierender Reaktionen komplizierte Charakteristika auf [Hoy00].

Das CO/CO<sub>2</sub>-System beinhaltet sieben Spezies (Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Kohlenstoffmonoxid (CO) sowie O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, OH, O, H) und beschreibt die Verbrennung von CO zu CO<sub>2</sub>. Die enthaltenen Reaktionen sind stark exotherm und damit für einen Großteil der Wärmeentwicklung im betrachteten System verantwortlich. Sowohl das CO/CO<sub>2</sub>- wie auch das Knallgassystem haben einen großen Einfluss auf die wesentlichen Eigenschaften des gesamten Verbrennungsprozesses. Es gelten daher hohe Anforderungen an ihre Validität. Die enthaltenen Reaktionen sind jedoch auf Grund ihrer einfachen experimentellen Zugänglichkeit und der guten Anwendbarkeit quantenmechanischer Rechenverfahren sehr gut untersucht. Beide Teilmechanismen aus dem verwendeten Basismechanismus wurden darüberhinaus in der Arbeit von

---

<sup>11</sup> Ein vorgemischtes Testgasgemisch wird schnell in einen thermostatisierten Behälter eingeleitet. Der Reaktionsfortschritt im geschlossenen Behälter wird durch Druck-, Konzentrations- und Temperaturmessungen verfolgt. Durch Rühren werden Gradienten der Zustandsgrößen des Gases minimiert, so dass das Gemisch als homogen angesehen werden kann.

<sup>12</sup> Ein reaktives Teilchen reagiert mit einem stabilen Molekül unter Bildung zweier neuer, reaktiver Teilchen. Die Reaktion  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  ist bspw. eine Verzweigungsreaktion.

<sup>13</sup> Kettenabbruchreaktionen sind solche, bei denen aus Radikalen stabile Moleküle gebildet werden. Ein solche Reaktion ist bspw.:  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ .

Heghes [Heg06] bezüglich experimentell bestimmter Flammgeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten validiert.

Initiiert wird die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen vor allem durch Abstraktionsreaktionen. Bei brennstoffreichen Gemischen, wie im Fall der Vergasung, treten zusätzlich vermehrt Pyrolysereaktionen (Zerfallsreaktionen ohne Sauerstoff) auf. Die entstehenden Radikale sorgen für den weiteren, schnellen Abbau der Edukt- und Zwischenspezies. Der Gesamtmechanismus wurde für die wichtigsten  $C_1 - C_4$  - Spezies in der Arbeit von Heghes [Heg06] bezüglich experimentell bestimmter Flammgeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten untersucht.

Auf diesen validierten  $C_1 - C_4$  - Mechanismus aufbauend wurde in dieser Arbeit ein Submechanismus für den Abbau von Ethylenglykol entwickelt. Hierfür musste der Grundmechanismus um sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe erweitert und die Submechanismen für Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) und Acetaldehyd ( $CH_3CHO$ ) überprüft und verbessert werden, da der  $C_1 - C_4$  - Grundmechanismus nicht für die Oxidation sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe ausgelegt ist.

Sofern vorhanden wurden für die Entwicklung des Reaktionsmechanismus für Ethylenglykol und dessen Zerfalls- und Oxidationsprodukte Kinetikdaten aus Experimenten oder quantenmechanischen Berechnungen herangezogen. Da Ethylenglykol jedoch bisher selten unter oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen eingesetzt wurde, war das Interesse an kinetischen Daten zu entsprechenden Elementarreaktionen bisher gering. Wegen mangelnder Datenlage zu den notwendigen Geschwindigkeitskoeffizienten mussten daher einige der Parameter über die in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Methoden abgeschätzt werden. Die bezüglich des Basismechanismus von Heghes geänderten oder hinzugefügten Reaktionen sind in Anhang B entsprechend gekennzeichnet. Ergebnisse der Mechanismusvalidierung und -analyse werden in Kapitel 6.1 besprochen.

## 3.5 Detaillierte Chemie in turbulenten Strömungen

Häufig sind Reaktionsmechanismen für Kohlenwasserstoffoxidationen bezüglich der Anzahl der enthaltenen Spezies und Reaktionsgleichungen sehr umfangreich. Für die Simulation räumlich homogener Systeme mit einfachen Strömungsbedingungen stellt dies kein Problem dar. Für reale Systeme mit komplexen Strömungsverhältnissen wäre der Rechenaufwand jedoch zu hoch, so dass man für die Beschreibung der chemischen Kinetik auf reduzierte Mechanismen zurückgreift oder mathematische Verfahren zur schnelleren Berechnung verwendet.

Durch die Analyse von Reaktionsmechanismen lassen sich geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsgleichungen (Sensitivitätsanalyse)<sup>14</sup> und wesentliche Reaktionspfade (Reaktionsflussanalyse)<sup>15</sup> charakterisieren. Sensitivitätsanalysen werden durchgeführt, indem die Geschwindigkeitsgesetze des Reaktionsmechanismus als System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen beschrieben werden. Die Sensitivitätskoeffizienten für die einzelnen Spezies lassen sich dann bestimmen, indem die partiellen Ableitungen der Spezieskonzentrationen nach den Geschwindigkeitsparametern gebildet werden (die Zeit wird hierbei als Konstante behandelt).

In Reaktionsflussanalysen wird der Einfluss jeder einzelnen Reaktion auf die Bildung (oder den Verbrauch) von chemischen Spezies ermittelt, indem z.B. bei homogenen, zeitabhängigen Prozessen über die ganze Reaktionszeit oder bei stationären Flammen über die ganze Verbrennungszone integriert wird.

Die mittels Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen gewonnenen Informationen lassen sich zur Vereinfachung bzw. Reduktion von Reaktionsmechanismen verwenden [WMD06]. Da die zu erreichende Reduktion durch diese Methoden zwar nennenswert, jedoch nicht ausreichend ist, werden mathematische Methoden zur weiteren Reduktion angewendet.

Wichtige Methoden zur mathematischen Reduktion von detaillierten Reaktionsmechanismen für CFD-Programme sind derzeit die ILDM- (Intrinsische Niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit) Methode [MP92a, MP92b] und die *Flamelet*-Theorie [Pet84]. Ferner wird häufig eine Kombination aus *Eddy Dissipation Concept* (EDC)-Modell [Mag81] und ISAT-Algorithmus (In-Situ Adaptive Tabulation) [Pop97] zur Beschleunigung des Lösungsverfahrens angewendet. Weitere Methoden werden bspw. in [TTP97] und [Kön08] vorgestellt und diskutiert.

Bei der ILDM-Methode und deren Weiterentwicklung der REDIM-Methode (Reaction Diffusion Manifolds) [BM07] wird eine wesentliche Eigenschaft der chemischen Dynamik genutzt, die sich nach Beginn der Reaktionen auf Unterräume immer niedrigerer Dimension beschränkt. Chemische Reaktionsmechanismen aus mehreren hundert Reaktionen können so mit üblicherweise zwei bis vier Reaktionsfortschrittsvariablen beschrieben werden. Es muss also nicht mehr für jede Spezies eine Transportgleichung gelöst werden, sondern nur noch für die Reaktionsfortschrittsvariablen, wodurch sich die Rechenzeit deutlich reduziert. Probleme ergeben sich jedoch noch in der praktischen Anwendung dieser Methoden bei der Erstellung der jeweiligen Tabellen, die einen möglichst großen Zustandsraum abbilden und an Strömungssimulationsprogramme gekoppelt werden können.

---

<sup>14</sup> Sensitivitätsanalysen können bspw. mit HOMREA und MIXFLA durchgeführt werden.

<sup>15</sup> HOMREA bietet die Option, Reaktionsflussanalysen durchzuführen.



Die *Flamelet*-Theorie beruht auf der Annahme, dass nicht-vorgemischte turbulente Flammen aus kleinen laminaren Flammenfronten zusammengesetzt sind. Hauptvorteil dieser Theorie ist, dass sich detaillierte Reaktionsmechanismen verwenden lassen. Nachteilig zu bewerten ist, dass das *Flamelet*-Modell nur in Bereichen Gültigkeit besitzt, in denen die chemischen Zeit- und Längenskalen wesentlich kleiner sind als die der Turbulenz.

In dieser Arbeit wird für die Kopplung von detaillierter Reaktionskinetik und Turbulenzeffekten das *Eddy Dissipation Concept* (EDC)-Modell [Mag81] verwendet. Dem EDC-Modell liegt die Annahme zugrunde, dass ein Teil des Fluids in einer Zelle (die so genannten feinen Skalen) gut gemischt und hauptverantwortlich für die chemische Reaktion ist. In ANSYS FLUENT werden diese feinen Skalen jeweils als ideale Rührkessel betrachtet, deren Anfangsbedingungen durch die jeweils aktuellen Spezieskonzentrationen und die Temperatur in der Zelle gegeben sind [fft].

Zur Verringerung der Rechenzeit wird der Reaktionsfortschritt einzelner Reaktionen für die in Abhängigkeit von Turbulenzkennzahlen berechneten Längen- und Zeitskalen numerisch mit Hilfe des ISAT-Algorithmus (In-Situ Adaptive Tabulation) [Pop97] gelöst. Das ISAT-Verfahren beruht darauf, dass bei Verbrennungsprozessen nur ein relativ kleiner Bereich des thermochemischen Parameterbereichs wirklich durchlaufen wird [Pop97, Ger05]. Dieser Bereich ist abhängig von der jeweiligen Problemstellung, von Transportprozessen und den gewählten Randbedingungen. Daher wird die Tabelle während der Simulation (in-situ) erzeugt. Die Verwendung des ISAT-Ansatzes reduziert die Rechenzeit deutlich und ermöglicht, in Verbindung mit dem EDC Modell, auch die Berechnung von sehr langsamen Reaktionen in turbulenten Strömungen.



## 4. Heterogener Abbrand von Pyrolysekoks

Neben Pyrolyseöl ist Pyrolysekoks wesentlicher Bestandteil des als Brennstoff eingesetzten Slurries, welches im Reaktor mit Luft oder Sauerstoff zu Synthesegas umgesetzt wird. Pyrolysekoks sind feste, poröse Partikel mit Kohlenstoff als Hauptbestandteil. Je nach Ausgangsmaterial für die Pyrolyse sind zudem kleinere Mengen an Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor- oder Sauerstoffatomen und mineralische Substanzen wie Silicium, Calcium oder Kalium enthalten. Im Unterschied zu Pyrolyseöl, das nach dessen Verdampfung mittels Gasphasenreaktionsschemata beschrieben werden kann (vgl. Kapitel 3), finden für die Kokspartikelphase die wesentlichen Abbaureaktionen auf der Partikeloberfläche statt. Für die Kokspartikel muss daher ein Modellierungsansatz gewählt werden, in dem Geschwindigkeiten der heterogenen Abbaureaktionen Berücksichtigung findet. Hierfür werden die Kokspartikel mit dem in Kapitel 2.5 beschriebenen DPM-Modell als disperse Partikel behandelt. Diese können mit der Gasphase über einen Massen-, Energie- und/oder Impulsaustausch in Wechselwirkung treten. Entsprechende Quellterme aus der Partikelphase werden dann in dem zu lösenden System von Erhaltungsgleichungen (vgl. Kapitel 2.1) berücksichtigt. Ziel des in diesem Abschnitt erläuterten Modells für den heterogenen Abbrand von Pyrolysekoks ist also die Bestimmung von Quelltermen für Massen-, Energie-, Impuls- und Speziesmassenerhaltungsgleichungen in Abhängigkeit der gegebenen Prozessparameter.

Der Abbrand von Kokspartikeln wird in der Literatur (Grundlagenliteratur sind bspw. Arbeiten von Walker et al. [WRA59] Laurendeau [Lau78] und Smith et al. [SSFP94]) als komplexes Zusammenwirken von Gasphasenreaktionen, heterogenen Reaktionen mit Adsorptions- und Desorptionsprozessen sowie Stofftransporteinflüs-

sen beschrieben. In Kapitel 4.1 werden diejenigen Teilprozesse aufgezeigt, die maßgebend die Geschwindigkeit des Partikelabbaus und somit die Beträge der Quellterme beeinflussen.

Mathematische Modelle für die Beschreibung des Partikelabbrandes unterscheiden sich, je nach Art und Umfang der Berücksichtigung der einzelnen Teilprozesse in Komplexität und numerischem Rechenaufwand. Generell kann eine Einteilung in globale und intrinsische Modelle vorgenommen werden [SSFP94], deren Unterschiede in Kapitel 4.2 besprochen werden.

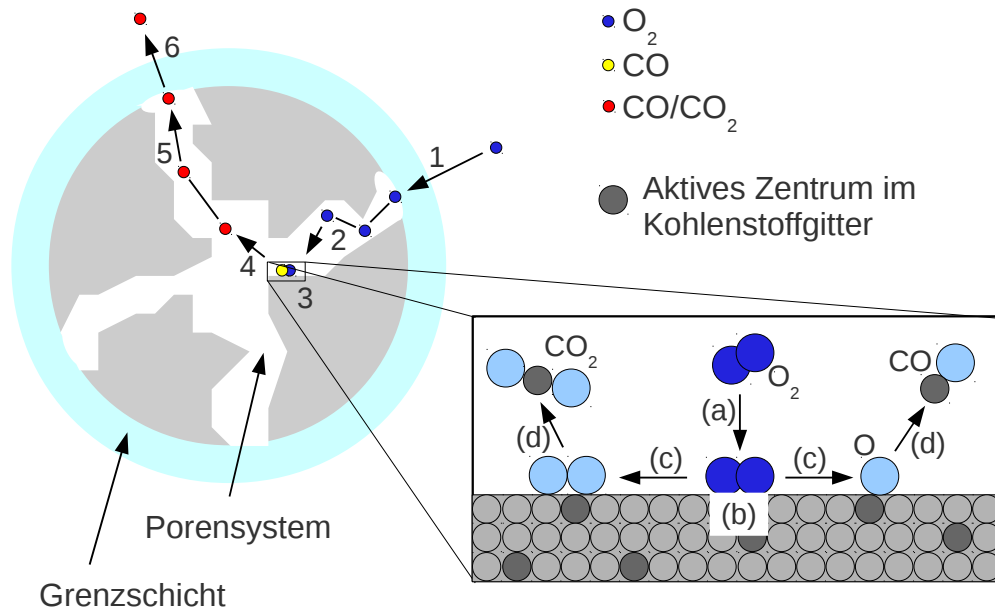
In den Kapiteln 4.3 - 4.6 werden die chemische Kinetik der Abbaureaktionen, die Porendiffusion, die Grenzschichtdiffusion, der Wärmetransport, Änderungen der Partikelstruktur und die Verdampfung von Flüssigkeiten aus dem Porensystem detailliert beschrieben, sowie entsprechende Modellvorstellungen und mathematische Lösungswege diskutiert.

## 4.1 Modellvorstellungen des Partikelabbrandes

Auch wenn für den Abbrand von Kokspartikeln eine Vielzahl von Mechanismen unterschiedlicher Komplexität publiziert sind, stimmen die Angaben zur Beschreibung der Teilprozesse des Partikelabbaus weitestgehend überein [Bea96, Rum00, Ma06, Hon00, Spe93]. Die einzelnen Teilprozesse werden in Abbildung 4.1 am Beispiel der heterogenen Kohlenstoffoxidation mit Sauerstoff an einem porösen Kokspartikel dargestellt. Der Partikelabbrand lässt sich demnach in folgende Prozessschritte unterteilen:

1. Transport von Wärme und Eduktgasspezies durch eine den Partikel umgebende Grenzschicht;
2. Transport von Wärme und Eduktgasspezies in das Porensystem auf die innere Partikeloberfläche;
3. Adsorption und Oberflächenreaktionen der Reaktanden mit folgenden Teilprozessen;
  - (a) Adsorption von Reaktanden auf freien Gitterstellen des Kokses;
  - (b) Dissoziation der Reaktanden zu freien Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen;
  - (c) Oberflächendiffusion zu aktiven Zentren mit der Ausbildung von gebundenen Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen;
  - (d) Desorption von CO und CO<sub>2</sub> (durch den Zusammenschluss von benachbarten freien oder gebundenen Sauerstoffatomen);

4. Homogene chemische Reaktionen von Gasphasenspezies in den Poren (z.B.  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ );
5. Transport von Reaktionswärme und Produktgasspezies aus dem Porensystem;
6. Transport von Reaktionswärme und Produktgasspezies durch die Grenzschicht.

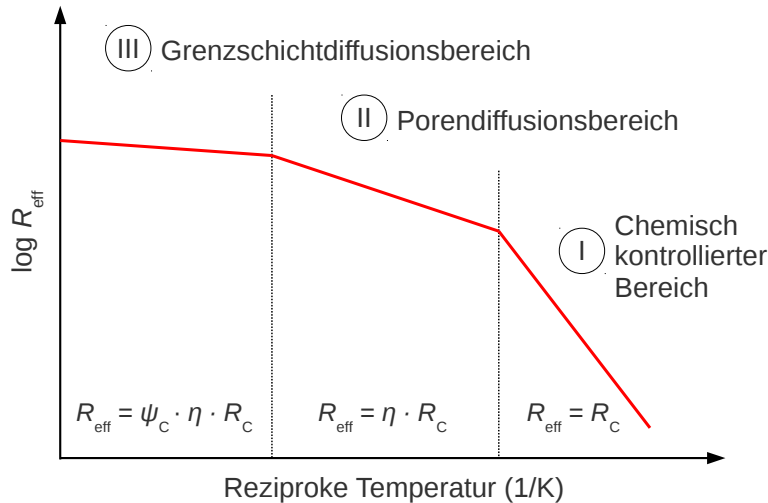


**Abbildung 4.1:** Teilprozesse des Partikelabbrandes, veranschaulicht am Beispiel der heterogenen Reaktion mit Sauerstoff. Abbildung adaptiert von [WMD06] und [WPJS00].

Je nach Partikeltemperatur und Partikeleigenschaften wie z.B. Poren- und Partikeldurchmesser haben die verschiedenen Teilprozesse einen unterschiedlich großen Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Abhängigkeiten werden im Folgenden näher beschrieben.

Der Abbrand von Kokspartikeln kann mit heterogen-katalytischen Verbrennungsprozessen verglichen werden. Wie bei der heterogenen Katalyse wird die Abbrandgeschwindigkeit für Kokspartikel durch den langsamsten der oben angeführten Teilprozesse bestimmt. Wicke [Wic54] unterteilte zur Veranschaulichung den Partikelabbrand in drei Abbrandzonen, die in dem heute sehr häufig verwendeten Drei-Zonen-Modell zusammengefasst werden können. Im Folgenden werden diese drei Zonen eingehender beschrieben und in den Abbildungen 4.2 und 4.3 veranschaulicht.

Abbildung 4.2 zeigt dabei die Temperaturabhängigkeit der effektiven Abbrandgeschwindigkeit bei konstantem Partikeldurchmesser und gleich bleibender Porenstruktur. In Abbildung 4.3 ist der Verlauf der Eduktgaskonzentrationen für das Drei-Zonen-Modell über den Radius einer porösen Kohlenstoffkugel dargestellt.

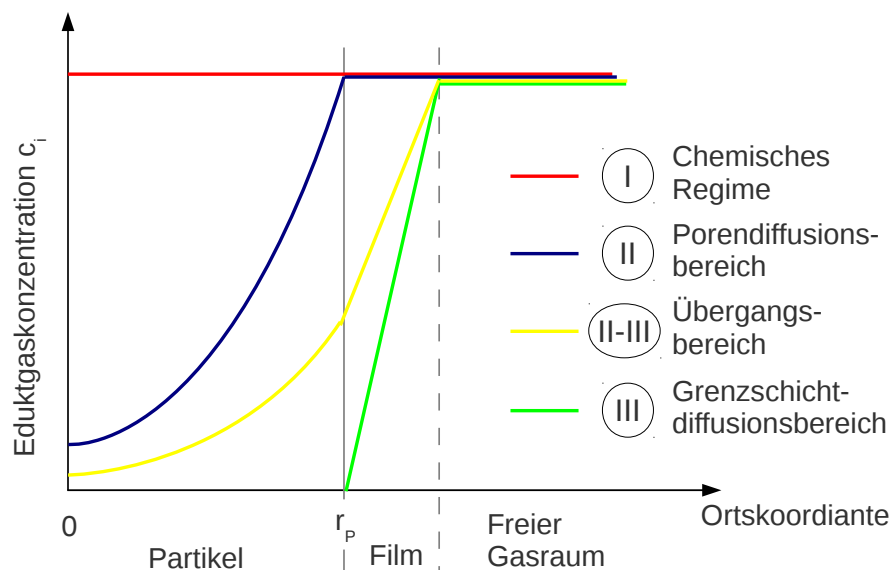


**Abbildung 4.2:** Temperaturabhängigkeit der effektiven Abbrandgeschwindigkeit ( $R_{\text{eff}}$ ) bei konstantem Partikeldurchmesser und gleich bleibender Porenstruktur.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Diffusionsgeschwindigkeit in der Grenzschicht und in den Poren des Partikels wesentlich schneller als die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion. Das Eduktgas diffundiert hinreichend schnell zur inneren Partikeloberfläche, so dass die Konzentration des Eduktgases im Porensystem näherungsweise der Konzentration der Eduktgase im umgebenden, freien Gasraum entspricht (vgl. Abbildung 4.3). Dieser Bereich, die Zone I, in dem die gesamte innere Oberfläche des Partikels für die heterogenen Reaktionen zur Verfügung steht, wird als chemisch kontrollierter Bereich oder chemisches Regime bezeichnet. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der, durch die Partikeleigenschaften bedingten, so genannten intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit  $R_c$ , welche die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion (Adsorption, chemische Reaktion, Desorption) ohne Diffusionseinflüsse beschreibt. Im chemischen Regime laufen die Reaktionen auf der gesamten inneren und äußeren Oberfläche ab. Dadurch reduziert sich hauptsächlich die Partikeldichte, der Partikeldurchmesser bleibt dagegen nahezu konstant.

Die Geschwindigkeit der meisten chemischen Reaktionen nimmt exponentiell mit der Temperatur zu, wohingegen die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase nur mit  $T^{1,55} - T^{1,65}$  steigt [GWJK86]. Sobald die Diffusionsgeschwindigkeit der Eduktgase lang-

samer wird als die entsprechenden Oberflächenreaktionen, bildet sich ein Konzentrationsgefälle innerhalb des Kokspartikels aus (siehe Abbildung 4.3). Dies hat zur Folge, dass durch den Mangel an Eduktgas im Partikelinneren nicht die gesamte innere Oberfläche für die Koksumsetzung genutzt wird. In diesem Fall spricht man vom so genannten Porendiffusionsbereich oder der Zone II. Um den Einfluss der verminderten Reaktionsfläche auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit mathematisch zu beschreiben, wird häufig ein Porennutzungsgrad  $\eta$  (Kapitel 4.4) eingesetzt. Dieser Korrekturfaktor entspricht dem Verhältnis von aktueller Reaktionsgeschwindigkeit zu maximal möglicher Reaktionsgeschwindigkeit (ohne Berücksichtigung der Porendiffusion).



**Abbildung 4.3:** Verlauf der Eduktgaskonzentrationen für das Drei-Zonen-Modell über den Radius einer porösen Kohlenstoffkugel [WPJS00].

Bei sehr hohen Temperaturen läuft die chemische Reaktion so schnell ab, dass das Eduktgas nicht mehr in die poröse Partikelstruktur eindringt, da ein Kontakt eines Eduktgasmoleküls mit der äußeren Partikeloberfläche sofort zur Reaktion führt. Unter diesen Bedingungen, bezeichnet als Grenzschichtdiffusionsbereich oder Zone III, ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit limitiert durch den Transport der Eduktgase durch die Grenzschicht zur Partikeloberfläche. Wie für die Porendiffusion kann auch hier ein zusätzlicher Effektivitätsfaktor  $\psi_C$  (Kapitel 4.5) eingeführt werden, der das Verhältnis von aktueller Reaktionsgeschwindigkeit zu maximal möglicher Reaktionsgeschwindigkeit (ohne Berücksichtigung der Grenzschichtdiffusion jedoch mit Berücksichtigung der Porendiffusion) ausdrückt. Da die Abbaureaktionen in diesem Fall weitestgehend auf der äußeren Partikeloberfläche ablaufen, reduziert sich der Partikeldurchmesser, während die Partikeldichte konstant bleibt.

Die Stofftransporthemmung und damit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist neben der Temperatur im Wesentlichen von der Partikelstruktur abhängig, also der Partikelgrößenverteilung, der Porengrößenverteilung und dem Grad der labyrinthartigen Verknüpfung der Poren, der Tortuosität. So sind Stofftransporteinflüsse auf die effektive Abbrandgeschwindigkeit mit steigendem Partikeldurchmesser und sinkendem Porendurchmesser schon bei niedrigeren Temperaturen festzustellen.

## 4.2 Mathematische Modelle zur Beschreibung des Partikelabbrandes

Generell werden globale und intrinsische Modelle zur Beschreibung des Partikelabbrandes unterschieden. In globalen Modellen wird meist die Abbrandgeschwindigkeit auf die äußere Partikeloberfläche bezogen. Diese wird mit einem Faktor multipliziert, der das Verhältnis von innerer zu äußerer Partikeloberfläche beschreibt. Dieser Ansatz wird verwendet, da die innere Oberfläche, die Porenstruktur und der exakte Ablauf der Porendiffusion im Allgemeinen unbekannt sind. Wegen ihrer einfachen mathematischen Beschreibung kommen in umfangreichen Verbrennungs- bzw. Vergasungssimulationen häufig globale Modelle zum Einsatz. Diese eignen sich jedoch nicht, um qualitative Aussagen zu machen, in wie weit sich Änderungen der Partikelparameter wie Durchmesser, Porendurchmesser, Tortuosität oder Porosität auf die Abbrandgeschwindigkeit auswirken. Im Folgenden werden daher lediglich intrinsische Modelle detaillierter besprochen, bei denen man makroskopische und mikroskopische Ansätze unterscheidet.

In makroskopischen Modellen werden Durchschnittswerte für Porosität, Porendurchmesser und intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit verwendet, die sich zeitlich mit dem Partikelabbrand nicht ändern. Mikroskopische Modelle berücksichtigen neben den Porenstrukturparametern auch deren zeitliche Entwicklung mit fortschreitendem Partikelabbrand. Zusätzliche Informationen zu den verschiedenen Modellansätzen und deren mathematische Beschreibung werden z.B. in [SSFP94] diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein semi-mikroskopisches Modell für den Partikelabbrand entwickelt. Darin werden so genannte Porenmodelle verwendet um den Einfluss einer sich mit dem Partikelabbrand ändernden Partikelstruktur auf die Abbrandgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Zudem ändern sich Porosität, Dichte und Durchmesser der Partikel, je nachdem welche Bedingungen für den Abbrand (Zone I-III) vorliegen. Zusammenfassend kann der Einfluss der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit, der Porendiffusion und der Grenzschichtdiffusion auf die effekti-



ve Reaktionsgeschwindigkeit durch ihre jeweiligen kinetischen Kenngrößen beschrieben werden:

$$R_{\text{eff}} = \psi_C \eta R_C . \quad (4.1)$$

Darin sind  $R_C$  die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit, beschrieben in Unterkapitel 4.3 und  $\eta$  bzw.  $\psi_C$  Effektivitätsfaktoren zur Charakterisierung der Einflüsse durch Poren- und Grenzschichtdiffusion. Methoden zu deren Berechnung werden in den Unterkapiteln 4.4 bzw. 4.5 diskutiert.

### 4.3 Chemische Kinetik

Bei der Vergasung von Kokspartikeln spielen lediglich vier heterogene Reaktionen eine wesentliche Rolle. Das sind die Reaktionen von Kohlenstoff mit Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Die Reaktionen mit Sauerstoff und Wasserstoff sind exotherm und erhöhen somit die Partikel- und Gasphasentemperatur. Die endothermen Reaktionen mit Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid entziehen dagegen dem Partikel und dessen Umgebung Wärme.

Unter Vergasungsbedingungen ist die Reaktion von Kokspartikeln mit Wasserstoff so langsam, dass sie nicht zur Reduktion der Partikelmasse beiträgt [Lau78]. Daher wird die Reaktion mit Wasserstoff bei der detaillierten Betrachtung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten nur unter dem Gesichtspunkt der Inhibierung der heterogenen Wassergasreaktion durch  $\text{H}_2$  diskutiert.

Reaktivitätsuntersuchungen an Kokspartikeln zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Abbrandes werden gewöhnlich mittels thermogravimetrischer Methoden durchgeführt. Hierfür wird während der Versuchsdauer ein Gasgemisch zugeführt und die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur gemessen. Dieser Massenverlust wird dann in Relation gesetzt zu den Eduktgaskonzentrationen des zugeführten Gasgemisches, der Reaktionstemperatur, dem Druck und ggf. der Partikeloberfläche.

Die aus solchen Messungen bestimmten intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten sind also globale Reaktionsgeschwindigkeiten für die nacheinander oder parallel ablaufenden Oberflächenreaktionen auf der Partikeloberfläche. Sie können in Abhängigkeit der Partikeloberfläche angegeben werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsgeschwindigkeiten sind jedoch auf die Partikelmasse bezogen, da dadurch für die Modellierung keine aufwendige Bestimmung der Partikeloberfläche nötig ist. Unter Reaktionsgeschwindigkeit des Koksabbrandes wird in der vorliegenden Arbeit

also der Massenverlust eines Kokspartikels pro Zeit und Partikelmasse verstanden. Die zeitliche Änderung der Partikelmasse lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$\frac{dm_C}{dt} = R_C m_C . \quad (4.2)$$

Für die Beschreibung der Abhängigkeit intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeiten  $R_C$  von Eduktgaskonzentrationen und Reaktionstemperatur werden die reaktionskinetischen Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Untersuchungen häufig in so genannten Potenzansätzen (*power laws*) angegeben:

$$R_C = k_{m,C} p_{\text{Eg}}^n . \quad (4.3)$$

Hierin ist  $p_{\text{Eg}}$  der Partialdruck der reagierenden Eduktgasspezies auf der Partikeloberfläche und  $n$  die für diese Reaktion spezifische Reaktionsordnung. Die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_{m,C}$  wird mit dem allgemeinen Arrheniusansatz aus Gleichung 3.3 berücksichtigt.

Will man den Einfluss von Adsorptions- und Desorptionsprozessen auf die Reaktionsgeschwindigkeit stärker berücksichtigen, wird zur Beschreibung der Abbrandgeschwindigkeit häufig der etwas komplexere, ursprünglich für die heterogene Katalyse entwickelte, Langmuir-Hinshelwood-Ansatz (vgl. z.B. [Kei99]) gewählt. Barrio et al. [BGR<sup>+</sup>01] stellten fest, dass sich mit Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen bessere Übereinstimmungen zwischen simulierten und experimentellen Reaktionsgeschwindigkeiten erzielen lassen. Die verschiedenen Modellierungsansätze werden in Abschnitt 4.3.1 bei der Diskussion intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeiten für komplexe Gasgemische nochmals eingehender behandelt.

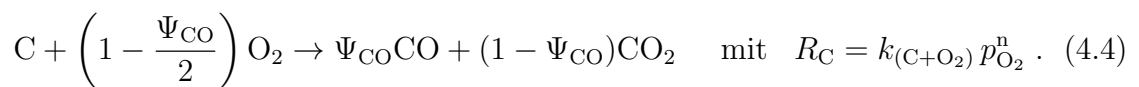
Wird die Oberflächenkonzentration bei entsprechender Temperatur und Partikelstruktur auch durch Diffusionsprozesse beeinflusst, kann die unbekannte Konzentration der Eduktspezies auf der Partikeloberfläche nicht mit der Eduktgaskonzentration der den Partikel umgebenden Gasphase gleichgesetzt werden. In diesem Fall wird eine effektive Reaktionsgeschwindigkeit verwendet, in der die Einflüsse durch Poren- und Grenzschichtdiffusion auf die Oberflächenkonzentration durch entsprechende Koeffizienten berücksichtigt werden (vgl. Gleichung 4.1). Die Herleitungen der Koeffizienten für Poren- und Grenzschichtdiffusion werden in den Abschnitten 4.4 bzw. 4.5 detailliert beschrieben.

### 4.3.1 Beschreibung der Reaktionskinetik in komplexen Gasgemischen

Der Koksabbrand in komplexen Gasgemischen aus  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  und  $CO$  wird gewöhnlich in den Bereich der Verbrennung des Kokes mit Sauerstoff und den Bereich der Vergasung mit Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf unterteilt. Die Verbrennung ist dabei deutlich schneller als die Vergasung und ist gewöhnlich bei Temperaturen um 750 K abgeschlossen, was bedeutet, dass entweder der Sauerstoffanteil im Gasgemisch oder der Kokspartikel vollständig verbraucht wurde. Ein nennenswerter Kokspartikelumsatz durch die Vergasungsreaktionen mit  $CO_2$  und  $H_2O$  ist erst ab Temperaturen um 1000 K zu verzeichnen. Die Reaktion mit Wasserdampf ist dabei um den Faktor 2-5 schneller als die Vergasung mit Kohlenstoffdioxid [Di 09].

Für Biomassekokse liegen bisher keine reaktionskinetischen Untersuchungen des Abbrandverhaltens in komplexen Gasgemischen aus  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  und  $CO$  vor. In der vorliegenden Arbeit werden daher aus Literaturangaben verfügbare Reaktionsgeschwindigkeiten für einzelne Gasmischungen verwendet und für deren Kopplung ein geeignetes Modell entwickelt. Im Folgenden werden Grundlagen zur Bestimmung heterogener Reaktionsgeschwindigkeiten von Biomassekoksen in verschiedenen Eduktgasmischungen hergeleitet.

Die Verbrennung mit Sauerstoff kann mit einer einfachen globalen Reaktion angegeben werden, deren Geschwindigkeit meist über einen Potenzansatz (Gleichung 4.3) beschrieben wird:

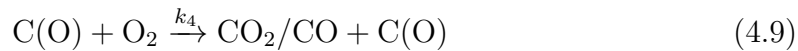


Bei der Oxidation von Kohlenstoff mit Sauerstoff entstehen  $CO$  und  $CO_2$ . Welcher Molanteil von  $CO$  im Produktgas entsteht, hängt stark von der Temperatur ab, und kann über folgende Beziehung angegeben werden [WPJS00]:

$$\Psi_{CO} = \frac{c_{CO}}{c_{CO_2} + c_{CO}} = \frac{2500 e^{-6262,6/T_p}}{1 + 2500 e^{-6262,6/T_p}} \cdot \quad (4.5)$$

Der Molanteil  $\Psi$  von  $CO$  im Produktgas ist also abhängig von der Partikeltemperatur.

In der Realität setzt sich die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion jedoch aus einer Reihe von Adsorptions- und Desorptionsprozessen zusammen [HC01, TE85], die wie folgt angegeben werden können:



Darin sind  $k_1 - k_5$  Reaktionsgeschwindigkeiten, die mit dem allgemeinen Arrheniusansatz nach Gleichung 3.3 angegeben werden. Die Reaktion 4.6 beschreibt die Chemisorption von Sauerstoff auf aktiven Zentren ( $C_f$ ) und Reaktion 4.7 die Bildung von CO durch Desorption. Dabei ist  $C(O)$  ein Kohlenstoff-Sauerstoffkomplex, der das aktive Zentrum belegt. Reaktion 4.8 gibt die Bildung von  $CO_2$  durch eine Oberflächenreaktion an, während Reaktion 4.9 die Wechselwirkungen von Oberflächenkomplexen mit Sauerstoff aus der Gasphase beschreibt. Da Reaktion 4.10 deutlich langsamer ist als die Reaktionen 4.6 bis 4.9, wird diese meist nicht berücksichtigt bzw. im Reaktionssystem für die Vergasung mit  $CO_2$  einbezogen.

Die Gleichungen des Reaktionssystems für die Verbrennung mit Sauerstoff können mit Langmuir-Hinshelwood Ansätzen beschrieben werden. Der einfachste dieser Ansätze berücksichtigt die Adsorptionsreaktion 4.6 und die Desorptionsreaktion 4.7:

$$R_C = \frac{k_1 k_2 p_{O_2}}{k_1 p_{O_2} + k_2} . \quad (4.11)$$

Die Abbrandgeschwindigkeit des Koks mit Sauerstoff wird jedoch in den meisten reaktionskinetischen Untersuchungen durch die in Gleichung 4.4 beschriebene Globalreaktion angegeben. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten reaktionskinetischen Parameter für die Verbrennung von Kokspartikeln sind der Arbeit von Janse et al. entnommen [JdPv98] und basieren ebenfalls auf einer Globalreaktion nach Gleichung 4.4. Janse et al. stellten für die Reaktionsgeschwindigkeit von

Kiefernholz-Koks aus einer so genannten Flash-Pyrolyse<sup>1</sup> folgenden Beziehung in Abhängigkeit der Temperatur, des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{O_2}$  (in Pa) und des Partikelumsatzes  $X$  auf:

$$R_{C,O_2} = 5,3 \cdot 10^5 e^{-125/RT} p_{O_2} (1 - X)^{0,49} . \quad (4.12)$$

Der Partikelumsatz  $X$  berechnet sich darin aus:

$$X = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_A} , \quad (4.13)$$

mit  $m_0$  als Masse des Partikels zu Beginn der Berechnung, der Masse  $m(t)$  nach einer bestimmten Reaktionszeit  $t$  und  $m_A$  als der nach dem Abbrand im Partikel verbleibenden Aschemasse.

Der Mechanismus für die Vergasung von Kokspartikeln setzt sich aus mehreren, sich überlagernden Oberflächenreaktionen mit  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  und  $CO$  zusammen. Hierbei wirken Reaktionen mit  $CO_2$  und  $H_2$  inhibierend auf die Vergasungsgeschwindigkeit mit  $H_2O$  ein. Die Reaktionen mit  $H_2O$  und  $CO$  reduzieren die Geschwindigkeit der Vergasung mit  $CO_2$ . Während für Kokse aus Steinkohle reaktionskinetische Untersuchungen in komplexen Gasgemischen vorliegen (z.B. [MvJ85]), sind für Biomassekokse bisher keine Reaktionsgeschwindigkeiten für Mischungen aus  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  und  $CO$  dokumentiert. In einigen Untersuchungsergebnissen wird jedoch der Einfluss von  $CO$  auf die Vergasung mit  $CO_2$  [OSAA03, BH01, BCG91] bzw. die Inhibierung der Vergasungsreaktion mit  $H_2O$  durch  $H_2$  diskutiert [NO85, BGR<sup>+</sup>01]. Zudem untersuchten Barrio [Bar02] und Groeneveld und van Swaaij [Gv80] Reaktionsgeschwindigkeiten von Biomassekoksen in  $CO_2/H_2O$ -Mischungen.

In der vorliegenden Arbeit werden für die Vergasung der Kokspartikel reaktionskinetische Messdaten verwendet, die von Barrio [Bar02] für Biomassekokse aus Birkenholz in den Gasmischungen  $H_2O/H_2$  und  $CO_2/CO$  bestimmt wurden. Darin werden Inhibierungseffekte durch  $H_2$  und  $CO$  berücksichtigt.

Barrio gibt den Reaktionsmechanismus für die Abbrandgeschwindigkeit in einem  $CO_2/CO$ -Gemisch wie folgt an:



<sup>1</sup> Eine Flash-Pyrolyse ist ein Mitteltemperaturprozess mit  $T \approx 500$  °C, bei dem das Ausgangsmaterial unter Sauerstoffausschluss sehr schnell erhitzt wird (Verweilzeiten im Sekundenbereich).



Die Abbrandgeschwindigkeit wird unter Annahme von Quasistationarität<sup>2</sup> für die Konzentration des Oberflächenkomplexes C(O) mit einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beschrieben:

$$R_{\text{C,CO}_2} = \frac{k_{1,f}^{\text{C}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{k_{1,f}^{\text{C}}}{k_3^{\text{C}}} \cdot p_{\text{CO}_2} + \frac{k_{1,b}^{\text{C}}}{k_3^{\text{C}}} \cdot p_{\text{CO}}} \cdot f(X) , \quad (4.16)$$

in dem folgende Funktion  $f(X)$  zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeitsänderung in Abhängigkeit des Partikelumsatzes [RSH01] verwendet wird:

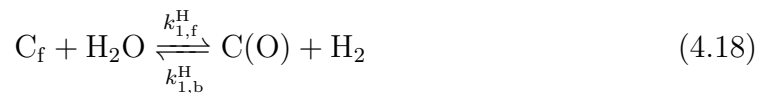
$$\begin{aligned} f(X) = & 1,2334 - 3,7472 \cdot X + 21,309 \cdot X^2 - 72,306 \cdot X^3 \\ & + 146,79 \cdot X^4 - 153,11 \cdot X^5 + 61,511 \cdot X^6 . \end{aligned} \quad (4.17)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Arrheniusparameter für Biomassekokse aus Birkenholz von Barrio [Bar02] sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Mischung	$A_{1f}$ ( $\text{s}^{-1}\text{bar}^{-1}$ )	$E_{a,1f}$ (kJ/mol)	$A_{1b}$ ( $\text{s}^{-1}\text{bar}^{-1}$ )	$E_{a,1b}$ (kJ/mol)	$A_3$ ( $\text{s}^{-1}\text{bar}^{-1}$ )	$E_{a,3}$ (kJ/mol)
$\text{CO}_2/\text{CO}^{(\text{C})}$	$1,3 \cdot 10^5$	165	$3,6 \cdot 10^{-1}$	20,8	$3,23 \cdot 10^7$	236
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2^{(\text{H})}$	$7,6 \cdot 10^7$	214	$2,1 \cdot 10^{12}$	284	$1,6 \cdot 10^{10}$	273

**Tabelle 4.1:** Arrheniusparameter für die Reaktionen von Biomassekoksen aus Birkenholz [Bar02].

Barrio [Bar02] fasst die heterogenen Reaktionen von Kokspartikeln in einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gemisch wie folgt in einem Reaktionsmechanismus zusammen:



<sup>2</sup> Wenn in einer Zwischtrittreaktion, wie durch die Reaktionen 4.14 und 4.15 angegeben, die Zwischenspezies durch eine langsame erste Reaktion (4.14) gebildet und durch eine schnelle zweite Reaktion (4.15) sofort wieder verbraucht wird, kann angenommen werden, dass die Verbrauchsgeschwindigkeit der Zwischenspezies deren Bildungsgeschwindigkeit entspricht. Die zeitliche Änderung der Produktspezies (in diesem Fall CO) hängt dann nur von der Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Reaktion ab.



Gleichung 4.16 entsprechend kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Koks in einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gemisch mit einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz angegeben werden [Bar02]:

$$R_{\text{C,H}_2\text{O}} = \frac{k_{1,f}^{\text{H}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{k_{1,f}^{\text{H}}}{k_3^{\text{H}}} p_{\text{H}_2\text{O}} + f(p_{\text{H}_2})} f(X) . \quad (4.22)$$

Die Funktion  $f(p_{\text{H}_2})$  für die Inhibierung durch  $\text{H}_2$  entspricht je nach gewähltem Ansatz einer der folgenden Formulierungen:

$$f(p_{\text{H}_2}) = \frac{k_{1,b}^{\text{H}}}{k_3^{\text{H}}} p_{\text{H}_2} \quad (4.23)$$

$$f(p_{\text{H}_2}) = \frac{k_{4,f}^{\text{H}}}{k_{4,b}^{\text{H}}} p_{\text{H}_2} \quad (4.24)$$

$$f(p_{\text{H}_2}) = \frac{k_{5,f}^{\text{H}}}{k_{5,b}^{\text{H}}} p_{\text{H}_2}^{0,5} . \quad (4.25)$$

Gleichung 4.23 wird als Sauerstoff-Austausch-Modell bezeichnet, Gleichung 4.24 ist das traditionelle Wasserstoff-Inhibierungs-Modell und Gleichung 4.25 die zweite Version des Wasserstoff-Inhibierungs-Modells. Nach Hüttinger und Merdes [HM92] kann aus experimentellen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht abgeleitet werden, welches der bestimmende Mechanismus für die Inhibierung durch Wasserstoff ist. Den in Tabelle 4.1 beschriebenen Arrheniusparametern für Biomassekokse aus Birkenholz [Bar02] liegt das Sauerstoff-Austausch-Modell zu Grunde. Es werden also die Reaktionen 4.18 und 4.19 berücksichtigt.

Da in der Literatur bisher keine Abbrandgeschwindigkeiten für Biomassekokse in Gasmischungen aus  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  dokumentiert sind, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Modell für die Kopplung der verschiedenen Reaktionen entwickelt. Darin werden die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten für  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  bzw.  $\text{CO}_2/\text{CO}$  mit folgenden Faktoren gewichtet:

$$g_i = \frac{R_{\text{C},i,\text{max}}}{R_{\text{C},\text{O}_2,\text{max}} + R_{\text{C},\text{H}_2\text{O},\text{max}} + R_{\text{C},\text{CO}_2,\text{max}}} , \quad (4.26)$$

so dass sich die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit  $R_{C,i,tat}$  ergibt zu:

$$R_{C,i,tat} = g_i \cdot R_{C,i,max} . \quad (4.27)$$

Darin steht  $R_{C,i}$  entweder für die Reaktionsgeschwindigkeit mit  $O_2$ ,  $H_2O/H_2$  oder mit  $CO_2/CO$ . Deren Maximalwerte  $R_{C,i,max}$  werden unter der Annahme berechnet, dass die Koksfläche vollständig und alleinig für die jeweilige Reaktion mit  $O_2$  bzw. dem Gemisch  $H_2O/H_2$  oder  $CO_2/CO$  zur Verfügung steht. In dem entwickelten Modell werden in den Gleichungen 4.26 und 4.27 die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet, also Reaktionsgeschwindigkeiten mit Berücksichtigung der Diffusionseinflüsse nach Gleichung 4.1. Es werden dadurch zusätzlich zu dem Einfluss unterschiedlich schneller Oberflächenreaktionen auch die sich unterscheidenden Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktionsgase und deren Konzentrationen berücksichtigt. Ergebnisse dieser Gewichtung werden in Kapitel 6.2 dargestellt und diskutiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten kinetischen Parameter für die Reaktionen mit  $O_2$ ,  $H_2O/H_2$  bzw.  $CO_2/CO$  von Janse et al. [JdPv98] bzw. Barrio [Bar02] sind jedoch wie alle weiteren in der Literatur angegebenen formalkinetischen Parameter immer substanz- und verfahrensspezifisch. Daher können diese nicht ohne Anpassung für Kokspartikel verwendet werden, die entweder aus anderen Ausgangsstoffen oder unter anderen Pyrolysebedingungen hergestellt wurden.

Di Blasi [Di 09] verglich intrinsische Reaktionsgeschwindigkeiten unterschiedlicher lignocellulosehaltiger Koks aus entsprechenden Literaturangaben. Dabei weichen die intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten für die Verbrennung von Koks mit Sauerstoff um zwei Größenordnungen<sup>3</sup> voneinander ab. Für die Reaktionen mit  $H_2O$  bzw.  $CO_2$  betragen die Abweichungen sogar jeweils vier Größenordnungen [Di 09].

Diese Abweichungen der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten sind auf materialbezogene Eigenschaften wie die spezifische Zusammensetzung oder die Partikelgröße und -dichte sowie die jeweiligen Pyrolysebedingungen zurückzuführen. So unterscheiden sich die ermittelten intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Aufheizrate, der Verweildauer und der Pyrolysetemperatur auch bei gleichem Ausgangsmaterial.

Aus den angegebenen Literaturdaten lassen sich jedoch keine klar erkennbaren Gesetzmäßigkeiten für diese Abhängigkeiten von Ausgangsmaterial und Pyrolysebedingungen ableiten. Daher konnten bisher keine verlässlichen Modelle entwickelt wer-

---

<sup>3</sup> Mit Größenordnung wird in dieser Arbeit eine Zehner-Potenz bezeichnet. Zwei Größenordnungen entsprechen daher dem Faktor  $10^2$ .



den, mit denen sich eine Anpassung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten auf andere Ausgangsmaterialien und Pyrolysebedingungen vornehmen lässt. Hier ist weiterer Forschungsbedarf vorhanden. Solange keine verlässlichen Anpassungsmodelle vorliegen, ist man also auf spezifische reaktionskinetische Untersuchungen des eingesetzten Kokes angewiesen. Eine Änderung der kinetischen Parameter ist in dem entwickelten Programm-Code für die Beschreibung des Partikelabbrandes problemlos möglich. Abweichungen, die durch die Wahl anderer, nicht-spezifischer Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich der Partikelkonversion entstehen können, werden in Kapitel 6.2 diskutiert.

### 4.3.2 Einfluss der Gasphasenreaktionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Kokes

Zusätzlich zu der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Kopplung der verschiedenen Oberflächenreaktionen mit unterschiedlichen Gasphasenspezies überlagern sich auch Gasphasenreaktionen und heterogene Oberflächenreaktionen. Aus Rechenzeitgründen kann für die Beschreibung von diskreten Partikeln in CFD-Anwendungen nicht das komplette System aus Differenzialgleichungen für die Beschreibung jeder einzelnen Gasphasen- und Oberflächenreaktion gelöst werden. Es ist also erstrebenswert, ein Modell für die Kopplung und Überlagerung von Gasphasenreaktionen und heterogenen Reaktionen zu verwenden, dass mit geringem Rechenaufwand gelöst werden kann, jedoch die reaktionskinetischen Eigenschaften möglichst korrekt wiedergibt. Ziel dieses Modells ist es also, diejenigen Anteile der Gasphasenkonzentrationen zu ermitteln, die dem Koksabbrand zur Verfügung stehen, also nicht durch Gasphasenreaktionen verbraucht werden. Hierzu wurde wiederum ein System aus Gewichtungsfaktoren zur Ermittlung der tatsächlichen Gasphasenkonzentrationen für die Oberflächenreaktionen entwickelt:

$$g_{i,\text{gas}} = \frac{S_{i,\text{p,max}}^V}{\sum_i S_{i,\infty,\text{max}}^V + S_{i,\text{p,max}}^V} \cdot \quad (4.28)$$

Darin ist  $S_{i,\text{p,max}}^V$  der maximale Verbrauch der Spezies  $i$  ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$ ) durch die entsprechende Koksreaktion und  $\sum S_{i,\infty,\text{max}}^V$  die Summe der maximalen Umsätze der Spezies  $i$  durch die einzelnen Gasphasenreaktionen. Die Maximalwerte werden unter der Annahme bestimmt, dass die Stoffmenge der Spezies  $i$  vollständig und ausschließlich entweder der entsprechenden Oberflächenreaktion oder den Gasphasenreaktionen zur Verfügung steht. Die für die Berechnung der tatsächlichen Reak-

tionsgeschwindigkeiten des Koksabbrandes notwendigen Partialdrücke der Spezies  $i$  werden dann über folgende Gleichung ermittelt:

$$p_{i,tat} = g_{i,gas} p_{i,max} \cdot \quad (4.29)$$

In dem entwickelten Modell werden zur Berechnung der in Gleichungen 4.28 verwendeten Umsätze durch Oberflächenreaktionen die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet (vgl. Gleichung 4.1). Es werden dadurch zusätzlich zu dem Einfluss unterschiedlich schneller Oberflächenreaktionen auch die sich unterscheidenden Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktionsgase und deren Konzentrationen berücksichtigt. Ergebnisse mit dem vorgestellten Ansatz zur Beschreibung der Kopplung von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen werden in Kapitel 6.2 behandelt.

## 4.4 Porendiffusion

Dem Stofftransport in den Poren fester Körper liegen je nach Partikelstruktur und Strömungsbedingungen unterschiedliche Mechanismen zu Grunde. Als wichtigste sind hier die Knudsendiffusion, die gewöhnliche Diffusion und die Poiseuillediffusion zu nennen.

Bei kleinen Porendurchmessern oder niedrigem Gasdruck stoßen die diffundierenden Moleküle häufiger gegen die Porenwand als gegen andere Gasmoleküle. In diesem Fall, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer ist als der Porendurchmesser, spricht man vom Einfluss der Knudsendiffusion. Im umgekehrten Fall, wenn Gasmoleküle häufiger untereinander zusammenstoßen, ist die molekulare Diffusion geschwindigkeitsbestimmend für den Stofftransport in den Partikelporen. Die Poiseuillediffusion ist zu berücksichtigen, wenn in einer Pore eine Gesamtdruckdifferenz auftritt und der Diffusionsstrom somit von einem konvektiven Stoffstrom überlagert wird [Spe93]. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Druckdifferenz in den Poren auf Grund der geringen Partikelabmessungen so klein ist, dass die Poiseuillediffusion vernachlässigt werden kann. Nachfolgend werden daher die molare Porendiffusion und die Knudsendiffusion erläutert sowie deren Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit von Partikeln beschrieben.

### 4.4.1 Molare Porendiffusion

Bei ungleicher Teilchenverteilung in einem Gasgemisch bewegen sich statistisch mehr Teilchen aus Bereichen hoher in Bereiche geringer Konzentration als umgekehrt. Wenn der mittlere Porendurchmesser größer als die mittlere freie Weglänge der Gas-

moleküle ist, kann der Teilchentransport im Porensystem über das Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$j_m = -D_{i,M} \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4.30)$$

Der Massenfluss  $j_m$  ist dann proportional zu dem Konzentrationsgradienten  $\partial c$  bezogen auf die Distanz  $\partial x$ . Der Proportionalitätsfaktor  $D_{i,M}$ , hier angegeben für die Diffusion der Spezies  $i$  in der Mischung  $M_j$ , wird als molekularer Diffusionskoeffizient bezeichnet. Für Gasmischungen kann dieser nach [Ste74] mit folgendem empirischen Gesetz beschrieben werden:

$$D_{i,M} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}}, \quad (4.31)$$

wobei  $y_i$  den Massenanteil der Spezies  $i$ ,  $x_j$  die Stoffmengenanteile der Spezies  $j$  und  $D_{ij}$  die binären Diffusionskoeffizienten bezeichnen. Die Bestimmung der binären Diffusionskoeffizienten für die beiden Moleküle  $i$  und  $j$  kann bei moderaten Drücken durch die Chapman-Enskog-Gleichung erfolgen:

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{\frac{2\pi k_B^3 T^3}{m_{ij}}}}{p\pi\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{1,1}}. \quad (4.32)$$

In dieser Gleichung ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin,  $m_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$  die reduzierte Masse,  $\sigma_{ij}$  der reduzierte Moleküldurchmesser und  $\Omega_{ij}^{1,1}$  das reduzierte Stoßintegral, welches bei Annahme eines Lennard-Jones-6-12-Potenzials eine eindeutige Funktion der reduzierten Temperatur  $T^*$  ist. Diese lässt sich gemäß  $T^* = k_B T / \varepsilon_{ij}$  aus der absoluten Temperatur  $T$  und der Tiefe des intermolekularen Potenzials  $\varepsilon_{ij}$  berechnen. Für die detaillierte Beschreibung der theoretischen Herleitung und der Berechnung der verwendeten Parameter der Chapman-Enskog-Gleichung sei auf Grundlagenbücher wie z.B [KCG03, WMD06] verwiesen.

Der Diffusion in einem Porensystem steht nicht die gesamte Körperoberfläche  $A_P$  zur Verfügung, sondern lediglich die Summe aller Porenquerschnittsflächen  $A_{\text{Pore}}$ . Die Massen- und Molenstromdichten werden jedoch definitionsgemäß auf die gesamte Körperoberfläche bezogen. Daher muss für die Berechnung des so genannten

Porendiffusionskoeffizienten die Porosität, also das Verhältnis dieser beiden Flächen ( $\varepsilon = A_{\text{Pore}}/A_{\text{P}}$ ), einbezogen werden:

$$D_{i,\text{M}}^{\text{P}} = D_{i,\text{M}} \frac{\varepsilon}{\tau}. \quad (4.33)$$

Da die Poren nicht geradlinig verlaufen und labyrinthartig miteinander verknüpft sind, ist die tatsächliche Diffusionslänge  $L_{\text{Pore}}$  größer als der Partikeldurchmesser  $d_{\text{P}}$ . Das Verhältnis dieser beiden Strecken wird durch die Tortuosität  $\tau$  berücksichtigt. Aufgrund der variablen, komplexen Struktur des Porensystems kann die Tortuosität nicht vorausberechnet werden. Man ist somit auf experimentelle Werte angewiesen, deren Größenbereich allgemein zwischen  $\tau = \sqrt{2}$  und  $\tau = 10$  liegt.

#### 4.4.2 Knudsendiffusion

Der Transport von Molekülen in Poren, deren Durchmesser kleiner als die freie Weglänge der Moleküle ist, lässt sich unter Berücksichtigung der Wandstöße mit Hilfe der kinetischen Gastheorie, in Analogie zum Fick'schen Gesetz, beschreiben [BSL66, Mer86, ST88]:

$$D_{\text{Kn},i} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. \quad (4.34)$$

Wie im Fall der molaren Porendiffusion werden Porosität und Tortuosität einbezogen. Der Knudsendiffusionskoeffizient  $D_{\text{Kn}}$  steigt proportional mit dem Porendurchmesser. Da der mittlere Porendurchmesser und die Tortuosität schwer theoretisch bestimmbar sind, müssen diese Werte abgeschätzt werden oder es muss auf experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten zurückgegriffen werden. Die Bestimmung der charakteristischen Größen des Porensystems bzw. der Diffusionskoeffizienten wird zusätzlich dadurch erschwert, dass sich die Porenstruktur durch Oberflächenreaktionen und Sintervorgänge während des Partikelabbrandes verändert. Der Einfluss durch eine möglicherweise fehlerbehaftete Abschätzung der Strukturparameter auf die Umsetzung der Partikel wird in Kapitel 6.2 diskutiert.

#### 4.4.3 Einfluss der Porendiffusion auf die Abbrandgeschwindigkeit

Mit steigender Temperatur laufen die Oberflächenreaktionen so schnell ab, dass es durch den gehemmten Diffusionsfluss in den Poren zu einer Verarmung an Eduktgas im Porensystem kommt, also zur Ausbildung eines Konzentrationsprofils. Dadurch sinkt die innere Oberfläche, die an den Reaktionen teilnimmt, und die Reaktions-

geschwindigkeit wird auf einen effektiven Wert herabgesetzt. Die Diffusionseffekte können bei einer Einzelkornbetrachtung numerisch über das komplette Porensystem berechnet werden [Rea96]. Für die Beschreibung des Partikelabbrandes in komplexen Modellen von Verbrennungs- und Vergasungsanlagen hat sich jedoch die analytische Lösung über den Thiele-Modul-Ansatz [Thi39] durchgesetzt. Für die Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit wird, wie bei heterogenkatalytischen Reaktionen, ein Porennutzungsgrad  $\eta$  eingesetzt, der mit der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Porendiffusionshemmung multipliziert wird (vgl. hierzu u.a. [Bea96, Rum00, Ma06, Hon00, Spe93]). Im Folgenden soll aufgezeigt werden, wie der Porennutzungsgrad für poröse Kokspartikel hergeleitet werden kann.

Zunächst muss für jede Eduktspezies  $i$  ein effektiver Porendiffusionskoeffizient ermittelt werden [You70]. Maßgebend ist hierbei welcher der beiden Diffusionsprozesse langsamer abläuft:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{D_{\text{Kn},i} D_{i,\text{M}}}{D_{\text{Kn},i} + D_{i,\text{M}}} . \quad (4.35)$$

Nach Thiele [Thi39] wird für die Berechnung des Thiele-Moduls  $\phi$  die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit ins Verhältnis gesetzt zur effektiven Diffusionsgeschwindigkeit

$$\phi_i = L \sqrt{\frac{R_{\text{C},i}}{D_{\text{eff},i}}} . \quad (4.36)$$

Für sphärische Partikel entspricht die charakteristische Länge  $L$  dem Partikelradius. Die einfache Form des Thiele-Moduls in Gleichung 4.36 ist nur für diejenigen Fälle gültig, in denen von einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen werden kann, der Stöchiometriefaktor  $\nu = 1$  ist und sich das Gasvolumen durch die Reaktion nicht ändert [Bea96]. Will man eine allgemeingültige Beschreibung des Thiele-Moduls vornehmen, müssen zusätzlich die Dichte des Partikels  $\rho_{\text{P}}$ , der Stöchiometriefaktor, die Gastemperatur  $T_{\text{g}}$ , die Reaktionsordnung  $n$  und der Partialdruck des Reaktanden  $p_i$  einbezogen werden [Lau78]:

$$\phi_i = \frac{d_{\text{P}}}{6} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{\rho_{\text{P}} R T_{\text{g}}}{M_{\text{C}} p_i} \frac{\nu R_{\text{C},i}}{D_{\text{eff},i}}} . \quad (4.37)$$

In dieser Arbeit wird das Thiele-Modul über Gleichung 4.37 bestimmt. Der Porennutzungsgrad kann dann wie folgt berechnet werden:

$$\eta = \frac{R_{C,\text{eff}}}{R_C} = \frac{f_\eta}{\phi} \left( \frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right). \quad (4.38)$$

Für eine Reaktionsordnung von 1 gilt  $f_\eta = 1$ . Dies entspricht der geläufigen und zumeist angewendeten Beschreibung des Porennutzungsgrades. Um den Einfluss einer von 1 abweichenden Reaktionsordnung zu berücksichtigen entwickelte Hong [Hon00] die Korrekturfunktion  $f_\eta$  in Abhängigkeit des Thiele-Moduls und der Reaktionsordnung:

$$f_\eta = \left( 1 + \frac{\sqrt{1/2}}{\frac{1}{2\phi^2} + 2\phi^2} \right)^{\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)^2}. \quad (4.39)$$

## 4.5 Grenzsichtdiffusion

Sehr viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Diffusion von Reaktanden durch die Grenzschicht zur Partikeloberfläche, mit anschließenden Reaktionen an der Partikeloberfläche und der entgegengesetzten Diffusion der Reaktionsprodukte. Die resultierenden Gleichungen sind jedoch nur für wenige Fälle analytisch lösbar. Im Folgenden soll ein Weg aufgezeigt werden, wie sich analytische Lösungen durch Näherungsformeln für beliebige Reaktionsordnungen  $n$  finden lassen.

### 4.5.1 Analytische Lösung für den Einfluss der Grenzschichtdiffusion

Häufig wird für die Berechnung des Einflusses der Grenzschichtdiffusion auf die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit an der Partikeloberfläche die so genannte „Widerstandsformel“ verwendet:

$$R_{\text{ges}} = \frac{x_\infty}{(1/R_D) + (1/R_{C,\text{eff}})}. \quad (4.40)$$

Hierin ist  $x_\infty$  der Stoffmengenanteil des Reaktanden in der Gasphase,  $R_D$  der Geschwindigkeitskoeffizient der Grenzschichtdiffusion sowie  $R_{C,\text{eff}}$  die effektive, intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Gleichung ist jedoch nur für Reaktionsordnungen  $n = 1$  gültig. Sie wird meist nur aus Gründen der einfachen mathematischen Handhabung benutzt, nicht auf Grund der tatsächlichen chemischen Eigenschaften des zu behandelnden Systems. In der Arbeit von Förtsch et al. [FSH01] werden

Fehler diskutiert, die durch diese Annahme entstehen können und eine Methode für die analytische Lösung zur Beschreibung des Grenzschichtdiffusionseinflusses aufgezeigt. Grundprinzip ist, dass die Geschwindigkeit der Diffusion  $R_D$  proportional ist zur Differenz der Stoffmengenanteile des Reaktanden in der Gasphase  $c_\infty$  und auf der Partikeloberfläche  $c_S$ :

$$R_D = k_D (c_\infty - c_S) , \quad (4.41)$$

mit  $k_D$  als Diffusionskonstante für die Grenzschichtdiffusion. Diese errechnet sich aus der massenbezogenen Partikeloberfläche  $a_P$ , einem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  und dem Molgewicht des Reaktanden  $M_{ox}$ :

$$k_D = \frac{\beta a_P}{M_{ox}} . \quad (4.42)$$

Für eine analytische Lösung muss ein Weg gefunden werden, die Reaktionsrate an der Partikeloberfläche auf Grund von Eigenschaften der Gasphase zu berechnen. Förtsch et al. [FSH01] definieren hierfür Grenzen für die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Partikeloberfläche. Der erste Grenzfall beschreibt den Fall der Diffusionskontrolle. Der Stoffmengenanteil der Reaktionsspezies  $x_S$  auf der Partikeloberfläche geht gegen den Wert 0. Dies führt dazu, dass die Diffusionsrate  $R_D$  durch ihren maximalen Wert approximiert werden kann:

$$R_D \approx k_D^* x_\infty , \quad (4.43)$$

wobei  $k_D^*$  die Diffusionskonstante bei diffusionskontrollierten Bedingungen ( $x_S \approx 0$ ) ist.

Im zweiten Grenzfall, wenn die Grenzschichtdiffusion einen verschwindend geringen Einfluss aufweist, entspricht der Stoffmengenanteil des Reaktanden auf der Partikeloberfläche näherungsweise dem Molanteil in der Gasphase ( $x_S \approx x_\infty$ ). Die intrinsische Reaktionsrate  $R_C$  kann dann mit ihrem maximalen Wert angenommen werden:

$$R_C \approx k_C x_\infty^n . \quad (4.44)$$

Sowohl  $R_D$  als auch  $R_C$  hängen nur von Werten der Gasphase ab, der Stoffmengenanteil der Reaktionsspezies auf der Partikeloberfläche wird nicht benötigt.

Aus  $R_D$  und  $R_C$  können Hilfsparameter gebildet werden:

$$\psi_C = \frac{R_S}{R_C}, \quad (4.45)$$

$$\psi_D = \frac{R_S}{R_D}, \quad (4.46)$$

wobei  $\psi_D$  das Verhältnis der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zur maximalen Grenzschichtdiffusionsrate ist.  $\psi_C$  dient als Korrekturfaktor für die maximale intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Grenzschichtdiffusion. Um  $\psi_C$  ohne Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit auf der Partikeloberfläche berechnen zu können, führen Förtsch et al. das Verhältnis

$$\gamma = \frac{\psi_D}{\psi_C} = \frac{R_C}{R_D} \quad (4.47)$$

ein. Über Näherungsformeln kann mit Hilfe von  $\gamma$  dann  $\psi_C$  berechnet werden, das über Gleichung 4.45 zur Berechnung der tatsächlichen, effektiven Reaktionsgeschwindigkeit auf der Partikeloberfläche dient (bei porösen Partikeln muss zusätzlich der in Kapitel 4.4 beschriebene Porennutzungsgrad einbezogen werden). Folgende Näherungsformeln dienen der Bestimmung von  $\psi_C(\gamma)$ :

$$n = 0 : \quad \psi_C = \min\left(1; \frac{1}{\gamma}\right), \quad (4.48)$$

$$0 < n \leq 1 : \quad \psi_C = \frac{1}{[\{(1-n)\gamma\}^{1/n} + 1]^n + n\gamma}, \quad (4.49)$$

$$1 < n \lesssim 2,7 : \quad \psi_C = \frac{2n}{[(2n)^{1/n} - 1 + (1 + 2n\gamma)^{1/n}]^n}. \quad (4.50)$$

Der maximale Fehler dieser Näherung gegenüber den analytischen Lösungen für bestimmte Reaktionsordnungen beträgt 6 % [FSH01]. Die Näherungsformeln können daher in Programm-Codes verwendet werden, in denen ein iterativer Lösungsweg aus Rechenzeitgründen vermieden werden soll.

### 4.5.2 Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten $\beta$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  dient der Charakterisierung der Stofftransportgeschwindigkeit durch die Grenzschicht eines einzelnen Partikels. Phänomenologisch



lässt sich der äußere Stofftransport  $\dot{N}$  durch folgenden Ansatz (z.B. nach Schlünder [ST88]) darstellen:

$$\dot{N} = -\beta A (c_\infty - c_S) . \quad (4.51)$$

Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  werden die dimensionslosen Kennzahlen  $Re$  (Reynoldszahl),  $Sc$  (Schmidt-Zahl) und  $Sh$  (Sherwood-Zahl) herangezogen:

$$Re = \frac{u L_C}{\nu_{\text{gas}}} , \quad (4.52)$$

$$Sc = \frac{\nu_{\text{gas}}}{D_m} , \quad (4.53)$$

$$Sh = \frac{\beta L_C}{D_m} . \quad (4.54)$$

Die Reynoldszahl  $Re$  setzt die Trägheitskräfte in Relation zu den Reibungskräften im Strömungsfeld. Das Produkt aus Reynoldszahl und Schmidt-Zahl  $Sc$  gibt das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stofftransport wieder [GWJK86].

Die Sherwood-Zahl  $Sh$  kann für poröse Kugeln über folgende Gleichung berechnet werden [ST88]:

$$Sh = Sh_{\min} + \sqrt{Sh_{\text{lam}}^2 + Sh_{\text{turb}}^2} , \quad (4.55)$$

wobei die minimale Sherwood-Zahl  $Sh_{\min}$  bei kugelförmigen Partikeln den Wert zwei annimmt. Diese beschreibt den Stoffaustausch, der sich allein durch Diffusion in ruhender Atmosphäre - bedingt durch ein Konzentrationsgefälle zwischen Umgebung und Oberfläche des Feststoffes - einstellt. Der weitere Anteil an der Sherwood-Zahl beschreibt die Erhöhung der Stoffübertragung durch die Gasphasenströmung um den Partikel. Laminarer und turbulenter Anteil werden dabei wie folgt angegeben:

$$Sh_{\text{lam}} = 0,664 \sqrt{Re} Sc^{1/3} , \quad (4.56)$$

$$Sh_{\text{turb}} = \frac{0,037 Re^{0,8} Sc}{1 + 2,443 Re^{-0,1} (Sc^{2/3} - 1)} . \quad (4.57)$$

Die charakteristische Länge  $L_C$  entspricht für poröse Kugeln dem Partikeldurchmesser  $d_p$ .

## 4.6 Verdampfung von Flüssigkeiten aus dem Porensystem

Durch die Verarbeitung der Pyrolyseprodukte zu einem Öl/Koks-Slurry sind die Porensysteme der Kokspartikel in der Regel zum Zeitpunkt des Reaktoreintritts mit Pyrolyseöl durchtränkt bzw. verstopft. Um die innere Oberfläche der Kokspartikel für die Oberflächenreaktionen zugänglich zu machen, muss das Pyrolyseöl zunächst verdampfen. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Pyrolyseöls (bzw. in diesem Modell die des Ethylenglykols) aus den porösen Kokspartikeln wird dabei stark durch den Grad der Homogenität und die Kapillarstruktur der Partikel beeinflusst.

Da sich die exakte Porenstruktur verschiedener Partikel unterscheidet und nicht für jeden einzelnen Partikel eine Bestimmung der Porenstruktur vorgenommen werden kann, wird in dieser Arbeit ein vereinfachter Ansatz verwendet (vgl. Rückert [Rue06] und Krüll [Krü01]), in dem die Verdampfung von Flüssigkeiten aus dem Porensystem wie folgt angegeben wird:

$$\frac{dm_{\text{vap}}}{dt} = -\frac{\dot{H}_p(T_p) - \dot{H}_p(T_{\text{sat}})}{\Delta h_V + \Delta h_B}. \quad (4.58)$$

Gleichung 4.58 ist gültig, wenn die Temperatur der Flüssigkeit im Partikel ( $T_p$ ) gleich oder größer als die Siedetemperatur der Flüssigkeit ( $T_{\text{sat}}$ ) ist. Die Temperatur der Flüssigkeit wird in dem entwickelten Modell mit der Temperatur des Kokspartikels gleichgesetzt. Die Partikel, die mit Raumtemperatur in den Reaktor gelangen, müssen sich daher erst erhitzen, bis Ethylenglykol aus den Poren verdampft. Die Bindungsenthalpie  $\Delta h_B$  kann über die Sorptionsisotherme bestimmt werden und ist daher von der Kapillarität des Partikels abhängig. In dieser Arbeit wird der von Görres [Gör96] für Biomasse angegebene Wert von  $\Delta h_B = 400$  kJ/kg verwendet. Die Verdampfungsenthalpie von Ethylenglykol beträgt bei Atmosphärendruck  $\Delta h_V = 1495,56$  kJ/kg.

Der für die Verdampfung von Ethylenglykol benötigte Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{vap}}$  berechnet sich über:

$$\dot{Q}_{\text{vap}} = -(\Delta h_V + \Delta h_B) \frac{dm_{\text{vap}}}{dt}. \quad (4.59)$$

Sobald ein Teil des Ethylenglykols aus dem Porensystem verdampft ist, steht die innere Partikeloberfläche teilweise für die Oberflächenreaktionen mit  $O_2$ ,  $H_2O$ , oder  $CO_2$  zur Verfügung. Der Anteil der zur Verfügung stehenden Oberfläche steigt dabei mit sinkendem Anteil an Ethylenglykol im Porensystem. Hierfür wird ein Ansatz verwendet, der die für die Oberflächenreaktionen zugängliche Partikelmasse  $m_{C,\text{eff}}$  mit abnehmender Ethylenglykolmasse im Partikel ( $m_E$ ) quadratisch ansteigen lässt:

$$m_{C,\text{eff}} = m_C \left( 1 - \sqrt{\frac{m_E}{m_{E,0}}} \right). \quad (4.60)$$

Die Masse  $m_C$  entspricht darin der gesamten Kohlenstoffmasse im Partikel.

## 4.7 Wärmetransport und Partikeltemperatur

Wärme kann durch Leitung, Konvektion und Strahlung übertragen werden. Wie in Kapitel 2.5.3 (Gleichung 4.61) wird für die Kokspartikel eine Wärmebilanz zur Ermittlung der Partikeltemperatur aufgestellt. Finden Oberflächenreaktionen an dem Kokspartikel statt oder verdampfen Flüssigkeiten aus dem Porensystem, werden in Gleichung 4.61 zusätzliche Terme für die frei werdende Reaktionswärme bzw. die Verdampfungswärme eingeführt:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_\infty - T_p) - f_{h,i} \frac{dm_{p,i}}{dt} H_r - f_{h,i} \frac{dm_{p,i}}{dt} H_{\text{vap}} + \epsilon_p A_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4). \quad (4.61)$$

Darin sind  $H_r$  die Wärmemenge, die durch die Reaktion freigesetzt oder verbraucht wird,  $H_{\text{vap}}$  die Verdampfungswärme und  $f_h$  der Anteil dieser Wärmemengen, der direkt vom Partikel absorbiert (oder freigesetzt) wird. Werte für den Faktor  $f_h$  liegen in der Regel für Kokspartikel aus Kohle zwischen 0,3 (bei  $CO_2$  als Produktgas) und 1,0 (bei  $CO$  als Produktgas) [BK86]. Für die in dieser Arbeit verwendeten Kokspartikel aus Holz werden diese Werte übernommen. Die spezifische Wärmekapazität der Partikel ( $c_p$ ) wird in Abhängigkeit der jeweiligen Zusammensetzung aus Ethylenglykol, Koks und Asche für jeden Zeitschritt neu berechnet.

Die Anteile  $(1-f_{h,i})$  der Wärmemenge, die nicht direkt die Partikeltemperatur beeinflussen, werden als Quell- bzw. Senkenterme in der Energieerhaltungsgleichung für die Gasphase (Gleichung 2.5) berücksichtigt.

## 4.8 Änderung von Partikeldichte und -durchmesser

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, ändern sich Partikeldichte und -durchmesser in Abhängigkeit der Verbrennungszone (Zone I - III). Die Änderung der Partikeldichte kann nach einem von Smith [Smi71] entwickelten Potenzansatz über die Partikelmasse berechnet werden:

$$\frac{d_p}{d_{p,0}} = \sum_i \left[ g_i \left( \frac{m_p - \Delta m_i}{m_{p,0}} \right)^{\frac{1}{3}(1-\eta_i)} \right]. \quad (4.62)$$

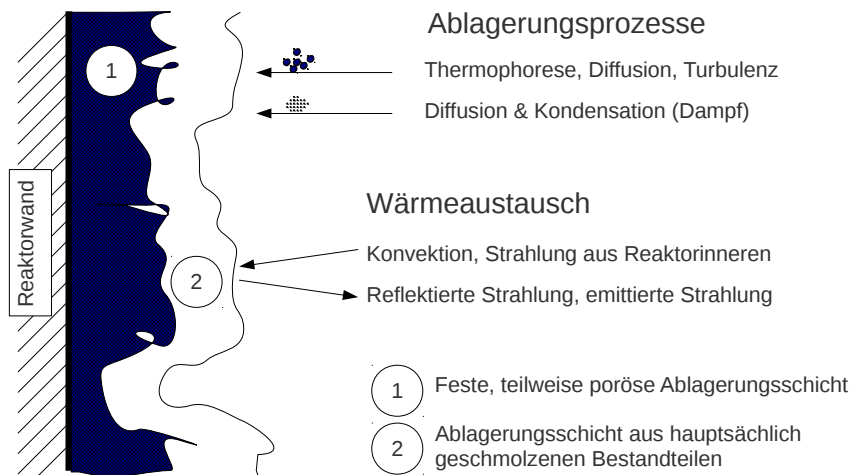
Darin sind  $g_i$  die Gewichtungsfaktoren nach Gleichung 4.26,  $m_i$  die durch die Reaktion mit der Spezies  $i$  verbrauchte Partikelmasse und  $\eta_i$  die Effektivitätsfaktoren für die Porendiffusion der entsprechenden Reaktion.

Die Partikeldichte zu jedem Zeitpunkt des Partikelabbrandes lässt sich dann über  $\rho_p = m_p / V_p$  bestimmen.

# 5. Beschreibung von Ascheablagerungen

Mit dem Slurry gelangen nicht umsetzbare mineralische Bestandteile in den Feuerraum, die sich je nach Zusammensetzung und Betriebsbedingungen an den Reaktorwänden anlagern können. Bei thermischen Prozessen werden diese mineralischen Rückstände in Abhängigkeit ihrer Beschaffenheit entweder als Asche oder Schlacke bezeichnet. Eine Ablagerungsschicht wird dann als Schlacke bezeichnet, wenn diese weitgehend flüssig ist oder war. Auf Grund hoher Prozesstemperaturen, wie sie in der Regel bei Verfahren der Flugstromvergasung erreicht werden, kommt es an den Feuerraumwänden zur Bildung einer Schlackeschicht. Diese schützt die Reaktorwände vor Korrosions- und Erosionseinflüssen [HDR<sup>+</sup>07]. Je nach Zusammensetzung und Temperatur enthält die Ablagerungsschicht unterschiedlich große Anteile an geschmolzenem und festem Material. In Abbildung 5.1 ist eine Ablagerungsschicht dargestellt, die sich aus einem festen und einem flüssigen Anteil zusammensetzt. Ferner sind die wichtigsten Ablagerungsmechanismen und Prozesse des Wärmeaustausches aufgelistet.

Gegenstand der folgenden Betrachtung sind Modellvorstellungen zur Freisetzung von Mineralien aus der heterogenen Phase (Kapitel 5.1) und die detaillierte Beschreibung der in Abbildung 5.1 skizzierten Mechanismen für die Anlagerung von Aschepartikeln an den Reaktorwänden (Kapitel 5.2). In Abschnitt 5.3 werden Ansätze diskutiert, mit denen die Haftwahrscheinlichkeit für die auf die Reaktorwände auftreffenden Partikel beschrieben werden kann. Abschließend werden in Abschnitt 5.4 Modelle aufgezeigt, mit denen die physikalischen Eigenschaften der Schlackeschicht dargestellt werden können.



**Abbildung 5.1:** Modell der Ablagerungsschicht mit Ablagerungsprozessen und Wärmeaustausch.

## 5.1 Freisetzung von mineralischen Bestandteilen

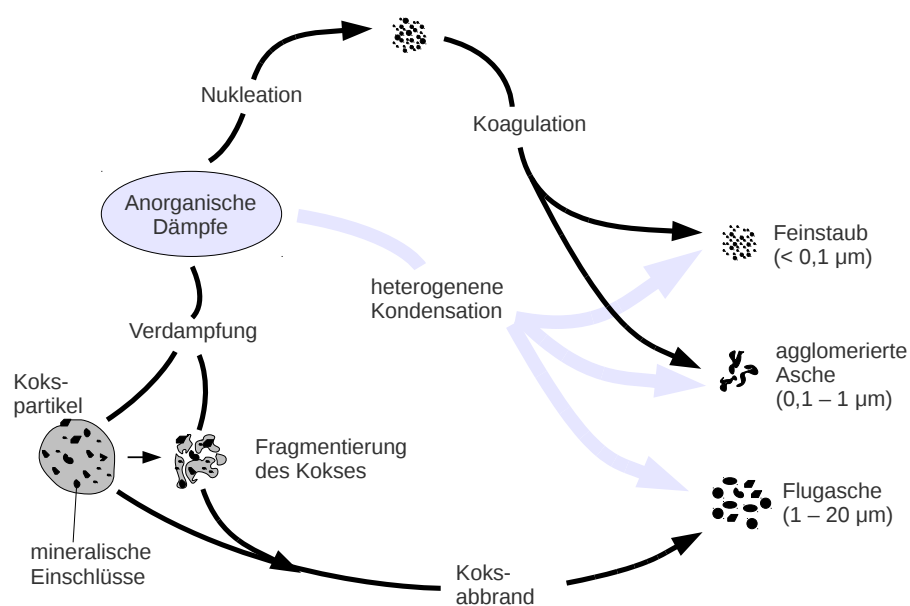
Als Aerosole werden feste und flüssige Partikel und Partikelansammlungen im Größenbereich zwischen 0,001 bis 100  $\mu\text{m}$  bezeichnet, die in einer umgebenden Gasphase suspendiert sind [Kal01]. Es werden Aerosole aus unvollständiger und vollständiger Verbrennung unterschieden. Bei Aerosolen aus unvollständiger Verbrennung handelt es sich um unverbrannte Kohlenstoffverbindungen wie Ruß oder nicht vollständig umgesetzte Kokspartikel. Deren Auswirkungen auf die Ablagerungsschicht werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Entscheidend für die Bildung einer Ablagerungsschicht sind die so genannten Aerosole aus vollständiger Verbrennung. Dabei handelt es sich um Aschebestandteile im Brennstoff und Fremdstoffe wie bspw. Sande, Erden, Farben oder Lacke. Fremdstoffe in den Kokspartikeln werden in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet.

Aschebestandteile in Kokspartikeln sind im Einzelnen schwer flüchtige, mineralische Komponenten des Ausgangsmaterials (z.B. Calciumoxid  $\text{CaO}$ , Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Siliciumdioxid  $\text{SiO}_2$ ) und Ascheverbindungen, die durch Verdampfung und Kondensation oder Neubildung entstehen (Kaliumchlorid  $\text{KCl}$ , Kaliumsulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) [Kal01]. Die Verschiedenen Aschebildungsprozesse werden in Abbildung 5.2 zusammengefasst.

Ein wesentlicher Anteil der Aerosole setzt sich aus Aschebestandteilen zusammen, die nach dem Abbrand der Kokspartikel als Rest verbleiben. Weitere wichtige Bildungsmechanismen sind die Verdampfung von flüchtigen Aschebestandteilen und die anschließende heterogene Kondensation oder Nukleation und Koagulation zu

Feinstaub, agglomerierter Asche und Flugasche. Diese Mechanismen wurden insbesondere für die Kohleverbrennung detailliert untersucht, sind jedoch prinzipiell auch für die Biomasseverbrennung oder -vergasung gültig. Welche Pfade überwiegen bzw. welche Anteile einer Aschefraktion gebildet werden, hängt hauptsächlich von der eingesetzten Biomasse bzw. deren Aschebestandteilen ab. Bei Stroh als Brennstoff bestehen bspw. 80 - 90 % der Aerosolfracht aus  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [CL96]. Bei der Umwandlung von  $\text{KCl}$  und  $\text{SO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wird in Feuerungen Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ) freigesetzt, ein toxisches Gas, das zudem die Hochtemperaturchlorkorrosion fördert [Kal01].



**Abbildung 5.2:** Aschebildungsprozesse während des Koksabbrands (nach Kaltschmitt [Kal01]).

## 5.2 Ablagerungsmechanismen

Ablagerungsmechanismen für Aschebestandteile unterscheiden sich je nach Aggregatzustand der Aschepartikel. Flüssige und feste Ascheteilchen werden je nach Partikel-, Gasphasen- und Strömungseigenschaften durch Brownsche Bewegung, Thermophorese (Diffusion durch hohe Temperaturunterschiede), Turbulenzeffekte und Massenträgheitskräfte an die Reaktorwände transportiert. Für gasförmige Aschepartikel werden folgende Mechanismen unterschieden:

- Kondensation der gasförmigen Ascheanteile an Tröpfchen und Partikeln mit anschließendem Transport an die Reaktorwände;

- Nukleation zu kleinen Tröpfchen und anschließendem Transport an die Reaktorwände;
- Diffusion der gasförmigen Aschebestandteile zu den Reaktorwänden mit anschließender Kondensation.

In dem in dieser Arbeit entwickelten Modell für den Transport der Aschepartikel wird für gasförmige Aschebestandteile lediglich die Diffusion mit anschließender Kondensation berücksichtigt, die in Abschnitt 5.2.1 eingehender behandelt wird.

Für feste und flüssige Aschebestandteile untersuchten Young und Leeming [YL97] die Abhängigkeit der Ablagerungsgeschwindigkeit von der dimensionslosen Relaxationszeit der Ascheteilchen. Die dimensionslose Ablagerungsgeschwindigkeit  $u_A^+$  wird dabei definiert als:

$$u_A^+ = \frac{u_A}{u^*} \quad \text{mit} \quad u^* = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho_g}}. \quad (5.1)$$

Darin sind  $u_A$  die gesamte Ablagerungsgeschwindigkeit der Ascheteilchen,  $u^*$  die Schubspannungsgeschwindigkeit und  $\tau_w$  die Wandschubspannung.

Die dimensionslose Relaxationszeit der Ascheteilchen  $\tau_p^+$  wird über den dimensionslosen Partikeldurchmesser  $d_p^+$  definiert als:

$$\tau_p^+ = \frac{1}{18} C_c S d_p^{+2} \quad \text{mit} \quad d_p^+ = \frac{d_p u^* \rho_g}{\mu}. \quad (5.2)$$

Zur Bestimmung des Cunningham Korrekturfaktors  $C_c$  wird folgende Beziehung verwendet:

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda_g}{d_p} \left[ 1,257 + 0,4 \exp\left(-\frac{1,1d_p}{2\lambda_g}\right) \right], \quad (5.3)$$

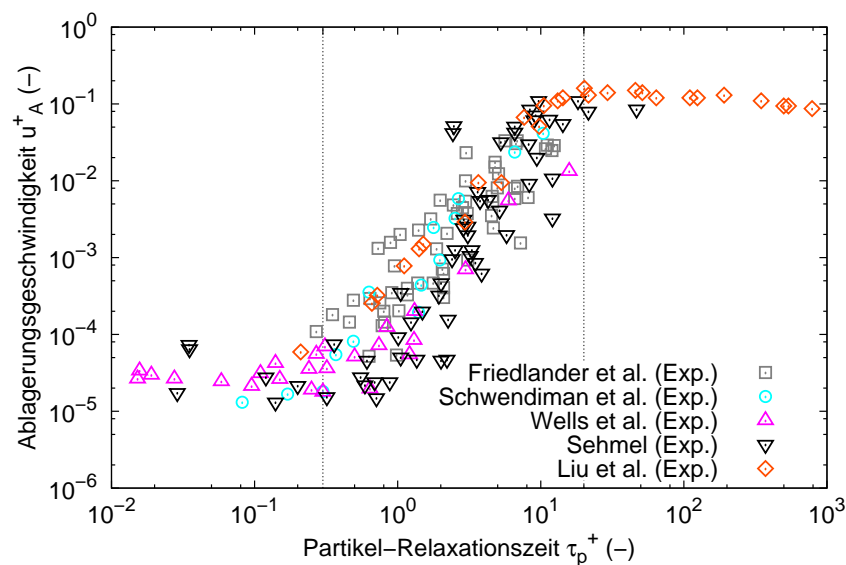
mit der mittleren freien Weglänge  $\lambda_g$  für das Gas, die durch folgende Gleichung approximiert wird [Mil95]:

$$\lambda_g = \frac{\mu}{\rho_g} \sqrt{\frac{\pi M}{2RT}}. \quad (5.4)$$

In Abbildung 5.3 ist der Vergleich experimenteller Ablagerungsgeschwindigkeiten von Young und Leeming [YL97] in Abhängigkeit der dimensionslosen Relaxationszeit für die Ascheteilchen dargestellt. Young und Leeming unterteilen dabei die Ablagerung der Teilchen in drei Bereiche. Bei sehr kleinen Relaxationszeiten ( $\tau_p^+ \lesssim 0,3$ )



spricht man vom Ablagerungsbereich durch Diffusion. Wenn die Relaxationszeit größer als 0,3 ist, steigt die Ablagerungsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen an. Dies wird auf die Interaktion von Aschepartikeln (mit ausreichend großer Massenträgheit) mit Verwirbelungen der Gasphasenströmung zurückgeführt. Dieser Bereich der Relaxationszeiten ( $0,3 \lesssim \tau_p^+ \lesssim 20$ ) wird als Übergangsbereich zwischen Diffusions- und Massenträgheitseinfluss bezeichnet. Bei Vergasungsbedingungen ( $T \approx 1500 \text{ K}$ ,  $\tau_w \approx 1,5 \text{ N/m}^2$ ,  $\rho_g \approx 0,3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\nu \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) liegen die Grenzen dieses Übergangsbereiches bei Partikeldurchmessern  $d_p \approx 0,5 - 1 \text{ }\mu\text{m}$  (Grenze für Diffusion) und  $d_p \approx 10 - 20 \text{ }\mu\text{m}$  (Grenze für Massenträgheit).



**Abbildung 5.3:** Experimentelle Daten von Ablagerungsgeschwindigkeiten von Aschepartikeln in Abhängigkeit der Relaxationszeit für die Aschepartikel ( $\tau_p^+$ ). Experimente von Friedlander und Johnstone [FJ57], Schwendiman und Postma [SP62], Wells und Chamberlain [WC67], Sehmel [Seh68] und Liu und Agarwal [LA74]. Abbildung adaptiert von Young und Leeming [YL97].

Bei noch höheren Relaxationszeiten ( $\tau_p^+ \gtrsim 20$ ) ist der Einfluss von Diffusionseffekten auf die Ablagerungsgeschwindigkeit zu vernachlässigen. Es spielen nur noch Massenträgheitseffekte eine Rolle. Sinkende Ablagerungsgeschwindigkeiten bei steigenden Relaxationszeiten sind auf die steigende Massenträgheit der Partikel zurückzuführen. Partikel mit sehr großer Massenträgheit werden in ihrer Flugrichtung weniger stark durch Turbulenzeffekte der Gasphase beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit wird der Bereich der Anlagerung durch Massenträgheit nicht berücksichtigt, da die zu erwartenden Aschepartikelgrößen kleiner als  $d_p = 10 \text{ }\mu\text{m}$  sind.

Nach einer von Pyykönen und Jokiniemi [PJ97] entwickelten Methode lassen sich für feste und flüssige Aschebestandteile Ablagerungsgeschwindigkeiten formulieren, die sich wie folgt zu einer gesamten Ablagerungsgeschwindigkeit addieren:

$$u_A = u_{A,\text{diff}} + u_{A,\text{therm}} + u_{A,\text{turb}} . \quad (5.5)$$

Darin sind  $u_{A,\text{diff}}$  die Aschetransportgeschwindigkeit durch Brownsche Bewegung,  $u_{A,\text{therm}}$  die Transportgeschwindigkeit durch Thermophorese und  $u_{A,\text{turb}}$  die Transportgeschwindigkeit durch Turbulenzeinflüsse. In diesem so genannten Konzept der Ablagerungsgeschwindigkeiten (*deposition velocity concept*) wird die an die Reaktorwände transportierte Aschemenge  $\dot{m}_A''$  als Funktion der Aschekonzentration  $c_A$  und der gesamten Ablagerungsgeschwindigkeit  $u_A$  beschrieben:

$$\dot{m}_A'' = u_A c_A M_A . \quad (5.6)$$

Berechnungsgrundlagen für die Aschekonzentration sind davon abhängig, ob der Beschreibung des Partikeltransportes ein *Lagrange*- oder ein *Euler*-Ansatz zugrunde liegt. Für gewöhnlich werden Partikel mit Durchmessern größer als 1  $\mu\text{m}$  als diskrete Partikel mit dem *Lagrange*-Ansatz beschrieben. Die Aschekonzentration berechnet sich in diesem Fall über:

$$c_A = \frac{\dot{m} t_V}{V_{\text{Zelle}}} . \quad (5.7)$$

Darin ist  $\dot{m}$  der Massenstrom im DPM-Modell (vgl. Kapitel 2.5 und [flt]),  $t_V$  die Verweildauer der Partikel in einer wandnahen Zelle und  $V_{\text{Zelle}}$  das Zellvolumen der entsprechenden Zelle.

Sehr feine Partikel ( $d_A < 1 \mu\text{m}$ ) folgen dem Gasstrom und können daher als Bestandteile der Gasphase mit dem *Euler*-Ansatz behandelt werden. Die Aschekonzentration lässt sich dann mit dem Massenanteil  $y_A$  und der durchschnittlichen Gasdichte  $\rho_g$  wie folgt angeben:

$$c_A = y_A \rho_g . \quad (5.8)$$

In den nachfolgenden Abschnitten werden die verschiedenen Ablagerungsmechanismen für gasförmige, feste und flüssige Aschebestandteile detailliert beschrieben und Berechnungsmethoden für die in Gleichung 5.5 verwendeten Ablagerungsgeschwindigkeiten aufgezeigt.

### 5.2.1 Diffusion und Brownsche Bewegung

Der diffusive Massenstrom gasförmiger Bestandteile kann in Abhängigkeit der Wandschubspannung  $\tau_w$  über den Konzentrationsgradienten der Aschespezies zwischen Reaktorwand und Gasphase berechnet werden:

$$\dot{m}_{A,\text{gas}}'' = \frac{\sqrt{\rho_g \tau_w}}{\phi^+} (x_w - x_\infty) . \quad (5.9)$$

Die dimensionslose Aschekonzentration in der Gasphase wird mit  $\phi^+$  bezeichnet.  $x_w$  und  $x_\infty$  sind die Massenanteile der Asche an der Reaktorwand bzw. in der Gasphase. Modelle zur Bestimmung der Wandschubspannung in ANSYS FLUENT können in [fft] nachgelesen werden. Die dimensionslose Aschekonzentration in der Gasphase kann für entsprechend kleine Wandabstände<sup>1</sup>  $y^+$  über eine Beziehung zur Prandtl-Zahl der Gasphase bestimmt werden:

$$\phi^+ = Pr y^+ . \quad (5.10)$$

Die dimensionslose Distanz zur Reaktorwand wird über:

$$y^+ = \frac{\sqrt{\rho \tau_w}}{\mu} y \quad (5.11)$$

bestimmt. Für weitere Grundlagen zu den von FLUENT verwendeten Modellen zur Beschreibung der Strömung in wandnahen Bereichen sei auf [fft] verwiesen.

Sehr feine Aschepartikel ( $d_A < 0,1 \mu\text{m}$ ) gelangen neben dem Transport durch thermophoretische Kräfte im Wesentlichen durch Brownsche Bewegung an die Reaktorwände. Um den Transport von Aschepartikeln durch Brownsche Bewegung zu modellieren entwickelte Wood [Woo81] ein auf der Theorie von Davies [Dav66] beruhendes Modell. In diesem wird die Ablagerungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Schmidt-Zahl für die Partikel bestimmt:

$$u_{A,\text{diff}} = 0,057 Sc_p^{-2/3} \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho_g}} . \quad (5.12)$$

---

<sup>1</sup> Der wandnahe Bereich wird in FLUENT in verschiedene Bereiche eingeteilt [fft]. Einen viskosen Teilbereich, einen Übergangsbereich und einen Bereich der als vollständig turbulenter Bereich bezeichnet wird, in dem also keine Wandeffekte mehr berücksichtigt werden müssen. Für die beiden erstgenannten Bereiche ( $y^+ \lesssim 60$ ) gilt Gleichung 5.10.

Die Schmidt-Zahl in Gleichung 5.12 beschreibt das Verhältnis von viskosem zu diffusivem Impulstransport. Sie kann unter Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung zur Approximation des Koeffizienten für die Brownsche Diffusion der Aschepartikel ( $D_p$ ) wie folgt berechnet werden:

$$Sc_p = \frac{\mu}{\rho_g D_p} = \frac{3\pi \mu^2 d_p}{\rho_g k_B T C_c}. \quad (5.13)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante.

### 5.2.2 Thermophorese

Der Partikeltransport durch Thermophorese, auch mit Thermodiffusion oder Ludwig-Soret-Effekt bezeichnet, ist auf lokale Temperaturgradienten zurückzuführen (z.B. zwischen heißem Gas und kühler Reaktorwand). Physikalisch lässt sich dieser Effekt dadurch erklären, dass die Gasmoleküle auf der heißen Seite des Partikels eine deutlich höhere Stoßfrequenz aufweisen als auf der kühleren Partikelseite. Partikel, deren Massenträgheit klein genug ist, werden durch den entsprechend höheren Druck auf der heißen Seite des Partikels in Richtung des Bereiches niedrigerer Temperatur transportiert [Woo81, HA98, RTPL98]. Sobald die Partikelgröße die mittlere freie Weglänge des Gases übersteigt, muss auch der Temperaturgradient innerhalb des Partikels berücksichtigt werden.

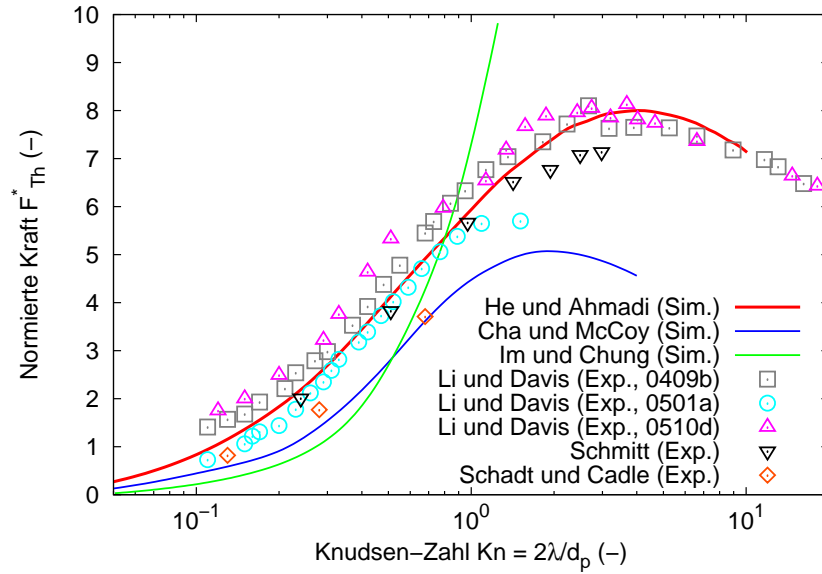
Die Ablagerungsgeschwindigkeit ist abhängig von der thermophoretischen Kraft  $F_{th}$ , der Relaxationszeit eines Teilchens  $\tau_p$  und der Partikelmasse  $m_p$ :

$$u_{A,therm} = \frac{F_{th} \tau_p}{m_p}. \quad (5.14)$$

Kær [Kær01] sowie He und Ahmadi [HA98] verglichen verschiedene Modelle zur Beschreibung der thermophoretischen Kraft mit experimentellen Daten. Dieser Vergleich ist in Abbildung 5.4 anhand der Abhängigkeit der normierten thermophoretischen Kraft  $F_{th}^*$  (vgl. Gleichung 5.20) von der Knudsen-Zahl  $Kn$  dargestellt.

Die Knudsen-Zahl gibt das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle zum Durchmesser der Aschepartikel an ( $Kn = 2\lambda/d_p$ ), wobei die mittlere freie Weglänge über Gleichung 5.4 definiert ist. Abbildung 5.4 zeigt, dass sich mit den Modellannahmen von He und Ahmadi die besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten erzielen lassen. In dieser Arbeit wird daher das Modell von

He und Ahmadi [HA98] zur Beschreibung der Thermophorese verwendet und vorgestellt. Eine Auflistung der anderen Modelle ist bspw. in Kær [Kær01] gegeben.



**Abbildung 5.4:** Vergleich verschiedener Modelle zur Berechnung der normierten thermophoretischen Kraft mit Experimenten in Abhängigkeit der Knudsen-Zahl. Modelle von [HA98], [CM74] und [IC83]. Experimente von [LD95], [Sch59] und [SC61]. Abbildung adaptiert von Kær [Kær01].

He und Ahmadi [HA98] erweiterten das Modell von Cha und McCoy [CM74] für die Bestimmung der thermophoretischen Kraft zu:

$$F_{\text{th}} = \frac{1,15 Kn \frac{k_B}{d_m^2} \nabla T d_p^2 [1 - \exp(-\frac{\alpha_{\text{th}}}{Kn})] \sqrt{\frac{4}{3\pi} \phi_{\text{th}} \pi_{\text{th}} Kn}}{4\sqrt{2}\alpha_{\text{th}} (1 + \frac{\pi_{\text{th}}}{2} Kn)}. \quad (5.15)$$

Darin sind  $d_m$  der Moleküldurchmesser, der nach Wood [Woo81] über Gleichung 5.16 gegeben ist, und  $\phi_{\text{th}}$ ,  $\alpha_{\text{th}}$  und  $\pi_{\text{th}}$  Modellparameter, die über folgende Gleichungen ermittelt werden können:

$$d_m = \left(\frac{5}{16\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{M k_B T_g}{\pi}\right)^{1/4} \quad (5.16)$$

$$\phi_{\text{th}} = 0,25 \left(9 \frac{c_p}{c_v} - 5\right) \frac{c_v}{R} \quad (5.17)$$

$$\alpha_{\text{th}} = 0,22 \sqrt{\frac{\frac{\pi}{6} \phi_{\text{th}}}{1 + \frac{\pi_{\text{th}}}{2} Kn}} \quad (5.18)$$

$$\pi_{\text{th}} = 0,18 \frac{36}{\pi \left[ (2 - S_n + S_t) \frac{4}{\pi} + S_n \right]} . \quad (5.19)$$

Darin sind  $c_v$  die spezifische Wärmekapazität des Gases bei konstantem Volumen und  $S_n$  und  $S_t$  Anpassungskoeffizienten für den Impuls in Normal- und Tangentialrichtung, die wie in der Arbeit von [Kær01] auf den Wert 1 gesetzt werden. Die Berechnung der normierten thermogravimetrischen Kraft erfolgt nach Gleichung 5.20:

$$F_{\text{th}}^* = \frac{F_{\text{th}}}{\left(\frac{d_p}{2}\right)^2 |\nabla T|} \cdot 10^5 . \quad (5.20)$$

Der Temperaturgradient an der Reaktorwand bzw. der Ablagerungsoberfläche  $\nabla T$ , der in den Gleichungen 5.15 und 5.20 verwendet wird, kann in der CFD-Anwendung über:

$$\nabla T = \frac{q''_{\text{konv}}}{k_g} \quad (5.21)$$

berechnet werden. Darin sind  $q''_{\text{konv}}$  die Wärmeübertragungsrate und  $k_g$  die Wärmeleitfähigkeit des Gases. Wenn sich noch keine Ablagerungsschicht gebildet hat wird der Temperaturgradient bestimmt über [Kær01]:

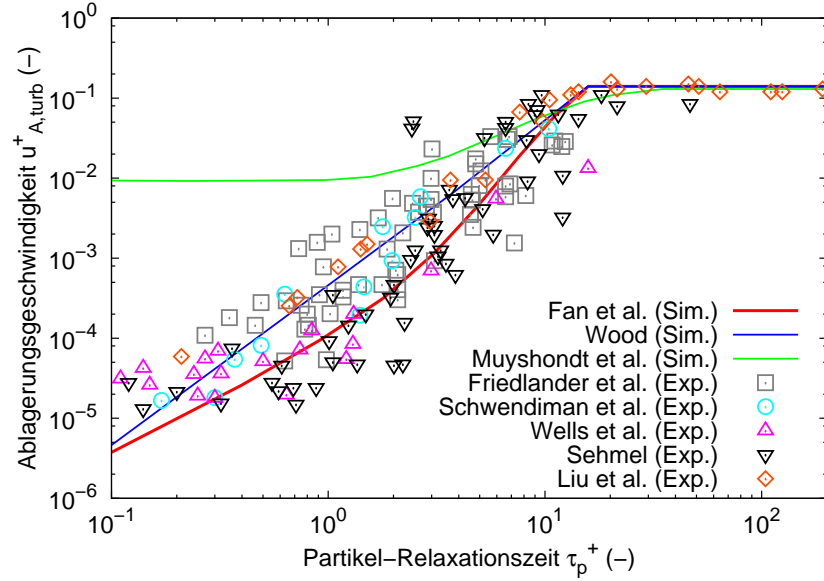
$$\nabla T = \frac{\tau_w (T_g - T_{\text{wand}})}{\mu \left( u_m - 5 \frac{\tau_w}{\rho_g} \right)} . \quad (5.22)$$

Darin ist  $u_m$  die mittlere Gasgeschwindigkeit.

### 5.2.3 Turbulenzeffekte

Für die Beschreibung des Ablagerungsmechanismus durch Turbulenzeffekte der Gasphase wurden zwei verschiedene Theorien aufgestellt. Friedlander und Johnstone [FJ57] stellten das so genannte *free-flight*-Konzept auf, das über 20 Jahre weiterentwickelt wurde. Hauptmerkmal dieser Theorie ist, dass Partikel durch Turbulenzeffekte der Gasphasenströmung bis zu einer Grenzschichtlinie (*stop-distance*) transportiert werden. Sofern die Partikel eine ausreichend große Massenträgheit besitzen, um durch die viskose Grenzschicht zu gelangen, treffen die Partikel auf die Reaktorwand auf. Viele Versuche wurden unternommen diese Theorie weiter zu verbessern (vgl.

z.B. [IC83]), es bestanden jedoch weiterhin Probleme eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Ablagerungsgeschwindigkeiten zu erzielen.



**Abbildung 5.5:** Vergleich verschiedener Modelle zur Berechnung der Ablagerungsgeschwindigkeiten durch Turbulenzeffekte in Abhängigkeit der Relaxationszeit für die Aschepartikel. Modelle von Wood [Woo81], Fan und Ahmadi [FA93] und Muyschondt et al. [MAM96]. Experimente von Friedlander und Johnstone [FJ57], Schwendiman und Postma [SP62], Wells und Chamberlain [WC67], Sehmel [Seh68] und Liu und Agarwal [LA74].

Eine weitere Theorie wurde von Owen [Owe69] entwickelt, um die Mängel der *free-flight*-Theorie zu beheben. In diesem Konzept kohärenter Strukturen (*concept of coherent structures*) wird angenommen, dass Partikel durch wandnahe, kohärente Wirbel an die Reaktorwände transportiert werden. Basierend auf dieser Methode, entwickelten Fan und Ahmadi [FA93] eine Gleichung zur Bestimmung der Ablagerungsgeschwindigkeit durch Turbulenzeffekte auf rauen Oberflächen:

$$u_{A,turb} = \left[ \frac{\left(0,64 k_s^+ + \frac{d_p^+}{2}\right)^2}{3,42} \right]^{\frac{1}{(1+\tau_p^{+2} L_F^+)}} \frac{1 + 8 \exp\left(\frac{(\tau_p^+ - 10)^2}{32}\right)}{27,03 (1 - \tau_p^{+2} L_F^+)}. \quad (5.23)$$

Darin sind  $L_F^+$  die dimensionslose Auftriebskraft der Partikel und  $k_s^+$  die dimensionslose Wandrauigkeit, die über folgende Beziehungen bestimmt werden können:

$$L_F^+ = \frac{3,08 \rho_g}{\rho_p d_p^+} \quad k_s^+ = \frac{k_s u^*}{\nu}. \quad (5.24)$$

In Gleichung 5.24 wird  $k_s$  als Wandrauigkeit und  $\nu$  als dynamische Viskosität eingesetzt.

In Abbildung 5.5 ist der Vergleich berechneter Ablagerungsgeschwindigkeiten mit experimentellen Ablagerungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Relaxationszeit für die Aschepartikel dargestellt. Wie Abbildung 5.5 zeigt, läßt sich eine sehr gute Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Werten für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Modell von Fan und Ahmadi [FA93] feststellen.

### 5.3 Haftwahrscheinlichkeit

Wie in Abschnitt 5.2 diskutiert, werden die Aschepartikel durch unterschiedliche Mechanismen an die Reaktorwände transportiert. Ob die Partikel, die auf die Reaktorwände auftreffen, wieder abprallen oder haften bleiben und zur Bildung einer Ablagerungsschicht beitragen, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die im Folgenden aufgelistet werden:

- Härte und Rauigkeit der Wandoberfläche;
- Partikelgeometrie (Kugel, Flocken, unregelmäßige Struktur usw.);
- Viskosität der Oberflächenschicht und des auftreffenden Partikels;
- Geschwindigkeit und Winkel des Aufpralls;
- Geschmolzene Anteile auf der Oberfläche.

Die meisten Modelle zur Beschreibung einer Haftwahrscheinlichkeit für auftreffende Partikel konzentrieren sich auf einen der oben genannten Faktoren.

Bei der Modellierung von Ascheablagerungen in Kohlefeuerungen wurde der Ansatz von Walsh et al. [WSL<sup>+</sup>90] zur Beschreibung der Haftwahrscheinlichkeit bisher am häufigsten verwendet. Ein fundamentaler Bestandteil dieses Modells ist, dass eine Gruppe von Partikeln eine bestimmte Haftwahrscheinlichkeit besitzt. Das heißt ein Teil der auftreffenden Partikel ( $p_{\text{Haft}}$ ) bleiben haften und der andere Teil ( $1 - p_{\text{Haft}}$ ) wird nicht angelagert [Kær01]. In dem Modell von Walsh et al. werden drei Szenarien unterschieden:

1. Anhaftende Partikel stoßen auf eine haftende oder nicht-haftende Oberfläche, werden angelagert und tragen so zum Wachstum der Ablagerungsschicht bei. Der Massenstrom, der zur Ablagerungsschicht addiert wird, ist abhängig vom Massenstrom der auftreffenden Partikel (vgl. 5.6) und der Haftwahrscheinlichkeit ( $p_{\text{Haft}}$ ).



2. Nicht-anhaftende Partikel stoßen auf eine haftende Oberfläche, werden angelagert und tragen so zum Wachstum der Ablagerungsschicht bei. Der Massenstrom, der zur Ablagerungsschicht addiert wird, ist abhängig vom Massenstrom der auftreffenden Partikel (vgl. 5.6) und dem Anteil der nicht-haftenden Partikel ( $1 - p_{\text{Haft}}$ ).
3. Nicht-anhaftende Partikel stoßen auf eine nicht-haftende Oberfläche und entfernen durch Erosion Teile aus der bestehenden Ablagerungsschicht. Die Erosionsrate ist abhängig von dem Anteil der nicht-haftenden Partikel ( $1 - p_{\text{Haft}}$ ) und dem Anteil der Oberfläche der nicht haftend ist.

Basierend auf diesen Annahmen kann eine Summenformel für die gesamte Haftwahrscheinlichkeit aller auftreffenden Partikel aufgestellt werden:

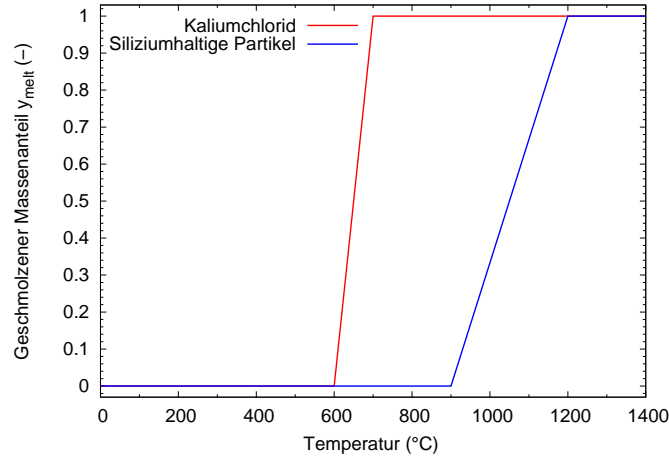
$$p_{\text{Haft}} = \underbrace{p(T_p)}_{\text{Haftende Partikel}} + \underbrace{[1 - p(T_p)] p_s(T_s)}_{\text{Haftende Oberfläche}} - \underbrace{k_e [1 - p(T_p)] [1 - p_s(T_s)]}_{\text{Nicht haftende Oberfläche und Partikel}} \quad (5.25)$$

Darin sind  $p(T_p)$  die Haftwahrscheinlichkeit der auftreffenden Partikel bei gegebener Partikeltemperatur  $T_p$ ,  $p_s(T_s)$  die Haftwahrscheinlichkeit der Wandoberfläche bei gegebener Oberflächentemperatur  $T_s$  und  $k_e$  die Erosivität der auftreffenden Partikel. Die erosive Wirkung auftreffender Partikel wird in dieser Arbeit jedoch nicht betrachtet.

Ansätze zur Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit werden in der Arbeit von Kær [Kær01] diskutiert und bewertet. So kann die Haftwahrscheinlichkeit über eine kritische Aufprallgeschwindigkeit, den Flüssiganteil im Partikel und der Ablagerungsschicht oder einer kritischen Viskosität bestimmt werden. Kær fand heraus, dass sich für Anwendungen mit Asche aus Biomasse (vor allem bei halmgutartiger Biomasse) der Ansatz über Flüssiganteile am besten eignet. Im Folgenden soll daher nur dieser Ansatz dargestellt werden, der auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wird.

Anhand von Ablagerungsuntersuchungen in Strohfeuerungsanlagen konnten Hansen et al. [HNF<sup>+</sup>00] und Nielsen [Nie98] feststellen, dass sich vermehrt siliciumhaltige Substanzen an den Reaktorwänden anlagern, sobald die angelagerten Alkalisalze (hauptsächlich Kaliumchlorid KCl) anfangen zu schmelzen. Ergebnisse dieser Untersuchungen deuteten darauf hin, dass sich eine haftende Oberfläche bildet. Hansen [Han98] entwickelte eine Methode basierend auf Flüssiganteilen, deren Ergebnisse sich sehr gut mit experimentellen Ergebnissen decken. Nielsen [Nie98] stellte für Biomasseaschen ein charakteristisches Schmelzverhalten fest. Demnach findet das Schmelzen in zwei Temperaturbereichen statt. Ein Bereich entspricht dem Schmelzen von Alkali-Salzen und der andere Bereich dem Schmelzen von siliciumhaltigen

Anteilen (hauptsächlich Siliciumdioxid  $\text{SiO}_2$ ). Kær [KRB04] verwendete in seinen Berechnungen zur Simulation der Ablagerungsbildung in Strohfeuerungsanlagen die in Abbildung 5.6 dargestellten Temperaturbereiche für das Schmelzverhalten der Asche.



**Abbildung 5.6:** Angenommene Schmelzkurven von KCl- und Siliciumhaltige Partikeln in Abhängigkeit der Temperatur [Kær01].

Ausgehend von diesen Annahmen kann der Anteil geschmolzener Asche im Partikel und der Ablagerungsschicht  $y_{\text{melt}}$  in Abhängigkeit der lokalen Temperatur  $T$  und der Aschezusammensetzung  $y$  bestimmt werden:

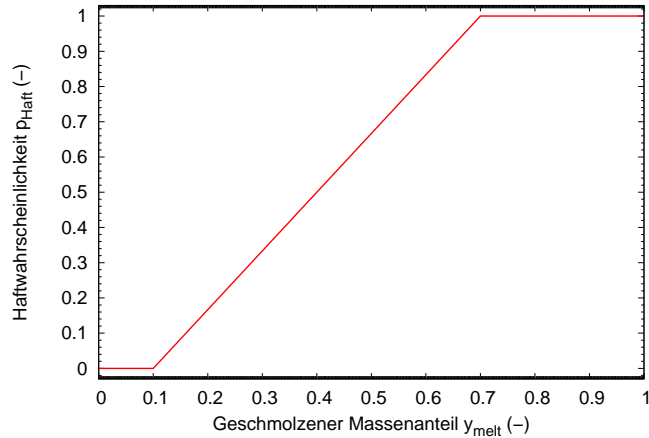
$$y_{\text{melt}}(T, y) = y_{\text{melt,KCl}}(T) \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{ges}}} + y_{\text{melt,SiO}_2}(T) \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{ges}}} . \quad (5.26)$$

Für die Berechnung der Haftwahrscheinlichkeiten wird in der vorliegenden Arbeit die in Abbildung 5.7 dargestellte Beziehung zwischen Haftwahrscheinlichkeit und Anteil an geschmolzener Asche verwendet [Kær01].

## 5.4 Physikalische Eigenschaften der Ablagerungsschicht

Wie in Abbildung 5.1 dargestellt, wird die Ablagerungsschicht in dieser Arbeit in eine feste, teilweise poröse Schicht und eine Schicht mit geschmolzenen Bestandteilen unterteilt. Je nach Viskosität dieser zweiten Schicht kann es zur Bildung einer abfließenden Schlackeschicht kommen, die jedoch in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wird. Der anhaftende Teil der Aschepartikel in Wandnähe wird je nach Temperatur der Ablagerungsschicht entweder der festen oder der geschmolzenen Schicht zugeordnet.

Auswirkungen einer Schlackeschicht an den Reaktorwänden auf den Gesamtprozess



**Abbildung 5.7:** Haftwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des flüssigen Anteils im Partikel/der Ablagerungsschicht [Kær01].

ergeben sich aus einer geänderten Wandtemperatur bzw. der Oberflächentemperatur der Schlackeschicht, anderen Wärmeleitkoeffizienten und geänderten Strahlungseigenschaften der Wand.

Die Oberflächentemperatur der Schlackeschicht  $T_s$  kann mit dem Wärmedurchgangswiderstand der Ablagerungsschicht  $R_s$  und dem Wärmestrom durch die Ablagerungsschicht  $\dot{q}$  über folgende Beziehung berechnet werden:

$$T_s = T_w + R_s \dot{q}. \quad (5.27)$$

Der effektive Wärmedurchgangswiderstand der Ablagerungsschicht kann über ihre einzelnen Schichtdicken  $dx_i$  und deren spezifische Wärmeleitfähigkeiten  $k_i$  approximiert werden:

$$R_s = \sum_i \frac{dx_i}{k_i}. \quad (5.28)$$

Richards et al. [RSH93] stellten für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit  $k$  von Ascheablagerungen eine Beziehung zwischen Porosität  $\varepsilon$  und Wärmeleitfähigkeit auf, die in dieser Arbeit angewendet wird:

$$k = (1 - F) k_{\text{fest}} + F k_g \quad \text{mit} \quad F = \frac{2^n}{2^n - 1} \left( 1 - \frac{1}{(1 + \varepsilon_s)} \right). \quad (5.29)$$

Darin sind  $k_g$  und  $k_{\text{fest}}$  die Wärmeleitfähigkeit des Gases bzw. des Feststoffanteils in der Ablagerungsschicht und  $n$  ein empirischer Parameter, der von Richards et al. [RSH93] mit dem Wert 6,5 angenommen wird. Die Porosität der Ablagerungsschicht

wird in Abhängigkeit des Feststoffvolumens  $V_{\text{fest}}$  und des Flüssigkeitsvolumens  $V_1$  (das die Poren des Feststoffes teilweise füllt) berechnet:

$$\varepsilon_s = 1 - \left[ (1 - \varepsilon_0) + \frac{V_1}{V_{\text{fest}}} (1 - \varepsilon_0) \right] . \quad (5.30)$$

Der Wert für die Anfangsporosität  $p_0$  wird wie bei Richards et al. [RSH93] auf 0,6 gesetzt.

Neben der geänderten Wärmeleitung durch die Ablagerungsschicht auf den Reaktorwänden spielt zudem die Änderung von Strahlungseigenschaften eine wesentliche Rolle bezüglich der Prozessbedingungen im Vergaserinneren. Für die Emissivität einer Schlackeschicht  $\epsilon_s$  aus Biomasseasche wurde aus Experimenten von Reid et al. [RHB09] folgende Beziehung in Abhängigkeit der Schlacketemperatur an der Oberfläche ( $T_s$ ) entwickelt:

$$\epsilon_s = 0,76 - 2,86 \cdot 10^{-5} T_s . \quad (5.31)$$

## 6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden numerische Ergebnisse mit den in den Kapiteln 3, 4 und 5 beschriebenen Modellen dargestellt und sofern möglich mit experimentellen Daten verglichen.

So werden in Abschnitt 6.1 die Validierungsergebnisse für den Reaktionsmechanismus der Ethylenglykolvergasung dargestellt und diskutiert. Weiterhin werden Charakteristiken wie Flammgeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten des Ethylenglykolmechanismus aufgezeigt und Konzentrationsprofile aus der detaillierten Vergasersimulation mit experimentellen Daten verglichen.

In Abschnitt 6.2 werden Ergebnisse mit dem Abbrandmodell für Kokspartikel dargestellt. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf Sensitivitätsanalysen mit Plausibilitätsprüfung und der Beschreibung von Simulationsergebnissen in detaillierten Vergasersimulationen. Für einen Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse bei gleicher Reaktorgeometrie reichten die bei der Verfassung dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Messdaten nicht aus. Auch wenn mit Abbrandmodellen vergleichbarer Grundstruktur sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten der Kohlevergasung erzielt wurden (vgl. z.B. [Bea96], [Hon00] und [För03]), besteht weiterer Forschungsbedarf, das entwickelte Modell mit experimentellen Daten aus der Vergasung verschiedener Biomassekokse zu validieren.

Abschnitt 6.3 beinhaltet Ergebnisse des Schlackemodells. Auch hier stehen für den Vergleich simulierter und experimenteller Ergebnisse keine Daten für den gewählten Reaktortyp zur Verfügung. Der Schwerpunkt der Ablagerungssimulation wurde in dieser Arbeit auf qualitative Aussagen zur Bildung einer Ablagerungsschicht und deren Einfluss auf den Vergasungsprozess gelegt. Weiterhin werden Ergebnisse der

Sensitivitätsanalyse bezüglich der gesamten Ablagerungsgeschwindigkeit von Asche-  
partikeln diskutiert.

## 6.1 Reaktionssystem für Ethylenglykol

Um die Verlässlichkeit von Reaktionsmechanismen zu überprüfen, vergleicht man deren Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten. Diese sollten dafür möglichst in Experimenten mit einfachen Strömungsbedingungen bestimmt werden, um den Einfluss der Strömungsbedingungen auf die Ergebnisse ausschließen zu können. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, eignen sich für diese Validierung experimentell bestimmte Flammgeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofile.

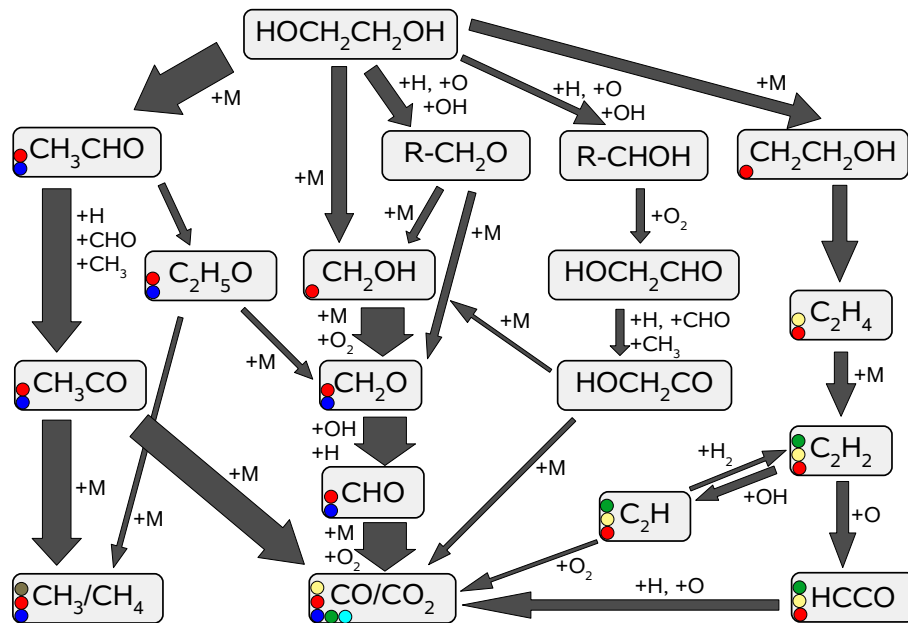
Für die Validierung des Reaktionsmechanismus der Ethylenglykoloxidation werden für den Hochtemperaturbereich in der Literatur keine experimentellen Daten (z.B. Flammgeschwindigkeiten, Konzentrationsprofile oder Zündverzugszeiten) beschrieben, die für eine Validierung des Gesamtmechanismus herangezogen werden können. Um dennoch Aussagen über die Verlässlichkeit des Reaktionsmechanismus machen zu können, werden in den folgenden Unterkapiteln Simulationsergebnisse für die wichtigsten Zwischenspezies des Ethylenglykolabbaus mit experimentellen Daten verglichen. Hierfür müssen zunächst die wesentlichen Zwischenspezies und Reaktionspfade der Ethylenglykolvergasung bestimmt werden. Abbildung 6.1 zeigt entsprechende Ergebnisse einer Reaktionsflussanalyse für die Ethylenglykoloxidation in einem idealen Rührkessel mit Luft bei fetten Bedingungen (Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2$ ), einer Anfangstemperatur von 1500 K und Atmosphärendruck.

Wesentliche Reaktionspfade sind bei diesen Bedingungen der Zerfall von Ethylenglykol zu Acetaldehyd mit anschließender Wasserstoffabstraktion zu  $\text{CH}_3\text{CO}$  und dem Zerfall zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{CO}$ . Weiterhin spielt der Zerfall über das  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal zu Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) eine wesentliche Rolle. Letzteres reagiert über  $\text{CHO}$  als Zwischenspezies zu einem Produktgasgemisch aus  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Allgemein wird der Ethylenglykolabbau bei fetten Bedingungen durch Zerfallsreaktionen bestimmt.

Ausgehend von der in Abbildung 6.1 dargestellten Reaktionsflussanalyse wurden folgende Zwischenspezies für die Validierung des Ethylenglykolmechanismus herangezogen:

**Acetaldehyd ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ):** Validierungsergebnisse bezüglich Flammgeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofilen werden für diese wichtige Zwischenspezies in Abschnitt 6.1.1 diskutiert.

**Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):** Die Reaktionen zu  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  sind sowohl bei der Ethanol- wie auch bei der Ethylenglykoloxidation wichtige Ab-



**Abbildung 6.1:** Reaktionsflussanalyse für eine Ethylenglykol-Luft-Mischung bei fetten Bedingungen ( $\phi = 2$ ) bei  $T = 1500$  K und  $p = 1$  atm. Die farbigen Punkte geben die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Submechanismus an (Rot: Ethanol, Blau: Acetaldehyd, Gelb: Ethen, Grün: Ethin, Braun: Methan, Türkis: Kohlenmonoxid).

baupfade (vgl. [Mar99]), so dass der Ethanol- und Ethylenglykolabbau über gleiche Zwischenspezies abläuft. Ergebnisse der Vergleiche simulierter Flammengeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofile mit experimentellen Daten für Ethanol werden in Abschnitt 6.1.2 dargestellt.

**Weitere Spezies ( $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ):** Diese sind wesentliche Zwischen- bzw. Endprodukte des Ethylenglykolabbaus. Simulierte Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten für diese Spezies werden in Anhang C dargestellt und deren Ergebnisse in Abschnitt 6.1.3 kurz zusammengefasst.

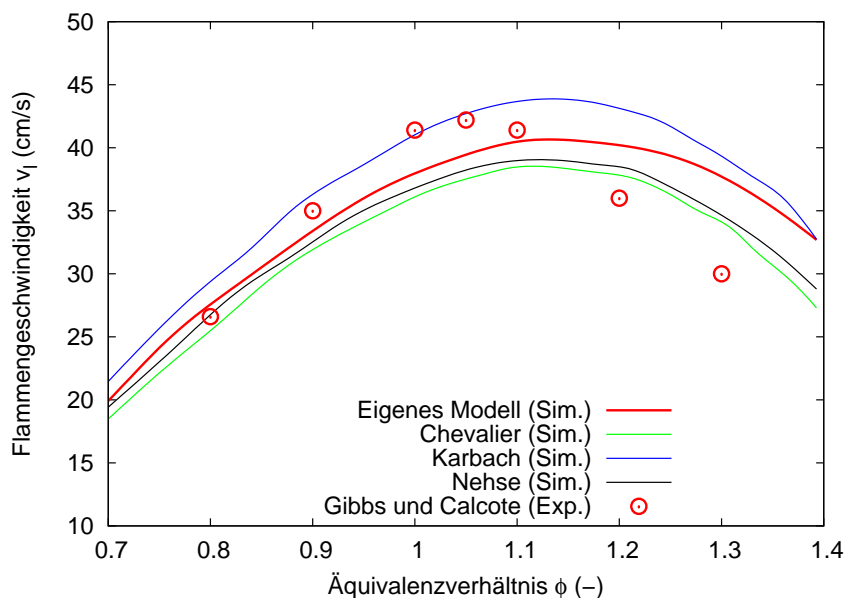
Aus Ergebnissen dieser Validierungsexperimente kann die Verlässlichkeit des Reaktionsmechanismus für Ethylenglykol abgeschätzt werden.

Da die Flugstromvergasung häufig bei hohen Drücken bis 100 bar durchgeführt wird, werden in Abschnitt 6.1.4 Ergebnisse für Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten bei hohen Drücken diskutiert.

In Abschnitt 6.1.5 werden die Simulationsergebnisse von Flammengeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofilen von Ethylenglykol dargestellt und in einer Plausibilitätsprüfung bewertet.

### 6.1.1 Validität des Reaktionssystems für Acetaldehyd

Zur Überprüfung der Elementarreaktionen der Acetaldehyd-Oxidation wurden Messungen von Acetaldehyd/Luft-Flammen unter Standardbedingungen ( $p = 1$  bar und  $T_u = 298$  K) für Äquivalenzverhältnisse von 0,7 bis 1,4 herangezogen (vgl. Abbildung 6.2). Da aus der Literatur lediglich die von Gibbs und Calcote [GC59] bestimmten Flammgeschwindigkeiten für Acetaldehyd vorliegen, wurden die mit dem Ethylenglykolmechanismus berechneten Ergebnisse mit Simulationsergebnissen weiterer Mechanismen verglichen. Hierfür wurden die Ergebnisse der Mechanismen von Chevalier [Che93], Karbach [Kar97] und Nehse [Neh01] dargestellt.



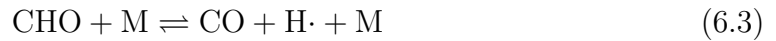
**Abbildung 6.2:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Acetaldehyd-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Gibbs und Calcote [GC59] und Simulationsergebnissen von Chevalier [Che93], Karbach [Kar97] und Nehse [Neh01] jeweils bei  $T_u = 298$  K und  $p = 1$  bar in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.

Abbildung 6.2 zeigt, dass die mit dem entwickelten Reaktionsmechanismus berechneten Flammgeschwindigkeiten nicht exakt mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Jedoch zeigt der Vergleich mit Simulationsergebnissen mit anderen Reaktionsmechanismen, dass die Abweichungen der Simulationen jeweils in ähnlichen Größenordnungen bezüglich der Experimente liegen.

Sensitivitätsanalysen für den berechneten Äquivalenzbereich zeigen, dass sich vor allem folgende Reaktionen beschleunigend auf die Flammgeschwindigkeit auswirken:

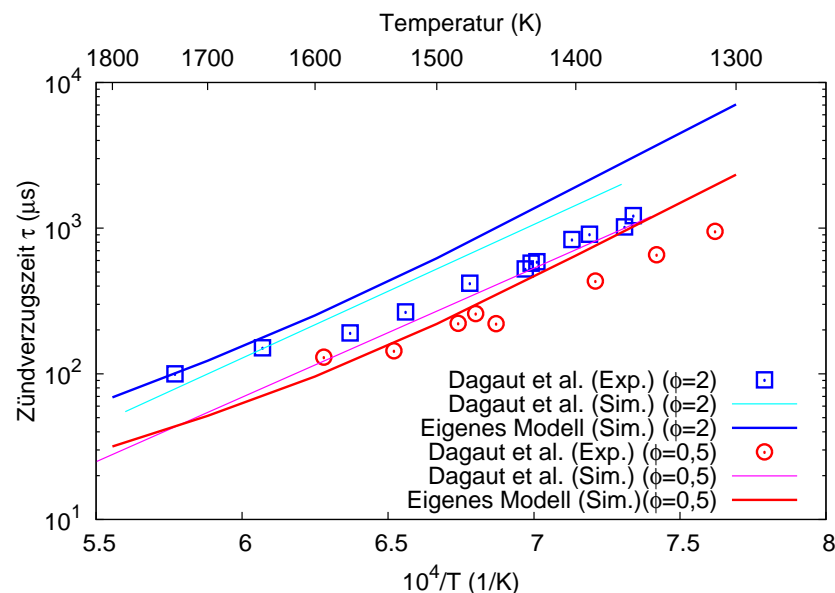






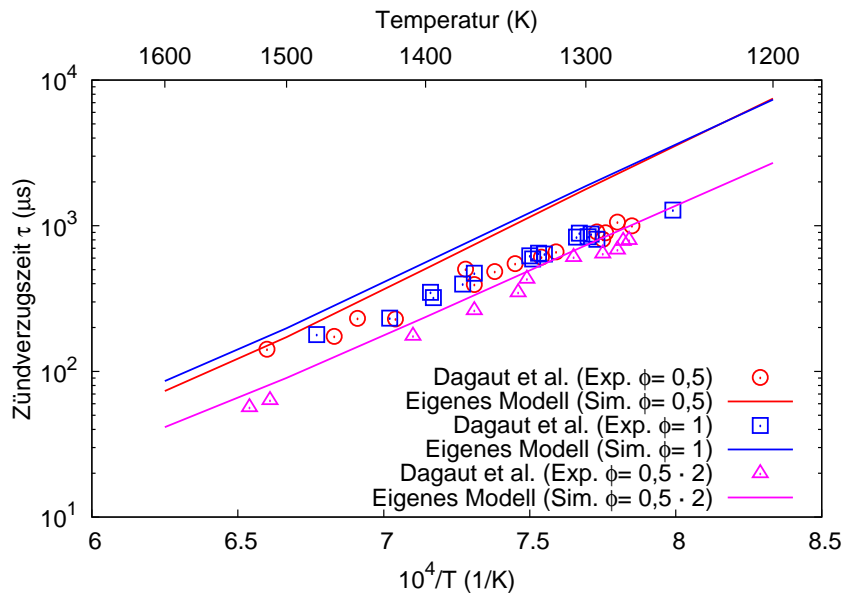
Generell nimmt der Einfluss von Reaktionen mit  $\text{CH}_3\text{CHO}$  auf die Flammgeschwindigkeit mit steigendem Äquivalenzverhältnis ab. Daraus kann gefolgert werden, dass die vermeintlich zu hohen Flammgeschwindigkeiten bei fetten Bedingungen auf Reaktionen des Knallgas- und  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Systems zurückzuführen sind.

Dagaut et al. [DRV<sup>+</sup>95] untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Zündung von Acetaldehyd-Sauerstoff-Argon-Mischungen bei unterschiedlichen Drücken und Äquivalenzverhältnissen. Entsprechende Ergebnisse der Zündverzugszeiten sind in den Abbildungen 6.3 und 6.4 für Drücke von 3,5 bar und 5 bar dargestellt.



**Abbildung 6.3:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Acetaldehyd-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen und simulierten Werten von Dagaut et al. [DRV<sup>+</sup>95] für die Mischungen  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{Ar} = 1\%/1,25\%/97,75\%$  ( $\phi = 2$ ) und  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{Ar} = 0,5\%/2,5\%/97\%$  ( $\phi = 0,5$ ) jeweils bei  $p = 3,5$  atm.

Die simulierten Zündverzugszeiten mit dem Ethylenglykolmechanismus werden für Berechnungen bei einem Druck von 3,5 bar neben den experimentellen Daten auch mit Simulationsergebnissen von Dagaut et al. [DRV<sup>+</sup>95] verglichen. Abbildung 6.3 zeigt, dass die mit dem eigenen Modell simulierten Zündverzugszeiten sowohl für  $\phi = 2$  als auch für  $\phi = 0,5$  etwas höher sind als diejenigen der Experimente. Jedoch weichen die simulierten Ergebnisse mit dem von Dagaut et al. entwickelten Modell um gleiche Größenordnungen von den Experimenten ab.

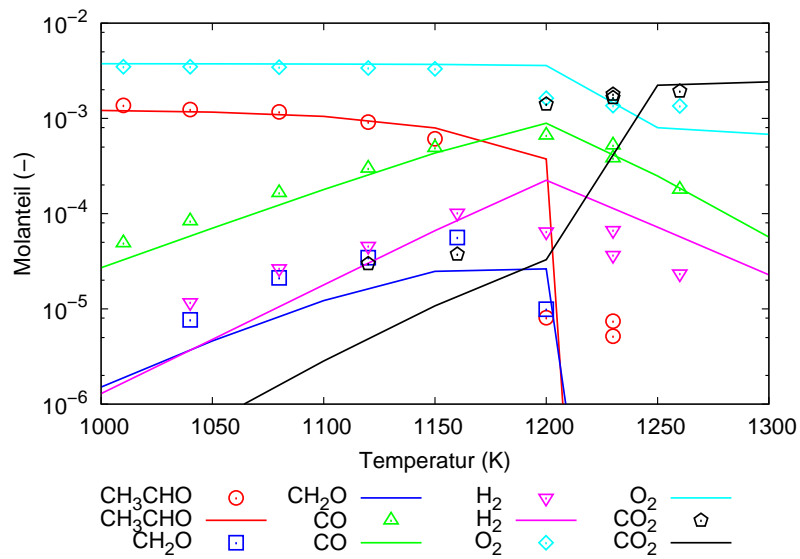


**Abbildung 6.4:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Acetaldehyd-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Dagaut et al. [DRV<sup>+</sup>95] für die Mischungen  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{Ar} = 0,5\%/2,5\%/97\%$  ( $\phi = 0,5$ ),  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{Ar} = 1\%/2,5\%/96,5\%$  ( $\phi = 1$ ) und  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{Ar} = 1\%/5\%/94\%$  ( $\phi = 0,5 \cdot 2$ ) jeweils bei  $p = 5$  bar.

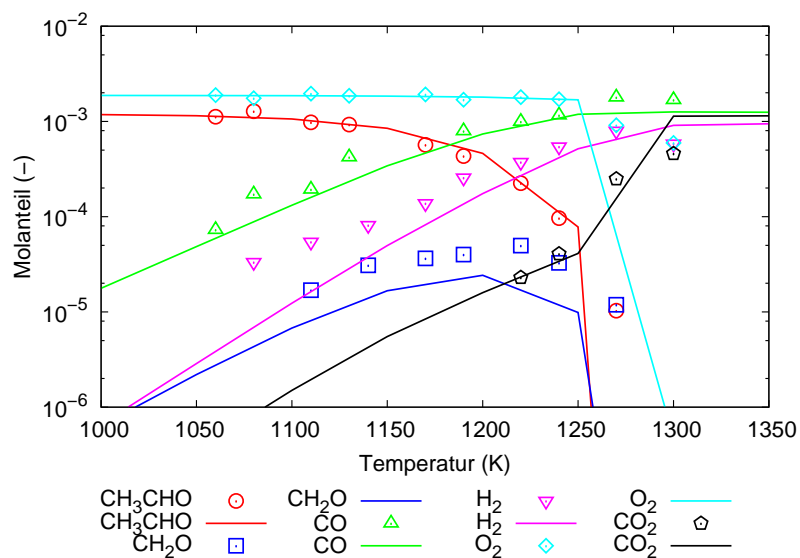
Die simulierten Zündverzugszeiten mit dem Ethylenglykolmechanismus zeigen im Vergleich mit experimentellen Daten bei 5 bar (vgl. Abbildung 6.4) ein ähnliches Verhalten wie bei 3,5 bar.

Es kann festgehalten werden, dass Berechnungen der Zündverzugszeiten für Acetaldehyd-Sauerstoff-Argon-Mischungen mit dem entwickelten Mechanismus etwas zu hohe Ergebnisse liefern.

Weiterhin bestimmten Dagaut et al. [DRV<sup>+</sup>95] temperaturabhängige Konzentrationsprofile für Acetaldehyd-Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen bei verschiedenen Drücken und Äquivalenzverhältnissen. Die entsprechenden Ergebnisse, die durch gaschromatographische Untersuchungen charakterisiert wurden, sind in den Abbildungen 6.5 und 6.6 dargestellt. Dagaut et al. stellten fest, dass Acetaldehyd sehr schnell zu CO und Formaldehyd umgewandelt wird. Diese Trends können durch Simulationen mit dem Ethylenglykolmechanismus wiedergeben werden. Auch wenn die Werte der simulierten Konzentrationsprofile von Formaldehyd generell und die von Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen kleiner als entsprechende experimentelle Werte sind, kann doch von einer sehr guten Übereinstimmung von simulierten und experimentellen Konzentrationsprofilen gesprochen werden.



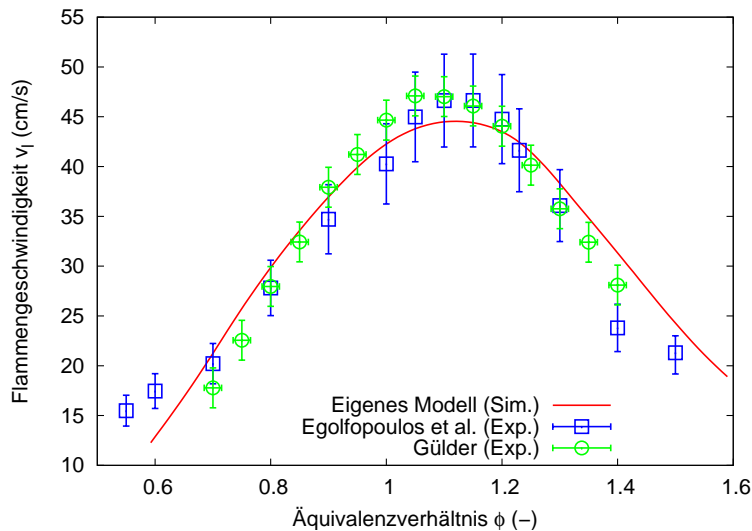
**Abbildung 6.5:** Simulierte Konzentrationsprofile für Acetaldehyd-Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Dagaut et al. [DRV<sup>+</sup>95] für die Mischung  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,124\%/0,375\%/99,5\%$  ( $\phi = 0,8$ ) bei  $p = 1 \text{ atm}$ .



**Abbildung 6.6:** Simulierte Konzentrationsprofile für Acetaldehyd-Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Dagaut et al. [DRV<sup>+</sup>95] für die Mischung  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,12\%/0,1875\%/99,69\%$  ( $\phi = 1,6$ ) bei  $p = 1 \text{ atm}$ .

### 6.1.2 Validität des Reaktionssystems für Ethanol

Die Validität des Reaktionssystems für Ethanol wird mittels Flammgeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofilen überprüft. Hierfür werden experimentell bestimmte Flammgeschwindigkeiten von Ethanol-Luft-Flammen von Gülder [Gül82] und Egolfopoulos et al. [EDL92] herangezogen. Abbildung 6.7 zeigt dabei den Vergleich simulierter Flammgeschwindigkeiten mit experimentellen Werten bei der Anfangstemperatur  $T_u = 298$  K und einem Druck von  $p = 1$  bar (Gülder) bzw.  $p = 1$  atm (Egolfopoulos et al.). Der Vergleich zeigt, dass die Werte der simulierten Ergebnisse bei sehr mageren Bedingungen etwas kleiner und bei fetten Bedingungen etwas größer sind als die entsprechenden experimentellen Werte. Trotz dieser Abweichungen, kann die Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Flammgeschwindigkeiten als sehr gut bezeichnet werden.



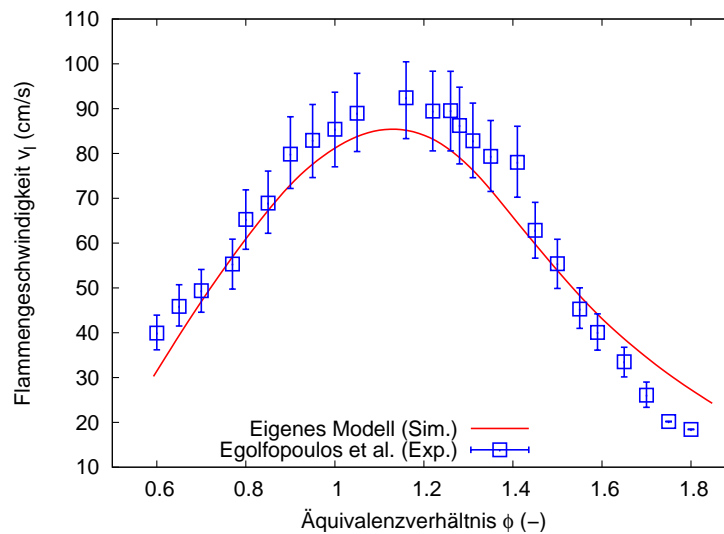
**Abbildung 6.7:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Ethanol-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Egolfopoulos et al. [EDL92] und Gülder [Gül82] jeweils bei  $T_u = 298$  K und  $p = 1$  atm /  $p = 1$  bar in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.

Der Vergleich simulierter Flammgeschwindigkeiten mit experimentellen Daten von Egolfopoulos et al. [EDL92], die bei  $T_u = 453$  K und  $p = 1$  atm bestimmt wurden (vgl. Abbildung 6.8), zeigt die gleichen Trends bezüglich der Abweichungen bei mageren und fetten Bedingungen. Die Übereinstimmung von simulierten und experimentellen Flammgeschwindigkeiten ist jedoch auch für diese Bedingungen sehr gut.

Sensitivitätsanalysen bei fetten Bedingungen haben für beide Fälle gezeigt, dass der Betrag der laminaren Flammgeschwindigkeit hauptsächlich von folgenden Reaktionen abhängt:

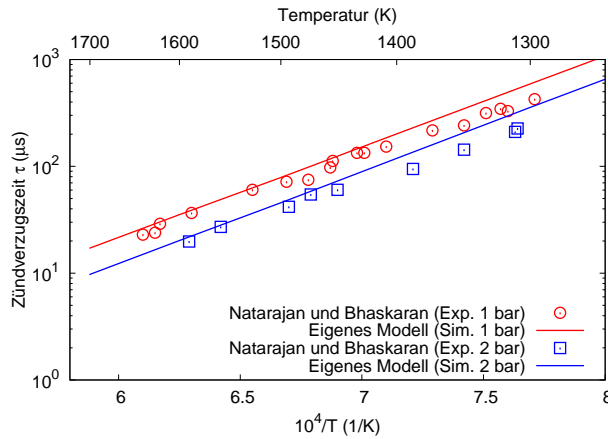


Dabei hat Reaktion 6.4 einen positiven Einfluss auf die Flammgeschwindigkeit und Reaktion 6.5 einen Negativen. Wie bei Acetaldehyd weisen Reaktionen mit dem Brennstoff sehr geringe Sensitivitäten bezüglich der Flammgeschwindigkeiten auf. Ursachen für die Abweichungen bei fetten Bedingungen sind also wiederum im verwendeten Grundmechanismus zu suchen.

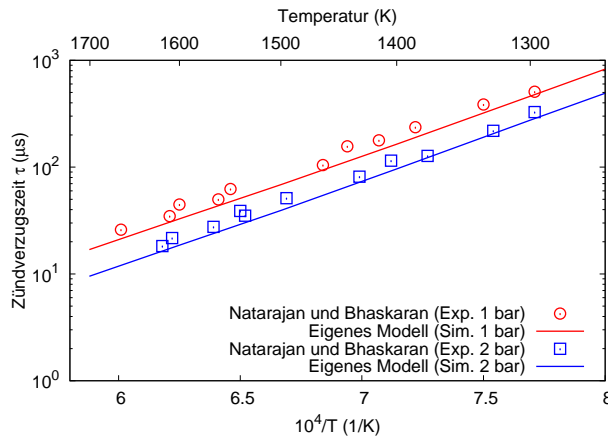


**Abbildung 6.8:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Ethanol-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Egolfopoulos et al. [EDL92] bei  $T_u = 453$  K und  $p = 1$  atm in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.

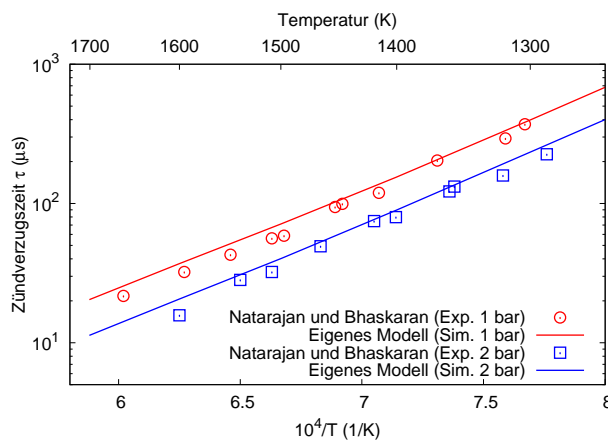
Im Folgenden werden Ergebnisse simulierter Zündverzugszeiten für Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen mit experimentellen Werten von Natarajan und Bhaskaran [NB81] und Dunphy und Simmie [DPS91] bei verschiedenen Drücken und Äquivalenzverhältnissen verglichen. Die simulierten Zündverzugszeiten sind für die Äquivalenzverhältnisse  $\phi = 0,5$  und  $\phi = 2$  etwas größer und für  $\phi = 1$  etwas kleiner als entsprechende experimentelle Daten von Natarajan und Bhaskaran. Bei dem Vergleich von simulierten Ergebnissen mit experimentellen Zündverzugszeiten von Dunphy und Simmie läßt sich der Trend ausmachen, dass die simulierten Werte bei niedrigen Temperaturen etwas zu hoch und bei hohen Temperaturen etwas zu niedrig berechnet werden. Generell kann jedoch auch für die Zündverzugszeiten von Ethanol von einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulationen gesprochen werden.



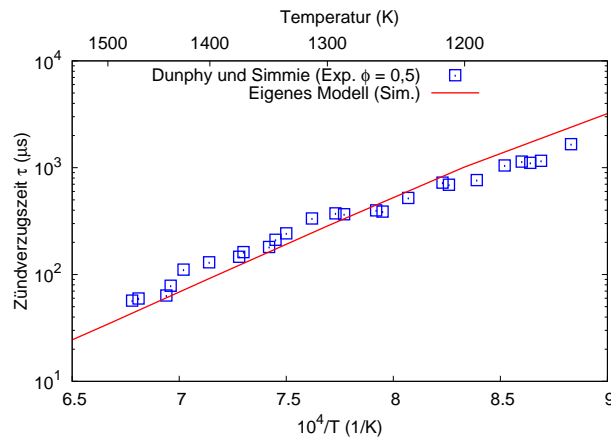
**Abbildung 6.9:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Natarajan und Bhaskaran [NB81] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 1,43\%/8,57\%/90\%$  ( $\phi = 0,5$ ) bei  $p = 1$  bar und  $p = 2$  bar.



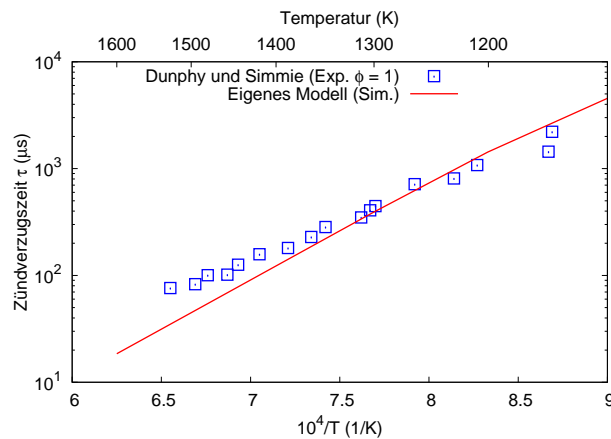
**Abbildung 6.10:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Natarajan und Bhaskaran [NB81] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 2,5\%/7,5\%/90\%$  ( $\phi = 1$ ).



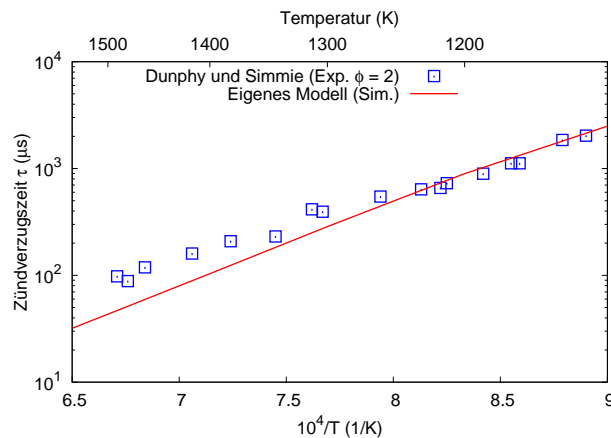
**Abbildung 6.11:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Natarajan und Bhaskaran [NB81] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 4\%/6\%/90\%$  ( $\phi = 2$ ).



**Abbildung 6.12:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit exp. Werten von Dunphy und Simmie [DPS91] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 1,25\%/7,5\%/91,25\%$  ( $\phi = 0,5$ ) bei  $p = 3,3$  bar.



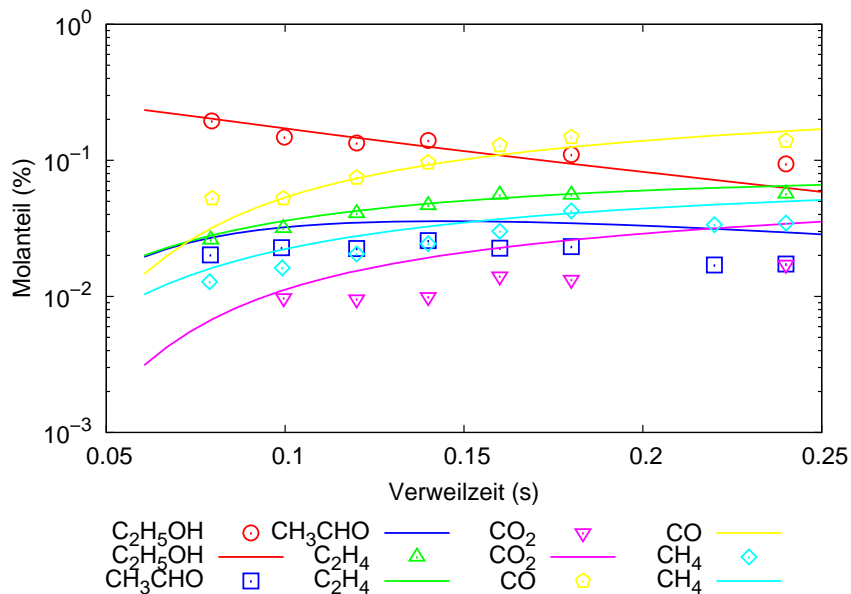
**Abbildung 6.13:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit exp. Werten von Dunphy und Simmie [DPS91] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 1,25\%/3,75\%/95\%$  ( $\phi = 1$ ) bei  $p = 3,5$  bar.



**Abbildung 6.14:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit exp. Werten von Dunphy und Simmie [DPS91] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 2,5\%/3,75\%/93,25\%$  ( $\phi = 2$ ) bei  $p = 3,4$  bar.

Aboussi [Abo91] untersuchte die Ethanoloxidation in einem idealen Rührkessel in einem Temperaturbereich zwischen 1000 und 1200 K. Die Versuche wurden bei Äquivalenzverhältnissen von  $\phi = 0,2 - 2$  mit festgelegten Ethanolkonzentrationen von 0,3 % durchgeführt. Die Konzentrationsprofile wurden in Abhängigkeit der Verweilzeit im Reaktor bestimmt. In den Abbildungen 6.15 ( $\phi = 1$ ) und 6.16 ( $\phi = 2$ ) werden mit dem Ethylenglykolmechanismus berechnete Ergebnisse mit den Daten von Aboussi verglichen.

Dieser Vergleich zeigt, dass für beide Äquivalenzverhältnisse die simulierten Konzentrationswerte für  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  zu hoch berechnet werden. Bei  $\phi = 1$  resultieren aus den Simulationen zudem zu hohe Konzentrationen für  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Für die Berechnungen mit  $\phi = 2$  lassen sich zusätzlich zu hohe  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Konzentrationen und etwas zu niedrige  $\text{CO}$ -Konzentrationen feststellen. Auch wenn die Abweichungen der simulierten Ergebnisse in einem akzeptablen Bereich liegen, kann der Ethanolsubmechanismus bezüglich Konzentrationsprofilen weiter optimiert werden.

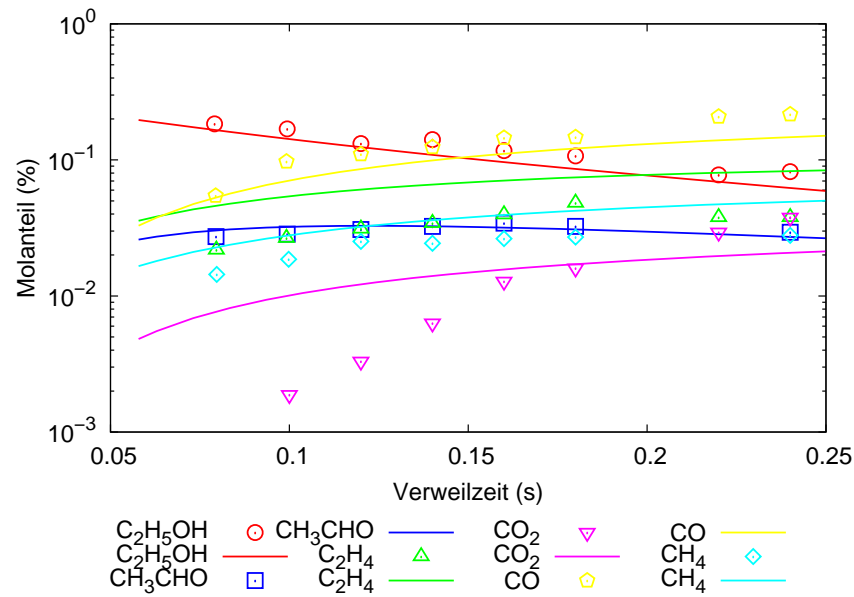


**Abbildung 6.15:** Simulierte Konzentrationsprofile für Ethanol-Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Aboussi [Abo91] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,3\%/0,9\%/98,8\%$  ( $\phi = 1$ ) bei  $p = 1$  atm.

### 6.1.3 Validität des Reaktionssystems für weitere Spezies

In Anhang C werden Validierungsexperimente für den  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Grundmechanismus dargestellt. Auch wenn dieser Mechanismus bereits in der Arbeit von Heghes [Heg06] bezüglich Flammgeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten von  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , Methan, Ethin, Ethen, Ethan, Propan und Butan validiert wurde, muss eine erneute Validierung vorgenommen werden, da in der vorliegenden Arbeit die Reaktionsgeschwindig-





**Abbildung 6.16:** Simulierte Konzentrationsprofile für Ethanol-Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Aboussi [Abo91] für die Mischung  $C_2H_5OH/O_2/N_2 = 0,3\%/0,45\%/99,25\%$  ( $\phi = 2$ ) bei  $p = 1$  atm.

keiten mancher Reaktionen leicht geändert wurden und durch den Submechanismus mit Ethylenglykol neue mögliche Reaktionspfade implementiert sind.

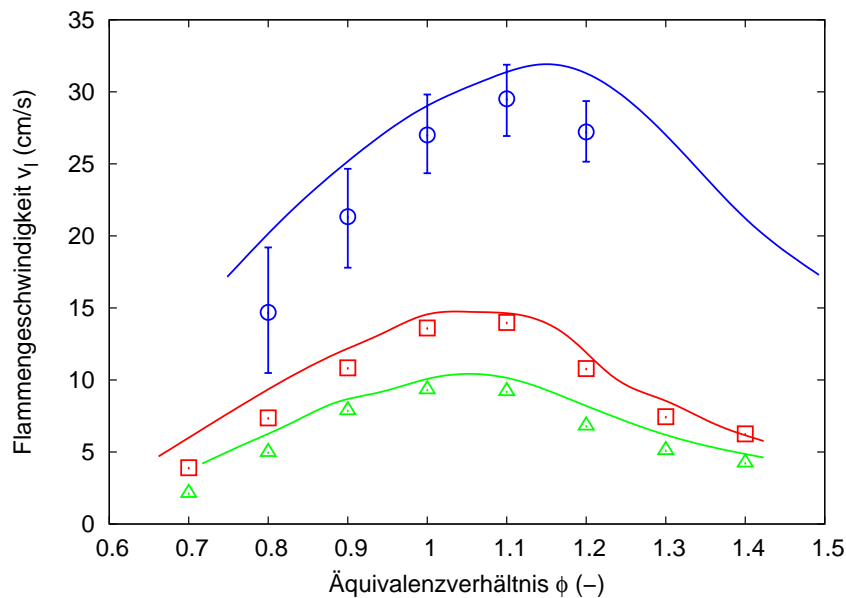
So werden in Anhang C zusätzlich zu den Ergebnissen in Kapitel 6.1 Zündverzugszeiten und Flammgeschwindigkeiten von Wasserstoff-, Methan-, Ethin-, Ethen- und Ethangemischen mit experimentellen Werten verglichen. Zudem werden simulierte Flammgeschwindigkeiten einer  $CO-H_2$ -Luft-Flamme anhand von experimentellen Werten überprüft. Alle Vergleiche simulierter Werte weisen dabei eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten auf.

Generelle Aussagen zu Flammgeschwindigkeiten oder Zündverzugszeiten lassen sich aus diesen Ergebnissen nicht ableiten. Bei den Simulationsergebnissen von Methan und Ethan ist lediglich die Tendenz etwas zu hoher Flammgeschwindigkeiten bei fetten Bedingungen zu erkennen, die jedoch durch die weiteren Flammgeschwindigkeiten von  $CO$ ,  $H_2$ , Ethin und Ethan nicht bestätigt wird.

#### 6.1.4 Validität des Reaktionssystems bei hohen Drücken

Häufig werden die Brennstoffe in Flugstromvergasungsanlagen bei hohen Drücken (bis ca. 100 bar) umgesetzt. Um computergestützte Parameterstudien zur Bestimmung des Druckeinflusses auf die Umsatzgeschwindigkeit oder die Produktverteilung durchzuführen, ist es notwendig, den entsprechenden Reaktionsmechanismus bezüglich Experimenten bei hohen Drücken zu validieren.

Im Folgenden werden in Abbildung 6.17 simulierte Flammgeschwindigkeiten von Ethanol-Luft- und Methan-Luft-Flammen mit entsprechenden Experimenten bei Drücken von 10 und 20 bar verglichen. Dieser Vergleich zeigt, dass die simulierten Flammgeschwindigkeiten sowohl für Ethanol-Luft- als auch für Methan-Luft-Flammen leicht oberhalb der experimentellen Werte von Jerzembeck et al. [JGP09] bzw. von Rozenchan et al. [RZLT02] liegen.

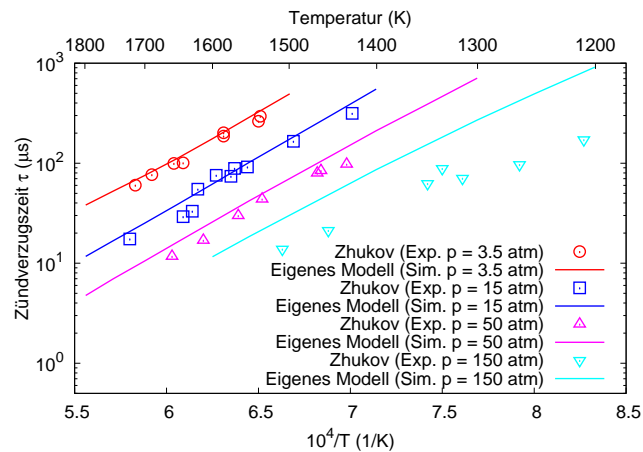


**Abbildung 6.17:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Ethanol-Luft- und Methan-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Jerzembeck et al. [JGP09] für Ethanol bei  $p = 10$  bar und  $T_u = 373$  K (blau) und Rozenchan et al. [RZLT02] für Methan bei  $p = 10$  bar (rot) und  $p = 20$  bar (grün) bei  $T_u = 298$  K in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.

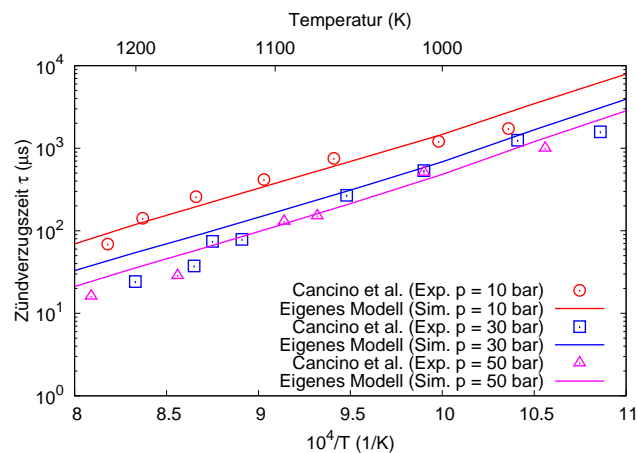
Weiterhin werden in den Abbildungen 6.18, 6.19 und 6.20 simulierte Zündverzugszeiten von Methan- und Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen mit experimentellen Messwerten bei Drücken zwischen 3,5 und 150 bar verglichen.

Aus Abbildung 6.18 ist ersichtlich, dass sich durch Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus für Ethylenglykol experimentelle Zündverzugszeiten für Methan-Sauerstoff-Argon-Mischungen bis zu einem Druck von 15 bar sehr gut berechnen lassen. Ab 50 bar weichen die Simulationen von den experimentellen Daten hin zu höheren Zündverzugszeiten ab.

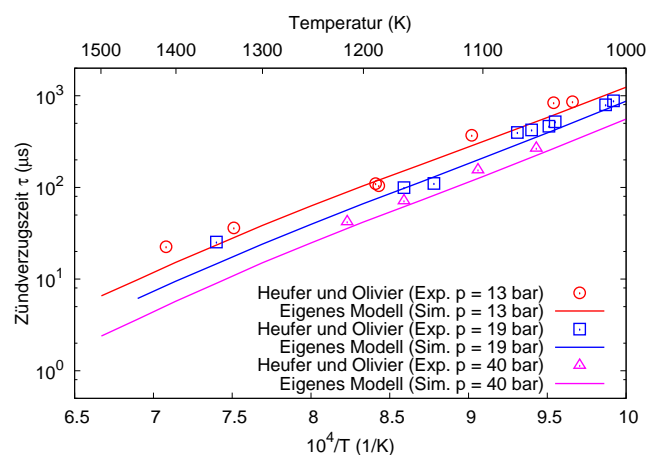
Sowohl die experimentell bestimmten Zündverzugszeiten für Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen von Cancino et al. [CFOS10] (vgl. Abbildung 6.19) wie auch diejenigen von Heufer und Olivier [HO10] (vgl. Abbildung 6.20) für den Druckbereich zwischen 10 und 50 bar werden durch die entsprechenden Simulationsergebnisse sehr gut wiedergegeben.



**Abbildung 6.18:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Methan-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Zhukov [Zhu09] für die Mischungen  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 4,88\%/19,5\%/75,62\%$  ( $\phi = 0,5$ ) bei hohen Drücken.



**Abbildung 6.19:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Cancino et al. [CFOS10] für die Mischungen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 6,4\%/19,2\%/74,4\%$  ( $\phi = 1$ ) bei hohen Drücken.



**Abbildung 6.20:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Heufer und Olivier [HO10] für die Mischungen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Ar} = 6,4\%/19,2\%/74,4\%$  ( $\phi = 1$ ) bei hohen Drücken.

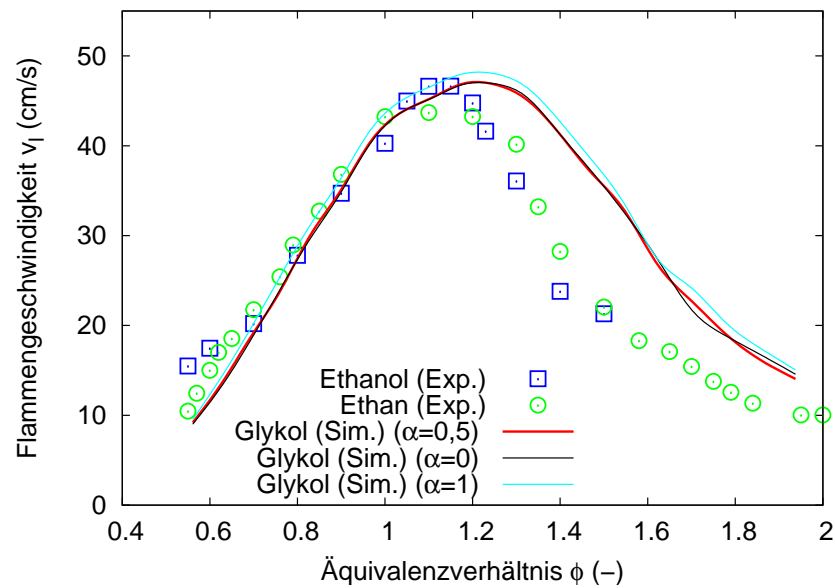
Die Validierungsergebnisse bezüglich hoher Drücke zeigen, dass der entwickelte Reaktionsmechanismus auch bei hohen Drücken bis ca. 40 bar eingesetzt werden kann. Will man den Mechanismus auch bei Drücken über 40 bar verwenden, sollten weitere Vergleiche mit zu bestimmenden experimentellen Daten herangezogen werden.

### 6.1.5 Charakteristiken des Reaktionssystems von Ethylenglykol

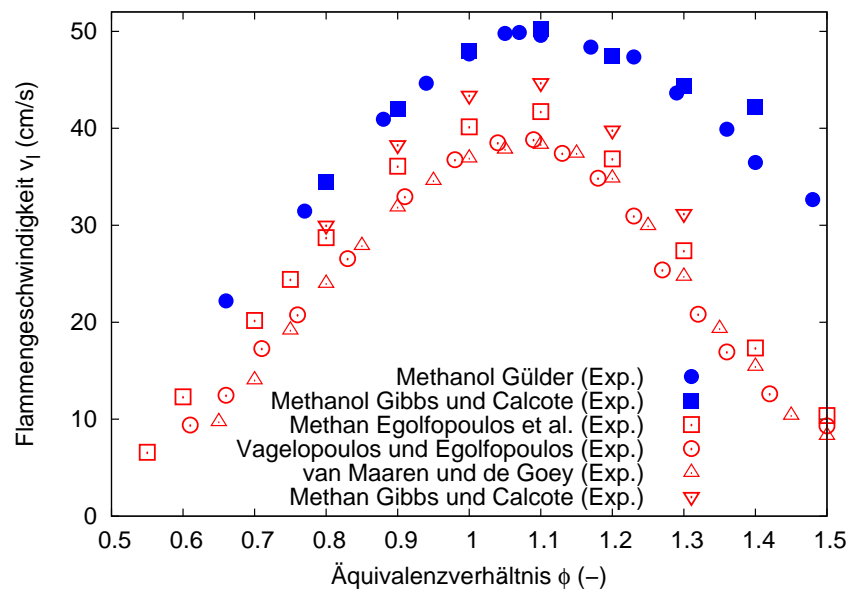
Wie bereits diskutiert, liegen keine experimentellen oder numerischen Ergebnisse bei einfachen Strömungsverhältnissen vor, mit denen der Submechanismus für Ethylenglykol validiert werden könnte. Daher werden simulierte Zündverzugszeiten und Flammengeschwindigkeiten mit experimentellen Daten der Ethan- und Ethanoloxidation bei gleichen Bedingungen verglichen. Zudem werden Konzentrationsprofile aus der CFD-Simulation mit ANSYS FLUENT mit experimentellen Daten der Ethylenglykolvergasung aus der REGA-Versuchsanlage des KIT verglichen [RER]. Die REGA-Versuchsanlage wird in Anhang F kurz beschrieben.

In Abbildung 6.21 werden simulierte Flammengeschwindigkeiten einer Ethylenglykol-Luft-Flamme mit experimentell bestimmten Flammengeschwindigkeiten von Ethan-Luft- und Ethanol-Luft-Flammen verglichen. Bei Äquivalenzverhältnissen unterhalb von  $\phi = 1,1$  liegen die Flammengeschwindigkeiten von Ethylenglykol, Ethanol und Ethan im gleichen Wertebereich und weisen ähnliche Charakteristika auf. Für Äquivalenzverhältnisse größer als  $\phi = 1,1$  sind die Flammengeschwindigkeiten von Ethylenglykol höher als diejenigen von Ethanol und Ethan.

Gibbs und Calcote [GC59] untersuchten den Effekt unterschiedlicher Molekularstrukturen auf die Flammengeschwindigkeit. Sie fanden heraus, dass durch das Ersetzen eines H-Radikals mit einer OH-Gruppe höhere Flammengeschwindigkeiten zu erwarten sind. Dieser Sachverhalt konnte auch durch den Vergleich von Flammengeschwindigkeiten aus neueren Experimenten von Egolfopoulos et al. für Ethan-[EZL90] und Ethanolflammen [EDL92] bestätigt werden (vgl. Abbildung 6.21). Der Vergleich von experimentellen Flammengeschwindigkeiten von Methan und Methanol in Abbildung 6.22 zeigt die gleichen Charakteristika höherer Flammengeschwindigkeiten durch die OH-Gruppe. Dieser Effekt scheint jedoch bei größer werdenden Molekülstrukturen nur noch in abgeschwächter Form ausgeprägt zu sein (vgl. Abbildung 6.21). Diesen Untersuchungen folgend sollten daher Flammengeschwindigkeiten von Ethylenglykol wegen der weiteren Substitution eines H-Radikals durch eine OH-Gruppe geringfügig größer sein als Flammengeschwindigkeiten von Ethanol oder Ethan.

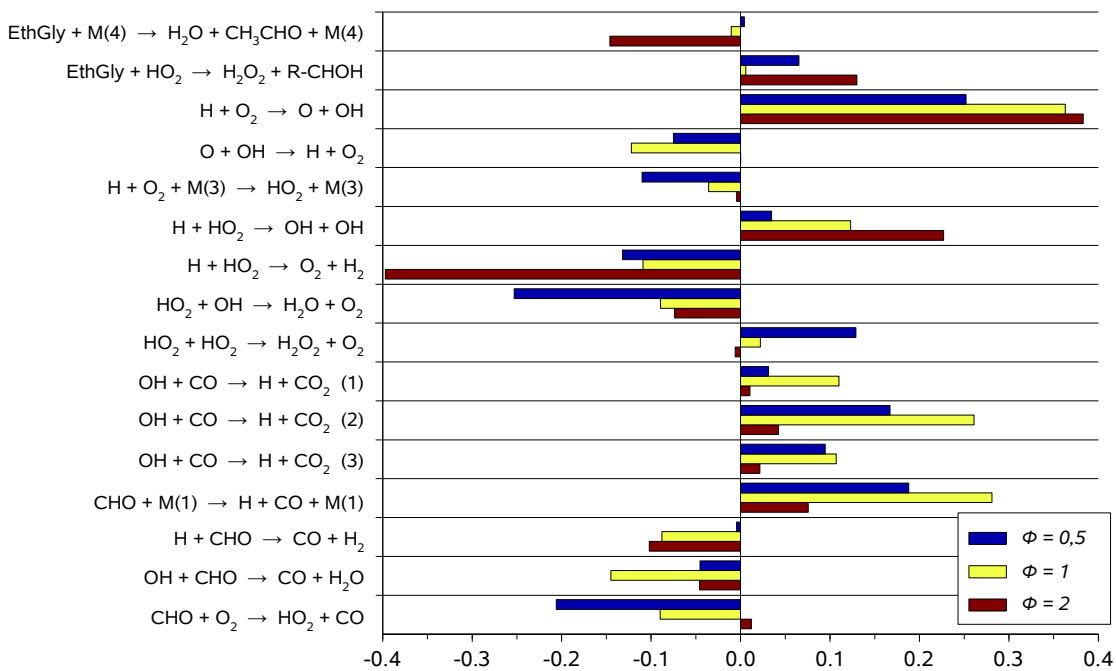


**Abbildung 6.21:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Ethylenglykol-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten für Ethan-Luft-Flammen von Egolfopoulos et al. [EZL90] und für Ethanol-Luft-Flammen von Egolfopoulos et al. [EDL92] jeweils bei  $p = 1$  bar und  $T_u = 298$  K in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses. Simulierte Ergebnisse mit verschiedenen  $\alpha$ -Werten für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch Gleichung 3.13.



**Abbildung 6.22:** Vergleich experimenteller Flammgeschwindigkeiten von Methan-Luft-Mischungen von Egolfopoulos et al. [EZL90], Vagelopoulos und Egolfopoulos [VE94], van Maaren und de Goey [vd94] und Gibbs und Calcote [GC59] mit Methanol-Luft-Mischungen von Gülder [Gül82] und Gibbs und Calcote [GC59] bei  $T_u = 298$  K und  $p = 1$  bar.

Wie Abbildung 6.21 zu entnehmen ist, trifft dies für Äquivalenzverhältnisse  $\phi > 1,1$  zu. Der Trend, dass vor allem bei fetten Bedingungen die Flammengeschwindigkeiten durch eine Substitution eines H-Radikals mit einer OH-Gruppe größer werden, wird durch den Vergleich von Methan- und Methanolfammen bestätigt. Dennoch sollten die im Vergleich zu Ethan- und Ethanolflammen erhöhten Flammengeschwindigkeiten von Ethylenglykolflammen kritisch bewertet werden. Erstens weil der Trend größerer Flammengeschwindigkeiten bei fetten Bedingungen durch den Vergleich von Ethan- und Ethanolflammen nicht bestätigt wird und zweitens da auch im Grundmechanismus für die Flammengeschwindigkeiten von Methan-, Ethen-, Acetaldehyd- und Ethanolflammen bei fetten Bedingungen erhöhte Werte simuliert wurden.



**Abbildung 6.23:** Sensitivitätsanalyse für das Reaktionssystem von Ethylenglykol bezüglich laminarer Flammengeschwindigkeiten bei  $T_{\text{fl}} = 298$  K und  $p = 1$  bar für die Äquivalenzverhältnisse  $\phi = 0,5$ ,  $\phi = 1$  und  $\phi = 2$ .

In Abbildung 6.21 werden zudem simulierte Flammengeschwindigkeiten unterschiedlicher Ethylenglykolmechanismen miteinander verglichen. Die Mechanismen unterscheiden sich dabei durch den  $\alpha$ -Faktor in der für die Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten verwendeten Bell-Evans-Polanyi-Gleichung (Gleichung: 3.13). Der Vergleich der Reaktionsmechanismen, die mit den  $\alpha$ -Werten 0, 0,5 und 1 berechnet wurden, zeigt, dass die Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. die Wahl des  $\alpha$ -Wertes keinen nennenswerten Einfluss auf die Flammengeschwindigkeit hat.

Die Ergebnisse einer Sensitivitätsanalyse bezüglich des Einflusses einzelner Reaktionen auf die Flammengeschwindigkeit von Ethylenglykol-Flammen sind in Abbildung

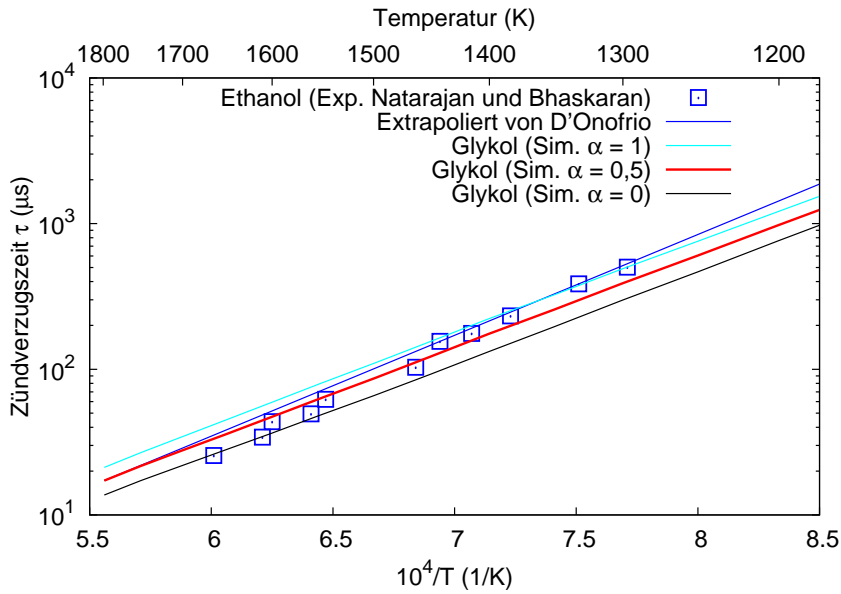
6.23 für die Äquivalenzverhältnisse  $\phi = 0,5$ ,  $\phi = 1$  und  $\phi = 2$  dargestellt. Es ist ersichtlich, dass Reaktionen mit Ethylenglykol einen vergleichbar geringen Einfluss auf die laminaren Flammgeschwindigkeiten haben. Vielmehr sind Reaktionen des Knallgas- und CO/CO<sub>2</sub>-Systems bestimmend.

Hinsichtlich der Flammgeschwindigkeiten von Ethylenglykol-Luft-Flammen kann also festgehalten werden, dass entsprechende Simulationen mit dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmodell plausible Ergebnisse liefern. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Flammgeschwindigkeiten bei fetten Bedingungen etwas zu hoch berechnet werden. Begründet werden kann dies mit möglichen Schwächen der verwendeten Mechanismen für das Knallgas- und CO/CO<sub>2</sub>-System bei fetten Bedingungen.

D’Onofrio [D’O79] untersuchte die Zündung von Ethylenglykol-Sauerstoff-Argon-Mischungen im Temperaturbereich zwischen 613 - 713 K. Da sich die logarithmischen Zündverzugszeiten verschiedener Brennstoff-Sauerstoff-Mischungen beim Übergang vom so genannten Nieder- in den so genannten Hochtemperaturbereich teilweise nicht-linear mit der reziproken Temperatur ändern, ist eine Extrapolation dieser Werte mit einer großen Ungenauigkeit behaftet. Dennoch werden diese extrapolierten Werte als grober Richtwert in Abbildung 6.24 aufgezeigt, in der simulierte Zündverzugszeiten mit experimentellen Daten von Natarajan und Bhaskaran [NB81] für Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen werden. Die simulierten Zündverzugszeiten von Ethylenglykol liegen dabei im gleichen Größenordnungsbereich wie die extrapolierten Daten von D’Onofrio und die experimentellen Daten für Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen.

Zudem wird auch für die Zündverzugszeiten von Ethylenglykol der Einfluss der Kinetikabschätzung durch unterschiedliche  $\alpha$ -Werte dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass mit sinkendem Wert für  $\alpha$  die Zeit bis zum Eintritt der Zündung abnimmt.

Die in Abbildung 6.25 dargestellte Sensitivitätsanalyse zur Charakterisierung des Einflusses einzelner Reaktionen auf die Zündverzugszeiten von Ethylenglykol wurden bei atmosphärischem Druck und einer Anfangstemperatur von 1500 K durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten für fette ( $\phi = 2$ ), stöchiometrische ( $\phi = 1$ ) und magere ( $\phi = 0,5$ ) Bedingungen mit Brennstoff-Sauerstoff-Anteilen von 10 % und 90 % Argon. Im Gegensatz zu den Werten für die laminare Flammgeschwindigkeit hängen die Werte von Zündverzugszeiten neben den Reaktionen des Knallgas- und CO/CO<sub>2</sub>-Systems entscheidend von den Reaktionen mit Ethylenglykol ab. Vor allem die Zerfallsreaktionen mit dem Stoßpartner M und Reaktionen mit H- und HO<sub>2</sub>-Radikalen haben hier einen wesentlichen Einfluss. Dadurch kann auch der ver-



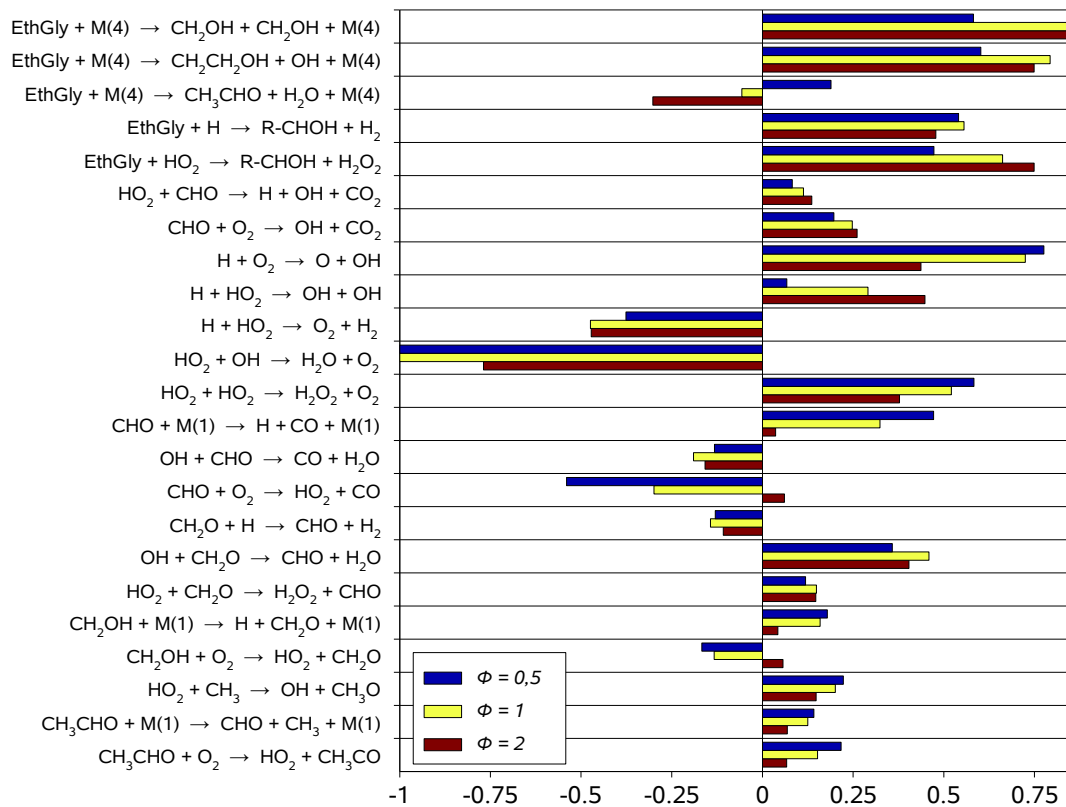
**Abbildung 6.24:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethylenglykol-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit extrapolierten Werten von D'Onofrio [D'O79] und experimentellen Werten für Ethanol-Sauerstoff-Argon-Mischungen von Natarajan und Bhaskaran [NB81] bei gleichen Bedingungen. Simulierte Ergebnisse mit verschiedenen  $\alpha$ -Werten für die Kinetikabschätzung mit Gleichung 3.13.

hältnismäßig große Einfluss geänderter  $\alpha$ -Werte auf die Zündverzugszeiten erklärt werden.

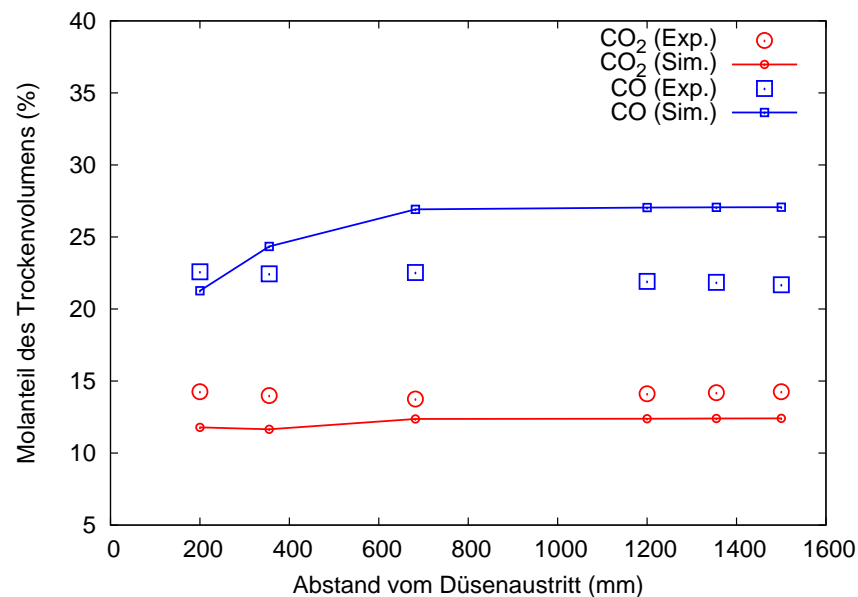
Rashidi [Ras] führte mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus Parameterstudien zur Ethylenglykolvergasung durch und verglich Ergebnisse aus der CFD-Simulation mit ANSYS FLUENT mit entsprechenden experimentellen Messwerten aus der REGA-Versuchsanlage des KIT, die in Anhang F beschrieben wird. Abbildung 6.26 zeigt für einen Brennstoffmassenstrom von 9,5 kg/s bei fetten Bedingungen ( $\phi = 2,33$ ) und atmosphärischem Druck den Vergleich der CO und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit des Abstandes zum Düsenaustritt. Als Oxidationsmittel wurde eine Mischung aus Luft und reinem Sauerstoff verwendet (40 Vol-% O<sub>2</sub>). Für die Simulation wurde eine reduzierte Version des Ethylenglykolmechanismus verwendet dessen Geschwindigkeitsgesetze mittels der in Kapitel 3.5 beschriebenen Methoden (EDC + ISAT) gelöst wurden.

Es kann dabei festgestellt werden, dass die Konzentrationen von CO generell etwas zu hoch (mittlere Abweichung  $(\Delta c_{\text{CO}})_m = 3,45$  Mol-%) und die Konzentrationen von CO<sub>2</sub> etwas zu niedrig ( $(\Delta c_{\text{CO}})_m = -1,93$  Mol-%) berechnet werden. Für weitere Ergebnisse der Parameterstudien und Validierungsexperimente bei turbulenten Strömungsbedingungen der REGA sei auf die Arbeit von Rashidi [Ras] verwiesen.





**Abbildung 6.25:** Sensitivitätsanalyse für das Reaktionssystem von Ethylenglykol bezüglich der Zündverzugszeiten von Ethylenglykol-Sauerstoff-Argon-Mischungen bei  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 1500 \text{ K}$  und den Äquivalenzverhältnissen  $\phi = 0,5, 1$  und  $2$ .



**Abbildung 6.26:** Vergleich simulierter Konzentrationsprofile für CO und CO<sub>2</sub> mit experimentellen Daten der REGA in Abhängigkeit des Abstandes zum Düsenaustritt. Daten aus Rashidi et al. [RER].

## 6.2 Abbrand von Biomassekoksen

In Ermangelung experimenteller Daten für die Validierung des Abbrandmodells für Biomassekokse liegen die Schwerpunkte dieses Kapitels auf der Charakterisierung wichtiger Einflussgrößen auf die Abbrandgeschwindigkeit und der Beschreibung von Simulationsergebnissen mit dem entwickelten Abbrandmodell. Mit vergleichbaren Abbrandmodellen konnten sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten der Kohlevergasung erzielt werden (vgl. z.B. [Bea96], [Hon00] und [För03]). Es wird daher angenommen, dass die Grundstruktur des entwickelten Abbrandmodells prinzipiell richtig ist. Das entwickelte Modell kann demnach für Parameterstudien und die Bestimmung sensibler Modellparameter herangezogen werden. Möchte man das entwickelte Modell jedoch für quantitative Aussagen zu realen Vergasungsprozessen nutzen, ist eine Validierung mit experimentellen Daten nötig.

### 6.2.1 Sensitivitätsanalyse

Wie in Kapitel 4 beschrieben, setzt sich die gesamte Abbrandgeschwindigkeit von Pyrolysekoksen aus den effektiven Einzelgeschwindigkeiten der heterogenen Reaktionen mit  $O_2$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$  zusammen. Dabei werden sowohl Diffusions- wie auch Kinetikeinflüsse berücksichtigt. Will man das Modell nutzen, quantitative Aussagen über den Partikelabbrand zu machen, sind Sensitivitätsanalysen ein geeignetes Instrument um Modellparameter zu bestimmen, bei deren Festlegung besondere Genauigkeit nötig ist. Zudem lassen sich durch Sensitivitätsanalysen Parameter identifizieren, deren Änderung zu nennenswerten Verbesserungen des Partikelabbrandes führen. Die in diesem Abschnitt diskutierten Sensitivitätsanalysen wurden mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten MATLAB-Codes<sup>1</sup> des in Kapitel 4 beschriebenen Abbrandmodells durchgeführt. In dem MATLAB-Code wird ein Differenzialgleichungssystem zur Bestimmung der zeitlichen Änderung von Partikelmasse, -dichte, -durchmesser und -temperatur aufgestellt, das mit dem sogenannten *ode15s*-Integrator gelöst wird. Der *ode15s*-Integrator ist der Standardintegrator von MATLAB zur Lösung steifer Probleme.

In Abbildung 6.27 werden die relativen Einflüsse verschiedener Modellparameter (Partikeldurchmesser  $d_p$ , Porendurchmesser  $d_{pore}$ , Porosität  $\varepsilon$ , Tortuosität  $\tau$ , Relativgeschwindigkeit von Partikel und Gas  $v_{rel}$ , intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit  $R_{C,i}$  der jeweiligen Reaktion) auf die einzelnen effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten mit  $O_2$ ,  $H_2O$  bzw.  $CO_2$  bei den Reaktionstemperaturen  $T = 1000$  K und  $T = 2000$  K veranschaulicht.

---

<sup>1</sup> Alle in dieser Arbeit entwickelten Programme können auf Anfrage über [Simon.Hafner@gmx.de](mailto:Simon.Hafner@gmx.de) zur Verfügung gestellt werden.

Für diese Sensitivitätsanalyse werden die Modellparameter einzeln geändert und die dadurch resultierenden prozentualen Abweichungen der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von deren Wert bei Standardbedingungen dokumentiert. Die Standardbedingungen der Sensitivitätsanalyse sind:  $d_p = 10 \mu\text{m}$ ,  $d_{\text{Pore}} = 3 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 0,5$ ,  $\tau = \sqrt{2}$ ,  $v_{\text{rel}} = 5 \text{ m/s}$ ,  $R_{C,i}$  siehe Gleichungen 4.12, 4.16 und 4.22 mit entsprechenden Parametern aus Tabelle 4.1. Die Massenanteile von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  betragen jeweils 0,1, der Massenanteil von  $\text{N}_2$  ist 0,5.

Für die Reaktion mit Sauerstoff sind bei  $T = 1000 \text{ K}$  bis auf die Relativgeschwindigkeit ( $v_{\text{part}} - v_{\text{gas}}$ ) alle Modellparameter geschwindigkeitsbestimmend. Dagegen überwiegt bei sehr hohen Temperaturen von  $T = 2000 \text{ K}$  der Einfluss von Diffusionseffekten. Dies ist an der sehr großen Abhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit von Partikel- und Porendurchmesser sowie von der Porosität des Partikels zu sehen.

Bei  $T = 1000 \text{ K}$  sind sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  als auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion mit  $\text{CO}_2$  nur von den Kinetikparametern der jeweiligen intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit abhängig. Auch bei  $T = 2000 \text{ K}$  ist für beide Reaktionen die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit langsamer als die Prozesse der Grenzschicht- und Porendiffusion und damit geschwindigkeitsbestimmend. Der Einfluss der Diffusionsprozesse spielt bei gleichen Temperaturen bei der Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine größere Rolle als bei der Reaktion mit  $\text{CO}_2$ , was auf die entsprechend höhere intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen ist.

Betrachtet man die gesamte Abbrandgeschwindigkeit eines Kokspartikels, stellt man fest, dass die einzelnen Reaktionen einen unterschiedlich großen, temperaturabhängigen Einfluss auf die gesamte Abbrandgeschwindigkeit haben. In Tabelle 6.1 wird zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts der Einfluss der heterogenen Sauerstoffreaktion auf die gesamte Abbrandgeschwindigkeit veranschaulicht. Die beiden mittleren Spalten geben die gesamten Reaktionsgeschwindigkeiten der Kokspartikel in unterschiedlichen Gasmischungen unter Berücksichtigung von Diffusionseinflüssen wieder. Es werden dabei die Mischung A<sup>2</sup> (mit Sauerstoff) und die Mischung B<sup>3</sup> (ohne Sauerstoff) betrachtet. Die letzte Spalte beinhaltet die Faktoren, um die sich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Sauerstoff im Eduktgas unterscheiden.

Mit steigender Temperatur nehmen die intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen zu. Für die Reaktion mit Sauerstoff wird die Reaktion bei Temperaturen größer als  $1500 \text{ K}$  so stark durch Diffusionseinflüsse gehemmt, dass

<sup>2</sup> Mischung A: Jeweils 0,1 Vol-%  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  in Stickstoff.

<sup>3</sup> Mischung B: Jeweils 0,12 Vol-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  in Stickstoff.

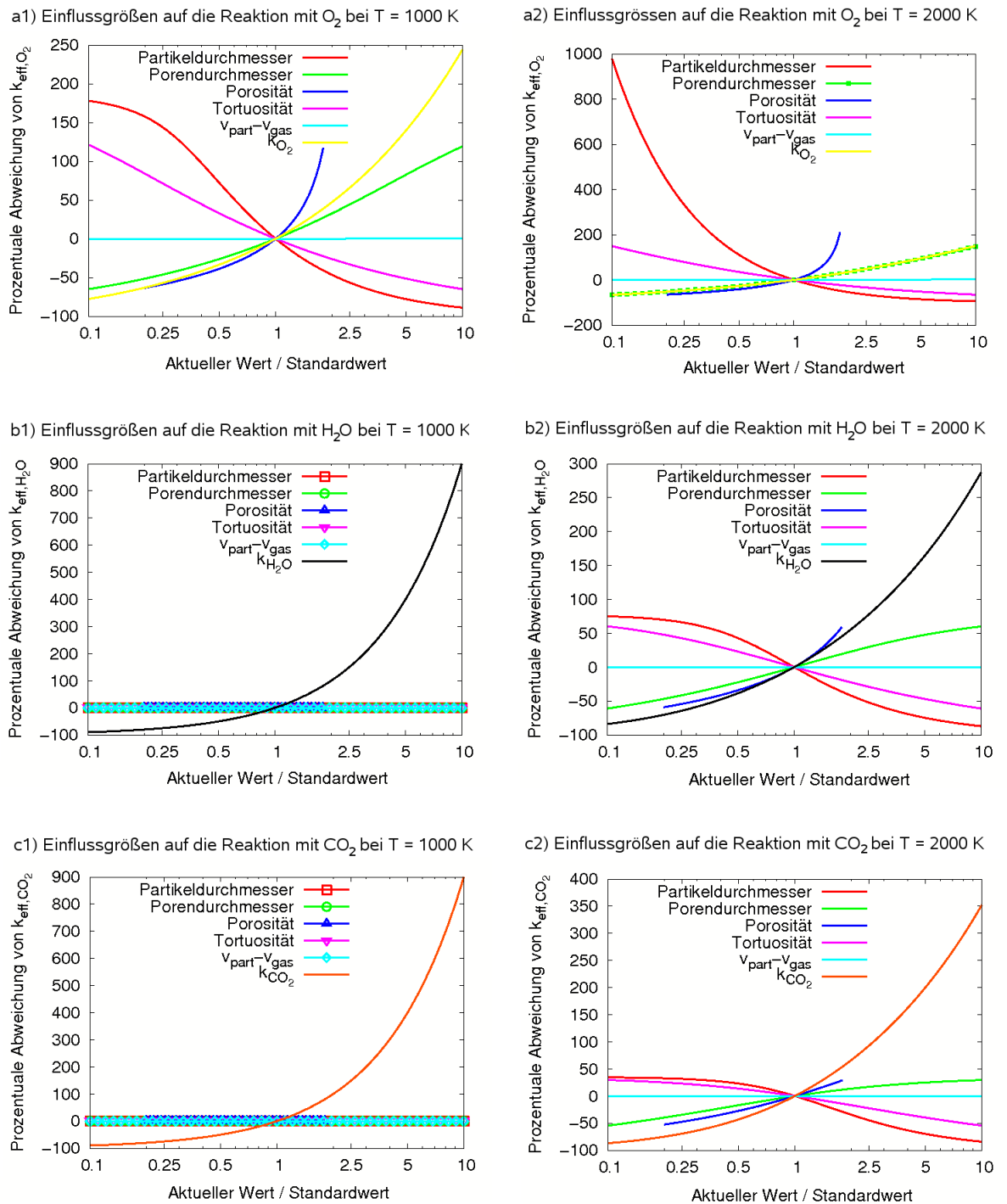
Temperatur (K)	$R_{C,ges}$ (mit O <sub>2</sub> )	$R_{C,ges}$ (ohne O <sub>2</sub> )	Faktor
1000	7,164	$1,047 \cdot 10^{-5}$	$6,84 \cdot 10^5$
1500	19,84	$6,566 \cdot 10^{-2}$	302
2000	8,516	2,09	4,07

**Tabelle 6.1:** Einfluss der Reaktion mit O<sub>2</sub> auf die gesamte Abbrandgeschwindigkeit bei Standardbedingungen und verschiedenen Temperaturen.

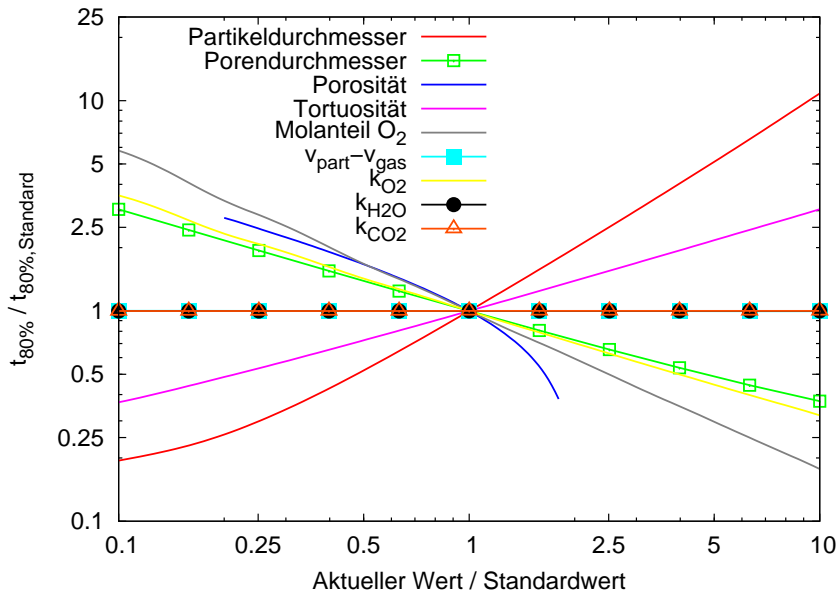
die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Tabelle 6.1 zeigt zudem durch die sinkenden Faktoren, dass der Einfluss von O<sub>2</sub> auf die gesamte Abbrandgeschwindigkeit mit steigender Temperatur sinkt. Der Einfluss ist jedoch auch bei hohen Temperaturen so groß (die gesamte Abbrandgeschwindigkeit ist ca. vier mal schneller wenn Sauerstoff in der Eduktgasmischung ist), dass die möglichst exakte Bestimmung der Sauerstoffmenge, die für die heterogenen Reaktionen zur Verfügung steht, für die Verlässlichkeit des entwickelten Modells unerlässlich ist. Ergebnisse mit dem hierfür entwickelten Modell zur Bestimmung der effektiv zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge werden in Abschnitt 6.2.3 diskutiert.

In den Abbildungen 6.28 und 6.29 sind Sensitivitätsanalysen bei  $T = 1000$  K bzw.  $T = 2000$  K bezüglich der Zeit dargestellt, die für den Abbrand von 80 Ma-% eines Kokspartikels benötigten wird. Die Standardwerte der Modellparameter entsprechen den auf Seite 109 angegebenen Werten. Auf der x-Achse ist der Quotient aus dem aktuellen Wert eines Modellparameters und dessen Standardwert angegeben. Die y-Werte geben das Verhältnis der benötigten Zeit für den Abbrand von 80 Ma-% eines Kokspartikels bei geändertem Wert eines Modellparameters zu der entsprechenden Zeit bei Standardbedingungen an.

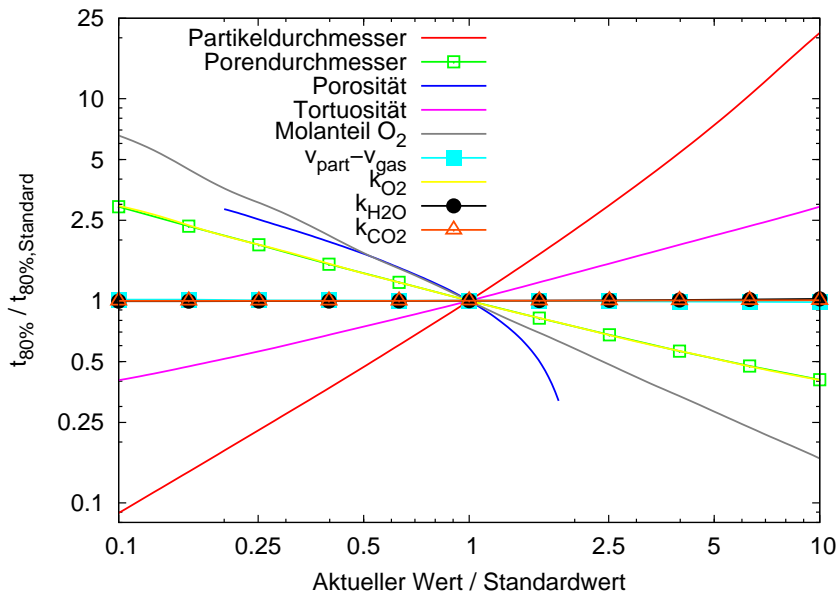
Sowohl bei  $T = 1000$  K als auch bei  $T = 2000$  K ist zu erkennen, dass eine Änderung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten für die heterogenen Reaktionen mit H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> um den Faktor 10 keinen Einfluss auf die Zeit für den Partikelabbrand hat. Wichtige Einflussgrößen sind dagegen der Partikeldurchmesser, der Molanteil von O<sub>2</sub>, die Porosität, die Tortuosität sowie der Porendurchmesser und die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion mit O<sub>2</sub>. So dauert der Partikelabbrand eines Partikels mit einem Durchmesser von  $d_p = 100$  µm bei sonst gleichen Bedingungen 10.8 mal länger als der Partikelabbrand eines Partikels bei Standardbedingungen ( $d_p = 10$  µm).



**Abbildung 6.27:** Einfluss verschiedener Modellparameter auf die Abbrandgeschwindigkeiten mit  $O_2$  (a),  $H_2O$  (b) und  $CO_2$  (c) bei  $T = 1000$  K (1) und  $T = 2000$  K (2).



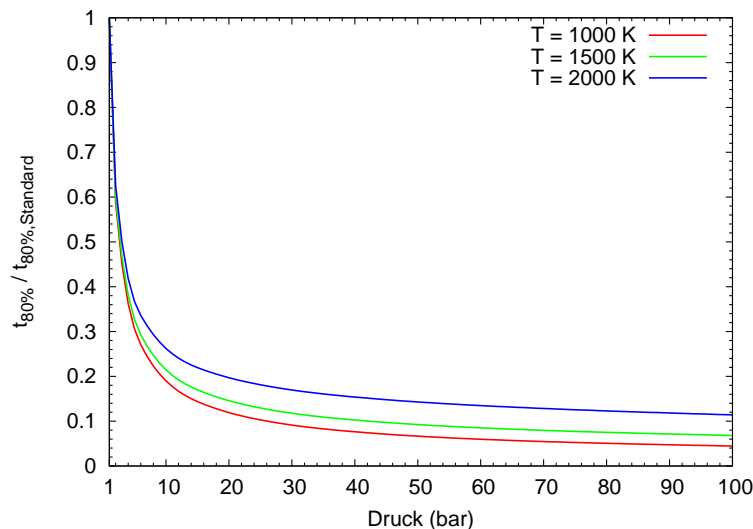
**Abbildung 6.28:** Einfluss verschiedener Modellparameter auf die Zeit, bis 80 Ma-% des Kokspartikels bei einer Anfangstemperatur von 1000 K verbraucht sind. Die Zeit  $t_{80\%,\text{Standard}}$  entspricht dabei der Zeit bis 80 Ma-% des Partikels bei Standardbedingungen verbraucht sind.



**Abbildung 6.29:** Einfluss verschiedener Modellparameter auf die Zeit, bis 80 Ma-% des Kokspartikels bei einer Anfangstemperatur von 2000 K verbraucht sind. Die Zeit  $t_{80\%,\text{Standard}}$  entspricht dabei der Zeit bis 80 Ma-% des Partikels bei Standardbedingungen verbraucht sind.

Wie bei den Sensitivitätsanalysen für die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten (Abbildung 6.27) ist bei höheren Temperaturen ein größerer Einfluss von Partikeldurchmesser und Porosität zu verzeichnen. Der Partikelabbrand eines Partikels mit einem Durchmesser von  $d_p = 100 \mu\text{m}$  dauert bspw. bei  $T = 2000 \text{ K}$  21,2 mal länger als der Partikelabbrand eines Partikels mit  $d_p = 10 \mu\text{m}$ .

In Abbildung 6.30 ist die Druckabhängigkeit der Abbrandzeit für verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei steigenden Temperaturen nimmt die Druckabhängigkeit ab. Der größte Effekt auf die Abbrandgeschwindigkeit der Kokspartikel ist in dem Druckbereich zwischen 1 und 10 bar zu verzeichnen. Bei 20 bar ist die Abbrandgeschwindigkeit im Mittel 6 mal schneller als bei 1 bar. Noch höhere Drücke reduzieren zwar die Zeit für den Abbrand eines Partikels, jedoch haben Druckänderungen bei  $p > 20 \text{ bar}$  mit steigendem Druck geringer werdenden Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit.



**Abbildung 6.30:** Einfluss des Gasphasendrucks im Druckbereich zwischen 1 bar und 100 bar auf die Zeit, bis 80 Ma-% des Kokspartikels verbraucht sind. Die Zeit  $t_{80\%,\text{Standard}}$  entspricht dabei der Zeit bis 80 Ma-% des Partikels bei Standardbedingungen ( $p = 1 \text{ bar}$ ) verbraucht sind.

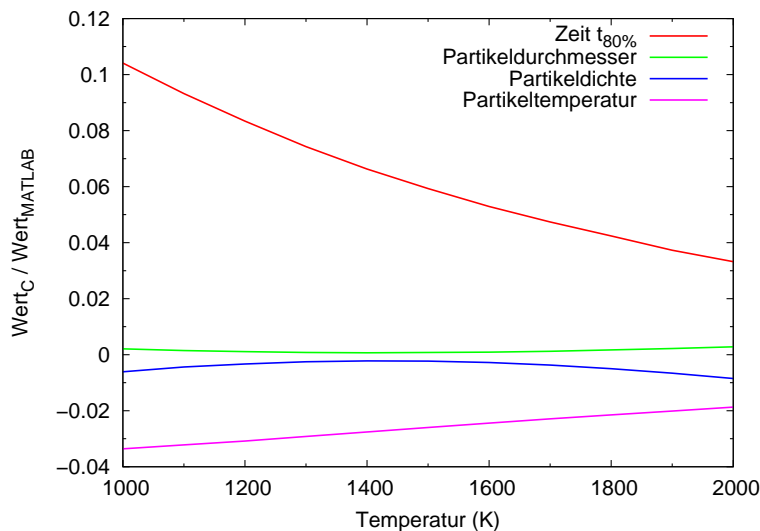
### 6.2.2 Fehlerabschätzung der verwendeten Numerik

In dem entwickelten Modell für ANSYS FLUENT wird für die Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Partikelabbrandes ein explizites Zeitschrittverfahren verwendet. Die Ergebnisse des nächsten Zeitschritts hängen also von den Ergebnissen des letzten Zeitschritts, einer Funktion für die Änderung des betrachteten Parameters und der gewählten Größe des Zeitschritts ab. Die Differenzialgleichungen zur Beschreibung des Partikelabbrandes werden nicht als gekoppeltes System betrachtet, was zu Abweichungen von der exakten Lösung führen kann. Bei der Anwendung des

Partikelabbrandmodells in einem CFD-Code ist diese Vereinfachung jedoch aus Rechenzeitgründen erforderlich.

In diesem Abschnitt soll verglichen werden, wie sich die Ergebnisse aus einem expliziten Zeitschrittverfahren und nicht gekoppeltem Differenzialgleichungssystem von Ergebnissen der genaueren MATLAB-Berechnungen unterscheiden. In dem MATLAB-Code wird das gekoppelte Differenzialgleichungssystem zur Bestimmung der zeitlichen Änderung von Partikelmasse, -dichte, -durchmesser und -temperatur mit einem impliziten Zeitschrittverfahren gelöst (*ode15s*-Integrator).

Für diesen Vergleich wurde das entwickelte Abbrandmodell mit einem C-Programm-Code<sup>4</sup> unter Verwendung eines expliziten Zeitschrittverfahrens gelöst (Zeitschritt  $10^{-4}$  s) und dessen Ergebnisse in Abbildung 6.31 mit der numerischen Lösung des gekoppelten Gleichungssystems aus MATLAB verglichen.



**Abbildung 6.31:** Abweichungen der Modellergebnisse zwischen explizitem Zeitschrittverfahren und numerischer Lösung des gekoppelten Differenzialgleichungssystems mit MATLAB bei 80 Ma-% Partikelumsatz.

Bei niedrigen Temperaturen sind die Abweichungen für die benötigte Zeit für den Abbrand von 80 Ma-% des Partikels zwischen beiden Berechnungsarten größer als bei hohen Temperaturen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei niedrigeren Temperaturen (und damit längerer Zeit  $t_{80\%}$ ) bei dem expliziten Zeitschrittverfahren mehr Iterationen mit potenziellen Fehlerquellen durchgeführt werden müssen als bei hohen Temperaturen.

Verglichen mit dem Einfluss durch wahrscheinliche Ungenauigkeiten bei der Festlegung der Parameter für die Partikel (vgl. bspw. Partikel- und Porendurchmesser,

<sup>4</sup> Alle in dieser Arbeit entwickelten Programme können auf Anfrage über [Simon.Hafner@gmx.de](mailto:Simon.Hafner@gmx.de) zur Verfügung gestellt werden.



Porosität und Tortuosität in den Abbildungen 6.28 und 6.29) sind die potenziellen Abweichungen durch die Wahl eines expliziten Zeitschrittverfahrens und der Betrachtung eines nicht gekoppelten Differenzialgleichungssystems jedoch zu vernachlässigen.

### 6.2.3 Simulationsergebnisse

In diesem Kapitel werden Simulationsergebnisse aus ANSYS FLUENT mit dem in Kapitel 4 und Anhang D beschriebenen Abbrandmodell für Kokspartikel<sup>5</sup> dargestellt und diskutiert. Als Modellvergaser wird der Flugstromvergaser der REGA verwendet (siehe Anhang F). Die Ergebnisse werden mit den auf Seite 109 angegebenen Standardwerten berechnet, wobei die Massenanteile der Gasphasenspezies in ANSYS FLUENT über den Reaktionsmechanismus für Ethylenglykol berechnet werden. Das eingesetzte Brennstoff-Slurry, bestehend aus 80 Ma-% Ethylenglykol, 15,4 Ma-% Koks und 4,6 Ma-% Asche, wird mit Primär-/Zerstäuberluft vergast. Das Äquivalenzverhältnis beträgt in diesem Anwendungsfall  $\phi = 2,33$ . Die Primärluft ist eine Mischung aus reinem Sauerstoff und Luft mit einem Sauerstoffanteil von 40 Vol-%. Die Kokspartikel werden als feste Teilchen mit Koks-, Asche- und Ethylenglykolanteilen (im Porensystem) behandelt.

In Abbildung 6.32 sind 20 % der Partikelflugbahnen dargestellt. Links ist die Partikeltemperatur und rechts der Umsatz des Koksanteils im Partikel gezeigt. In Abbildung 6.32(a) ist im oberen Viertel des Vergasers deutlich die Verbrennungszone mit Temperaturen um 2000 K zu erkennen, die durch einen hohen Anteil exothermer Reaktionen gekennzeichnet ist. Die Simulationsergebnisse zeigen Rezirkulationszonen der Kokspartikel, die sich über das obere Drittel des Vergaser erstrecken. Der Kokspartikelabbrand in Abbildung 6.32(b) ist in hohem Maße von diesen Rezirkulationszonen abhängig. Durchlaufen die Partikel die Rezirkulation nicht oft genug, gelangen nicht vollständig umgesetzte Partikel zum Reaktoraustritt (unten).

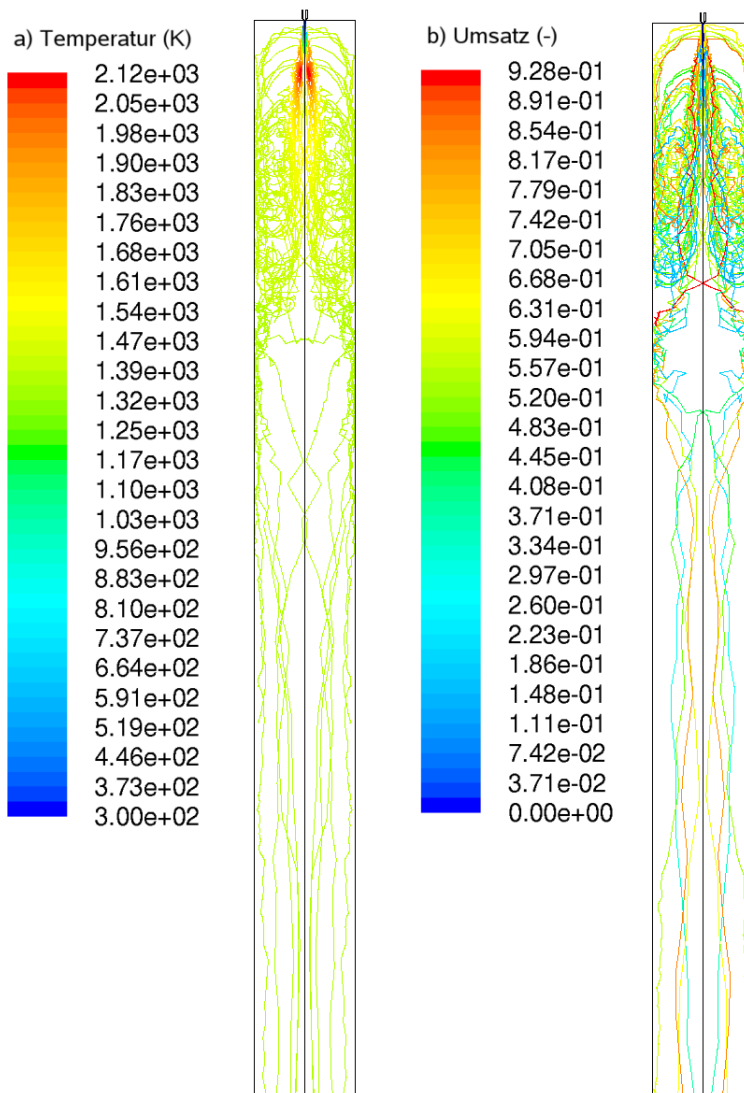
In Abbildung 6.33 sind Partikeldurchmesser (a) und Partikeldichte (b) im Verlauf der Partikelflugbahnen dargestellt. Je nach Abbrandzone (vgl. Kapitel 4.1) führt der Massenverlust des Partikels vermehrt zu einer Durchmesser- oder Dichtereduktion. In Abbildung 6.33(b) ist zu beachten, dass die Partikeldichte zunächst durch die Verdampfung des Ethylenglykolanteils im Partikel auf einen Wert von  $\rho_p = 345,65 \text{ kg/m}^3$  reduziert wird.

Bei den gewählten Bedingungen wird das Partikelvolumen durch den Massenverlust auf einen Minimalwert von 51,2 % des Anfangsvolumens reduziert. Die minimale Par-

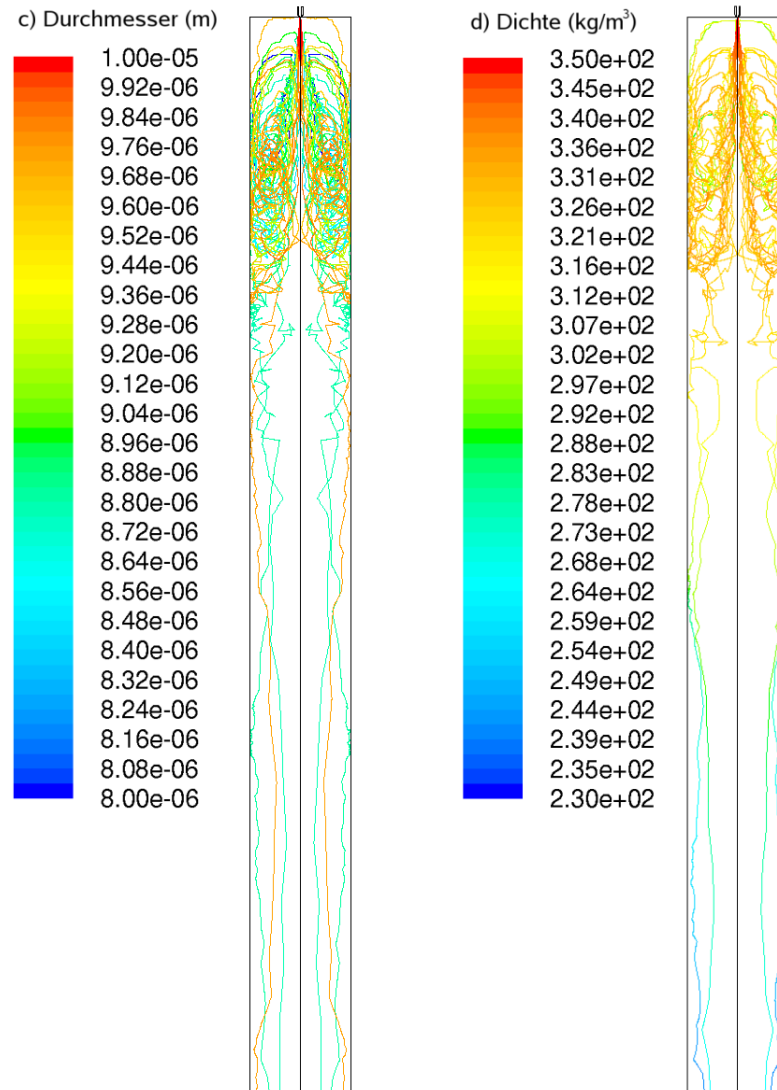
---

<sup>5</sup> Alle in dieser Arbeit entwickelten Programme können auf Anfrage über [Simon.Hafner@gmx.de](mailto:Simon.Hafner@gmx.de) zur Verfügung gestellt werden.

tikeldichte nach dem Abbrand beträgt 74,4 % der Partikeldichte nach Verdampfen des Ethylenglykolanteils im Partikel. Der Partikelabbrand läuft also in Abbrandregime II ab (vgl. Kapitel 4.1), in der der Massenverlust eines Partikels sowohl zur Reduktion der Partikeldichte als auch des Partikelvolumens führt. Die stärkere Volumenreduktion im Vergleich zur Dichtereduktion deutet darauf hin, dass bei diesen Bedingungen der Massenverlust überwiegend durch Reaktionen erfolgt, die durch Diffusionsprozesse gehemmt sind. Bei den gegebenen Partikeltemperaturen (vgl. Abbildung 6.32) wird vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit mit Sauerstoff durch Diffusionsprozesse beeinflusst (vgl. Abbildung 6.27).

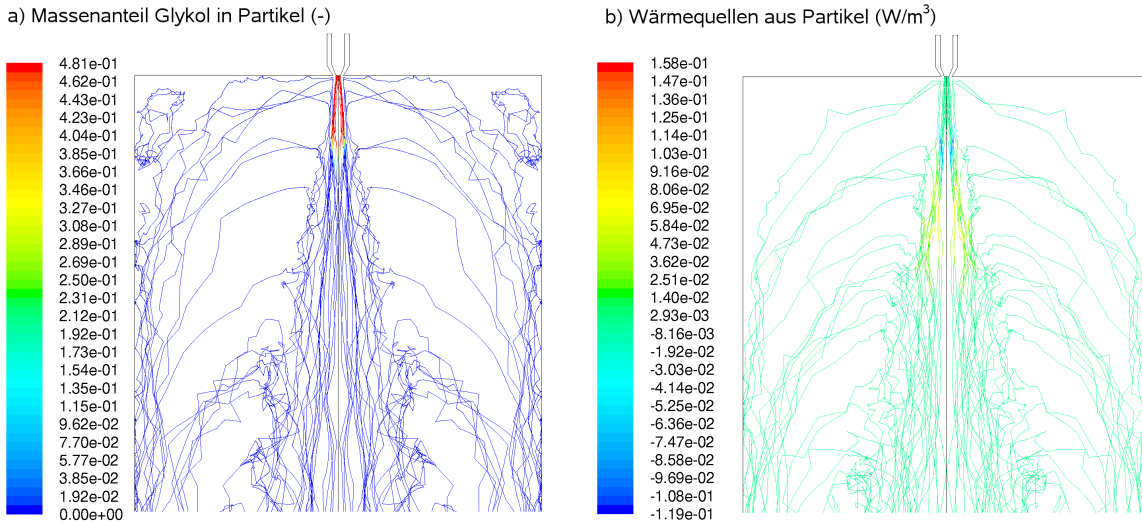


**Abbildung 6.32:** Simulierte Kokspartikel Flugbahnen mit ANSYS FLUENT 12.0 (dargestellt sind 20 % der Partikelflugbahnen). (a) Partikeltemperaturen, (b) Partikelumsatz (verbrauchte Koksmenge bezogen auf die Ausgangsmasse des Kokspartikels) im Verlauf der Partikelflugbahnen.



**Abbildung 6.33:** Simulierte Kokspartikelflugbahnen mit ANSYS FLUENT 12.0 (dargestellt sind 20 % der Partikelflugbahnen). (a) Partikeldurchmesser und (b) Partikeldichte im Verlauf der Partikelflugbahnen.

Abbildung 6.34 zeigt den Massenanteil von Ethylenglykol im Partikel (a) und Wärmequellen bzw. -senken durch Verdampfung von Ethylenglykol und die heterogenen Abbrandreaktionen (b). Da die Partikeltemperaturen sehr schnell ansteigen (vgl. Abbildung 6.32) findet die Verdampfung der Ethylenglykolanteile im Porensystem der Kokspartikel kurz nach dem Eintritt in den Reaktor statt (Übergang vom roten in den blauen Bereich in Abbildung 6.34(a)). Entsprechend dieser Verdampfungszone ist in Abbildung 6.34(b) eine Wärmesenke zu erkennen (blauer Bereich), in der der Umgebung die für die Verdampfung notwendige Wärmeenergie entzogen wird. Der Bereich der exothermen Abbrandreaktion mit Sauerstoff ist dagegen eine Wärmequelle (gelber Bereich).



**Abbildung 6.34:** Simulierte Kokspartikelflugbahnen mit ANSYS FLUENT 12.0 (dargestellt sind 20 % der Partikelflugbahnen im oberen Zehntel der Vergaserlänge). (a) Massenanteil von Ethylenglykol im Porensystem der Kokspartikel und (b) Wärmequellen bzw. -senken durch Verdampfung und heterogene Koksreaktionen im Verlauf der Partikelflugbahnen.

Wie in Kapitel 6.2.1 diskutiert, ist die Reaktion mit Sauerstoff entscheidend für die Geschwindigkeit des Partikelabbrandes. Es ist also von grundlegender Bedeutung, welcher Anteil des Sauerstoffs in der Gasphase für die Reaktionen mit Koks zur Verfügung steht. Hierfür wurde wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, ein Modell entwickelt, das den Einfluss der Gasphasenreaktionen auf die effektive Sauerstoffmenge berücksichtigt. Ebenso steht für die Sauerstoffreaktion nicht die vollständige Oberfläche des Kokspartikels zur Verfügung, da zeitgleich aktive Zentren durch andere Gaskomponenten blockiert werden, bzw. Reaktionen mit anderen Gasphasenspezies ablaufen (vgl. Kapitel 4.3.1).

In Abbildung 6.35 sind für  $O_2$  (a),  $H_2O$  (b) und  $CO_2$  (c) jeweils die Molkonzentrationen im Gasgemisch dargestellt (1). Weiterhin sind die Anteile der für die jeweilige Reaktion zur Verfügung stehenden Spezieskonzentrationen (2) und die Anteile der zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche veranschaulicht (3).

Es ist ersichtlich, dass die Sauerstoffkonzentration mit steigendem Abstand zur Düse sehr stark abnimmt wohingegen die Konzentrationen von  $H_2O$  und  $CO_2$  im gleichen Bereich mit zunehmendem Brennerabstand größer werden.

Bei der Kopplung von Gasphasenreaktionen und Koksreaktionen ist für den Fall mit Sauerstoff (a,2) zu beachten, dass in dem Bereich der Verdampfung von Ethylen-

glykoltröpfchen<sup>6</sup> (orange-gelber Bereich) nicht die absolute Sauerstoffmenge für die Koksreaktionen zur Verfügung steht. Die Sauerstoffmenge, die für die Koksreaktionen zur Verfügung steht ist wegen der im Vergleich zur Kokspartikelkonzentration geringen Konzentration von verdampftem Ethylenglykol relativ hoch. Sobald das verdampfte Ethylenglykol und dessen Zerfallsprodukte verbraucht sind, ist der Verbrauch von Sauerstoff durch die gasförmigen Produkte gering. In diesem Bereich steht die noch verbleibende (geringe) Sauerstoffmenge fast vollständig den Koksreaktionen zur Verfügung (roter Bereich). Für die heterogenen Reaktionen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  können die Effektivanteile der jeweiligen Spezieskonzentration nicht durch die Struktur der Verdampfungs- oder Abbrandzonen erklärt werden.

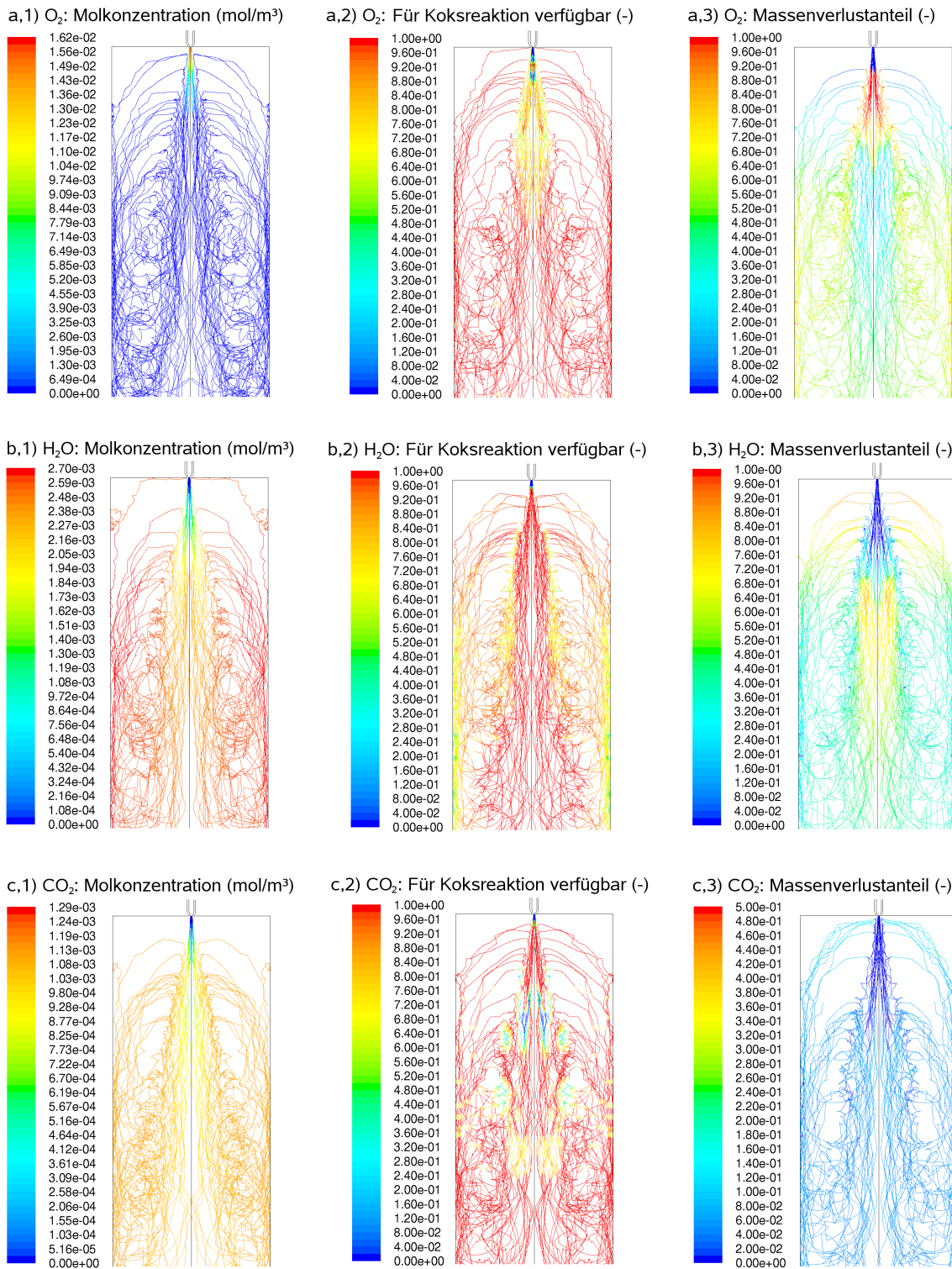
Die Abbildungen 6.35 a,3)-c,3) zeigen, welche Anteile der Kokspartikeloberfläche den einzelnen Reaktionen zur Verfügung steht bzw. in welchen Reaktorzonen die einzelnen Reaktionen ablaufen. Dabei ist festzustellen, dass die Partikel zunächst mit Sauerstoff reagieren (roter Bereich a,3; Bereich geringer Konzentrationen gasförmigen Ethylenglykols) und bei stark sinkendem Sauerstoffanteil in der Gasphase die Reaktion mit Wasserdampf bestimmend ist.

In Abbildung 6.36 sind die intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten (1), die Effektivitätsfaktoren für die Porendiffusion (2) und die Korrekturfaktoren für die Grenzschichtdiffusion (3) für die heterogenen Reaktionen mit  $\text{O}_2$  (a),  $\text{H}_2\text{O}$  (b) und  $\text{CO}_2$  (c) dargestellt.

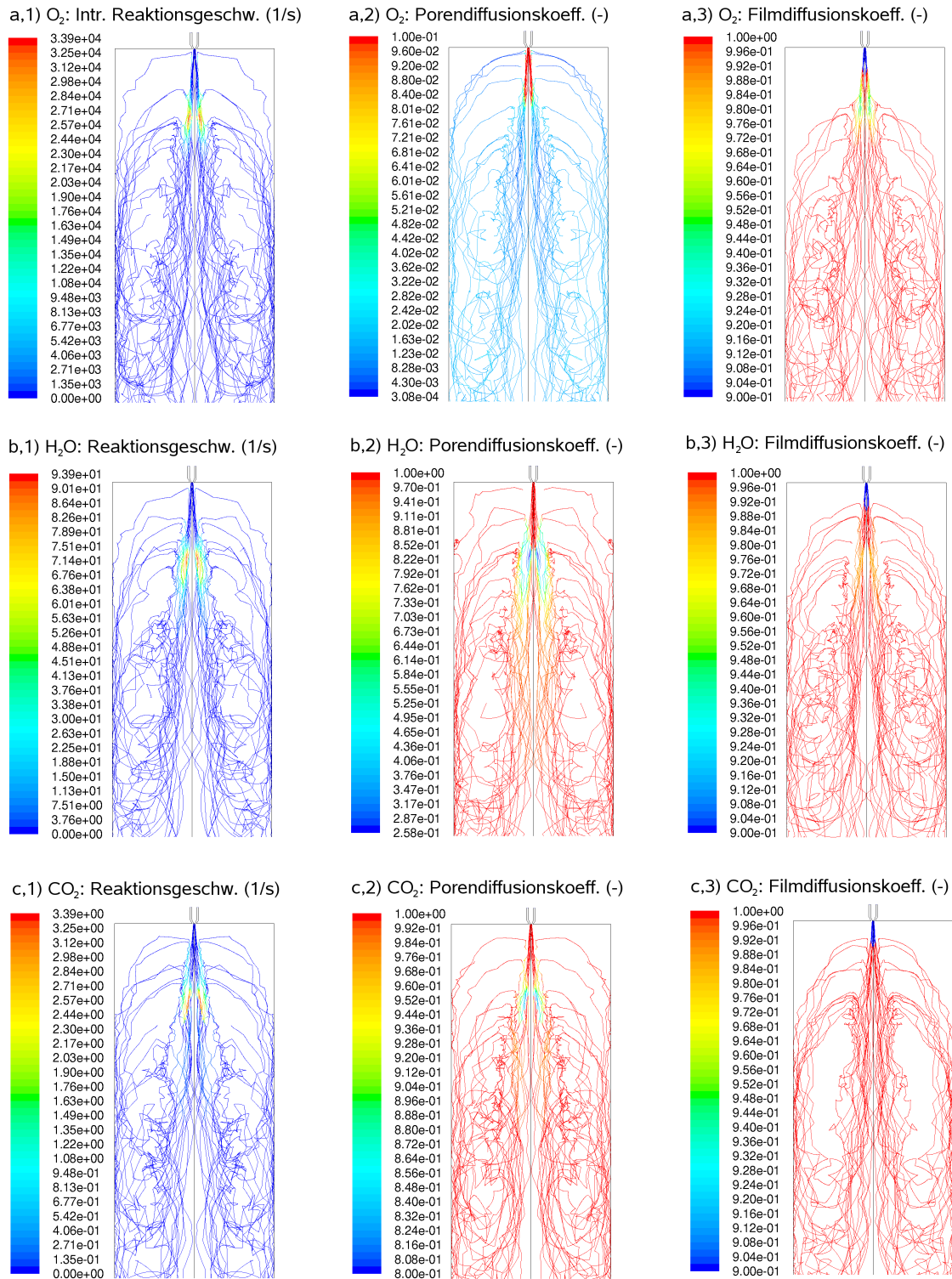
Abbildung 6.36 zeigt, dass die Reaktion mit Sauerstoff um 3-4 Größenordnungen schneller ist als die Reaktionen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Ferner spielt die Porendiffusion bei der Reaktion mit Sauerstoff, im Vergleich zu den Reaktionen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ , eine wesentliche Rolle. Die Filmdiffusion ist in diesem Anwendungsfall bei allen drei Reaktionen von untergeordneter Bedeutung.

---

<sup>6</sup> Der Ethylenglykolanteil des Brennstoffslurries wird als Spray kleiner Tröpfchen behandelt. Die Durchmesser der Tröpfchen betragen jeweils 50  $\mu\text{m}$ . Wegen der größeren Teilchendurchmesser steigt deren Temperatur nicht so schnell an wie die der Kokspartikel. Aus diesem Grund findet die Verdampfung der Ethylenglykoltröpfchen, im Vergleich zur Verdampfung von Ethylenglykol aus dem Porensystem der Kokspartikel, bei größeren Brennerabständen statt.



**Abbildung 6.35:** Simulierte Kokspartikelflugbahnen mit ANSYS FLUENT 12.0 (dargestellt sind 20 % der Partikelflugbahnen im oberen Viertel der Vergaserlänge). 1) Molkonzentrationen der reagierenden Gasphasenspezies O<sub>2</sub> (a), H<sub>2</sub>O (b) und CO<sub>2</sub> (c) entlang der Partikelflugbahnen. 2) Anteile der für die jeweilige Koksreaktion zur Verfügung stehenden Molkonzentration. 3) Anteile der jeweiligen Koksreaktion am Gesamtmassenverlust der Partikel.



**Abbildung 6.36:** Simulierte Kokspartikelflugbahnen mit ANSYS FLUENT 12.0 (dargestellt sind 20 % der Partikelflugbahnen im oberen Viertel der Vergaserlänge). 1) Intrinsische Reaktionsgeschwindigkeiten für die drei heterogenen Koksreaktionen mit O<sub>2</sub> (a), H<sub>2</sub>O (b) und CO<sub>2</sub> (c). 2) Effektivitätsfaktoren für den Porendiffusionseinfluss für die jeweilige Reaktion. 3) Korrekturfaktoren für den Einfluss der Grenzschichtdiffusion auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Reaktion.

## 6.3 Beschreibung der Ablagerungsschicht

In diesem Kapitel werden Ergebnisse mit dem in Kapitel 5 und Anhang E beschriebenen Ablagerungsmodell diskutiert. Wie für das Abbrandmodell für Biomassekokse liegen keine experimentellen Daten vor, die für eine Validierung des Ablagerungsmodells verwendet werden können. Der Schwerpunkt der nachfolgenden Ergebnisse liegt daher auf der Charakterisierung wesentlicher Modellparameter und der Diskussion von Simulationsergebnissen. Möchte man das entwickelte Modell jedoch zusätzlich für quantitative Aussagen zu realen Ablagerungsprozessen nutzen, ist eine Validierung mit experimentellen Daten erforderlich.

### 6.3.1 Sensitivitätsanalyse

Im Folgenden sind in den Abbildungen 6.37 und 6.38 Sensitivitätsanalysen für verdampfte und feste/flüssige Aerosolpartikel bezüglich der gesamten Ablagerungsgeschwindigkeit dargestellt. Die Sensitivitätsanalysen wurden mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten C-Programm-Codes<sup>7</sup> des in Kapitel 5 beschriebenen Schlackemodells durchgeführt. Dafür wurden die Standardwerte<sup>8</sup> der Modellparameter variiert und die Faktoren dokumentiert, mit denen man die gesamte Ablagerungsgeschwindigkeit multiplizieren muss, um den aktuellen Wert der gesamten Ablagerungsgeschwindigkeit bei geändertem Modellparameter zu erhalten. Die Temperaturdifferenz zwischen Gasphase und Wandoberfläche wurde für diese Sensitivitätsanalysen auf einen Wert von 200 K festgelegt.

Den größten Einfluss auf die Ablagerungsgeschwindigkeit verdampfter Aschebestandteile wie Kaliumchlorid (KCl) haben die kinematische Viskosität, die Wandschubspannung und die Gasphasendichte. Geringen Einfluss haben Moleküldurchmesser und Gasphasentemperatur. Der Einfluss der Gasgeschwindigkeit parallel der Reaktorwand und die Wandtemperatur sind in diesem Fall zu vernachlässigen.

Die Ablagerungsgeschwindigkeit fester und flüssiger Aschebestandteile wird hauptsächlich durch den Teilchendurchmesser bestimmt. Dabei steigt mit steigendem Teilchendurchmesser die Ablagerungsgeschwindigkeit durch Turbulenzeffekte und sinkt gleichzeitig die Ablagerungsgeschwindigkeit durch Diffusionseinflüsse. Weiterhin

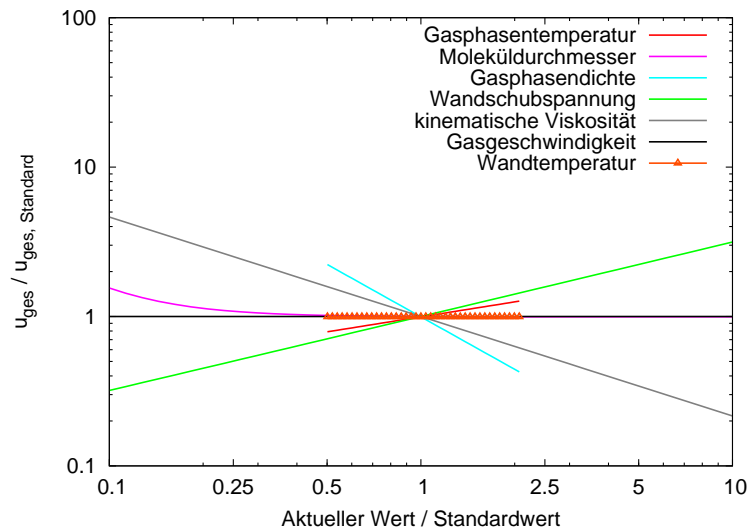
---

<sup>7</sup> Alle in dieser Arbeit entwickelten Programme können auf Anfrage über [Simon.Hafner@gmx.de](mailto:Simon.Hafner@gmx.de) zur Verfügung gestellt werden.

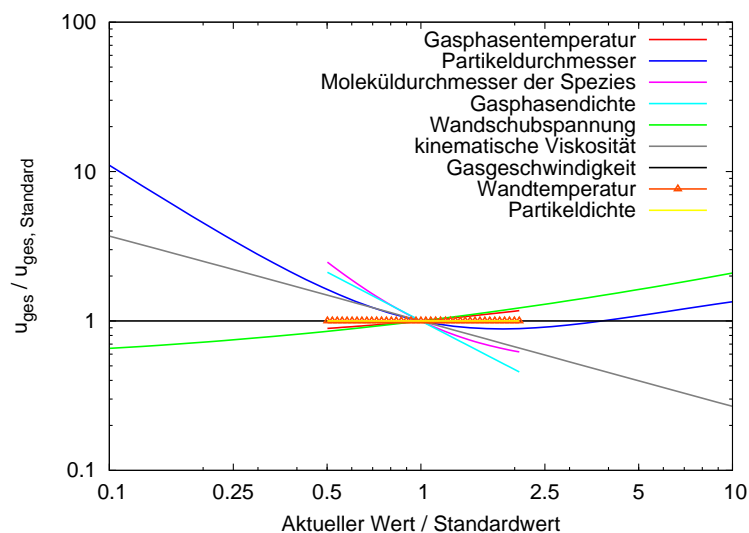
<sup>8</sup> Standardparameter der Sensitivitätsanalyse: Gasphasentemperatur = 1573 K, Moleküldurchmesser (KCl) = 49,65 nm, Moleküldurchmesser (SiO<sub>2</sub>) = 42,98 nm, Partikeldurchmesser (SiO<sub>2</sub>) = 0,1 µm, Gasphasendichte = 0,2193 kg/m<sup>3</sup>, Wandschubspannung = 0,051 Pa, kinematische Viskosität = 0,002515 m<sup>2</sup>/s, Gasgeschwindigkeit = 3,14 m/s, Partikeldichte (SiO<sub>2</sub>) = 2196 kg/m<sup>3</sup>, Wandtemperatur = 1373 K.



sind die kinematische Viskosität, die Wandschubspannung die Gasphasendichte, der Moleküldurchmesser und die Gasphasentemperatur relevant für die Ablagerungsgeschwindigkeit fester und flüssiger Aschebestandteile.



**Abbildung 6.37:** Sensitivitätsanalyse für verschiedene Modellparameter bezüglich der gesamten Ablagerungsgeschwindigkeit verdampfter Ascheteilchen.



**Abbildung 6.38:** Sensitivitätsanalyse für verschiedene Modellparameter bezüglich der gesamten Ablagerungsgeschwindigkeit fester/flüssiger Ascheteilchen.

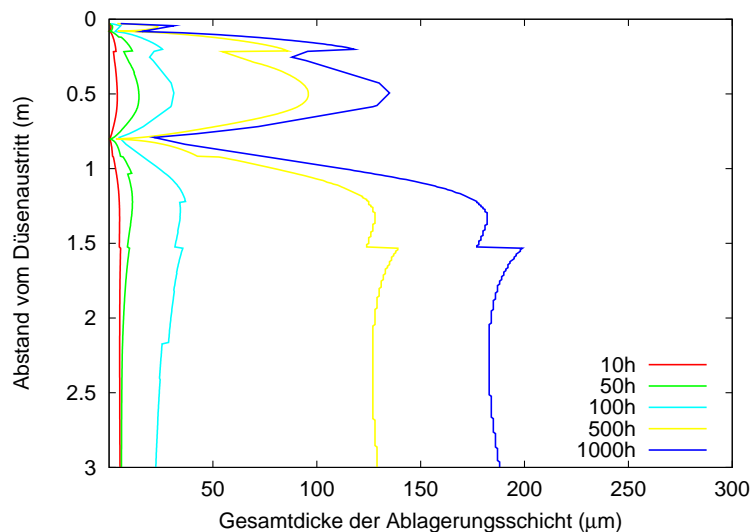
### 6.3.2 Simulationsergebnisse

In dem untersuchten Flugstromvergaser der REGA-Versuchsanlage (vgl. Anhang F) kommt es bei den üblichen Betriebsdauern und Prozessparametern zu keiner nennenswerten Ablagerungsbildung. Um trotzdem potenzielle Ablagerungsmecha-

nismen zu charakterisieren, wurde ein Testfall mit hohem Ascheanteil<sup>9</sup> im Kokspartikel untersucht. Für die Simulationen mit ANSYS FLUENT wurde das in Kapitel 5 und Anhang E beschriebene Ablagerungsmodell<sup>10</sup> verwendet.

In Abbildung 6.39 ist die zeitliche Entwicklung einer sich bildenden Ablagerungsschicht zu sehen. Selbst bei diesen Bedingungen, mit einem hohen Potenzial der Ablagerungsbildung kommt es nach 1000 Betriebsstunden lediglich zu einer verhältnismäßig dünnen Ablagerungsschicht mit einer Dicke von 100 - 180  $\mu\text{m}$ . Bei diesen Berechnungen ist nicht berücksichtigt, dass im Falle einer flüssigen oder partiell flüssigen Teilschicht angelagerte Aschebestandteile abfließen und zur Reduktion der gesamten Schichtdicke beitragen.

Die Ablagerungsschicht kann in zwei Bereiche unterteilt werden: Die Zirkulationszone der Gasströmung, der auch die Aschepartikel folgen (bis zu einem Abstand von 0,8 m vom Düsenaustritt) und die Zone unterhalb der Zirkulationszone, in der sich vor allem Aschebestandteile aus Kokspartikeln anlagern, die unterhalb der Zirkulationszone umgesetzt werden.



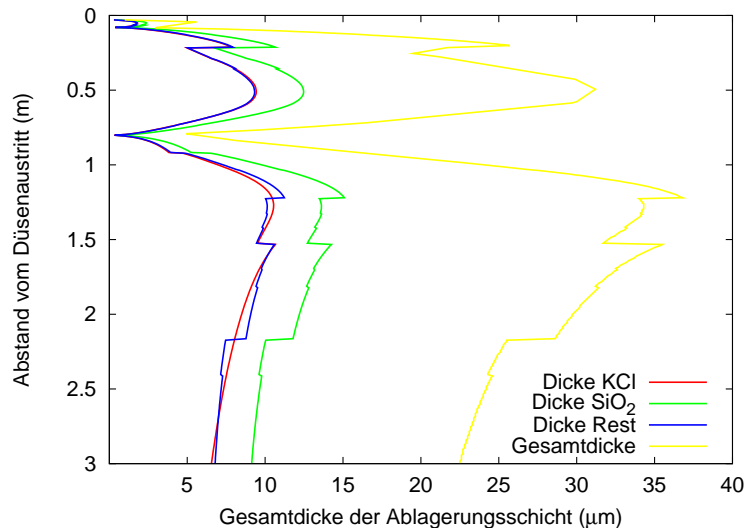
**Abbildung 6.39:** Schichtdickenänderung der gesamten Ablagerungsschicht mit der Zeit.

Vergleicht man die Zusammensetzungen der Ablagerungsschichten nach unterschiedlichen Betriebsdauern ( $t = 100$  h in Abbildung 6.40 und  $t = 1000$  h in Abbildung 6.41) ist zu sehen, dass die Ablagerungsschicht im Mittel bei geringerer Betriebsdauer höhere KCl-Bestandteile aufweist (29,73 %) als bei längeren Betriebszeiten des

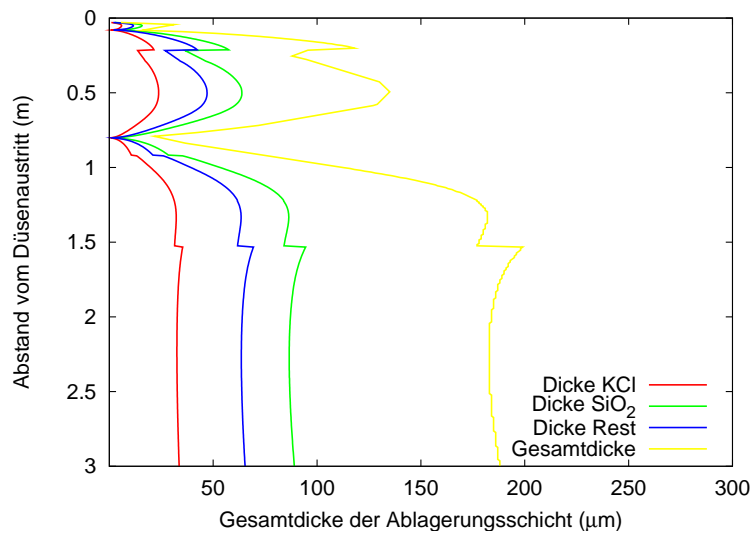
<sup>9</sup> Es wird Asche aus Stroh mit einem hohen Anteil von KCl untersucht. Der gesamte Ascheanteil in den Kokspartikeln beträgt dabei 23 % der trockenen Partikelmasse.

<sup>10</sup> Alle in dieser Arbeit entwickelten Programme können auf Anfrage über [Simon.Hafner@gmx.de](mailto:Simon.Hafner@gmx.de) zur Verfügung gestellt werden.

Vergasers (17,72 %). Dies ist darauf zurückzuführen, dass zunächst, wie von Kær [Kær01] postuliert, verdampfte Aschebestandteile wie KCl an den Reaktorwänden kondensieren, ehe sich durch die dadurch erhöhte Haftwahrscheinlichkeit vermehrt feste und flüssige Aschebestandteile anlagern.



**Abbildung 6.40:** Schichtdicken der einzelnen Bestandteile der Ablagerungsschicht nach 100 h.



**Abbildung 6.41:** Schichtdicken der einzelnen Bestandteile der Ablagerungsschicht nach 1000 h.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von detaillierten Modellen zur numerischen Simulation des Vergasungsprozesses im *bioliq*<sup>®</sup>-Verfahren. In diesem Verfahren des Karlsruher Instituts für Technologie wird Biomasse zunächst in einem ersten Verfahrensschritt pyrolysiert und zu einem Slurry aus festen und flüssigen Pyrolyseprodukten verarbeitet. Im zweiten Verfahrensschritt, der Flugstromvergasung, wird dieses Öl-Koks-Gemisch zu einem brennstoffreichen Synthesegas umgewandelt. Bei der Erstellung eines Gesamtmodells für den untersuchten Flugstromvergaser können folgende Teilprozesse unterschieden werden:

- Strömung und Teilchentransport,
- Verdampfung und anschließende Gasphasenreaktionen des Pyrolyseöls,
- Abbrand von Kokspartikeln und die
- Freisetzung und Anlagerung von Aschebestandteilen.

Der Strömungs- und Teilchentransport kann über Standardmodelle der Strömungssimulationssoftware ANSYS FLUENT berechnet werden. Ist man an einer detaillierten mathematischen Beschreibung der beteiligten chemischen und physikalischen Prozesse interessiert, müssen für die drei weiteren Teilprozesse eigene Modelle entwickelt werden. Entscheidend ist dabei, für die Prozesse eine möglichst realitätsnahe und detaillierte, jedoch mathematisch einfache Beschreibung zu verwenden, die in CFD-Anwendungen eine Lösung mit vertretbarem Rechenaufwand erlaubt.

Für die Simulation der Gasphasenreaktionen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein detaillierter Reaktionsmechanismus aus Elementarreaktionen entwickelt. Aus Gründen

der Vergleichbarkeit mit experimentellen Versuchsergebnissen wurde Ethylenglykol als Modellsubstanz für Pyrolyseöl gewählt. Zur Beschreibung des Zerfalls und der Oxidation von Ethylenglykol, wurde ein von Heghes [Heg06] entwickelter  $C_1 - C_4$ -Mechanismus auf 80 Spezies und 1243 Elementarreaktionen erweitert (Anhang B). Hierfür mussten Reaktionsgeschwindigkeiten mit Ethylenglykol und weiteren Zwischenprodukten durch geeignete Methoden abgeschätzt werden.

Für die Validierung dieses Reaktionsmechanismus lagen zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit keine Experimente mit einfachen Strömungsverhältnissen vor. Die Validierung des Mechanismus erfolgte daher für die wichtigsten Zwischenprodukte des Ethylenglykolabbaus. Für alle untersuchten Zwischenspezies wurden dabei akzeptable bis sehr gute Übereinstimmungen zwischen Simulations- und Messergebnissen von laminaren Flammgeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofilen festgestellt. Zudem lieferten Berechnungen der Zündverzugszeiten und Flammgeschwindigkeiten für Ethylenglykol plausible Ergebnisse. Der Vergleich von simulierten Konzentrationsprofilen, die mit ANSYS FLUENT berechnet wurden, zeigen akzeptable Übereinstimmungen mit experimentellen Daten aus einem realen Vergasungsprozess. Für eine weitere Validierung und damit Steigerung der Verlässlichkeit simulierter Ergebnisse sind jedoch zusätzliche Experimente notwendig.

Mit dem entwickelten Reaktionsmechanismus zur Beschreibung des Zerfalls und der Oxidation von Ethylenglykol bei hohen Temperaturen ( $T \gtrsim 900$  K) kann zudem auch der Zerfall oder die Oxidation von weiteren Spezies berechnet werden, die im Mechanismus enthalten sind. So kann mit dem vorgestellten Mechanismus auch die Verbrennung anderer Brennstoffe wie Ethanol, Ethan, Acetaldehyd, Ethen, Ethin, Methan, Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid simuliert werden, für die gute bis sehr gute Übereinstimmungen mit Validierungsexperimenten erzielt wurden.

In realen Vergasungsanlagen werden Anlagenbetreiber häufig durch nicht vollständig umgesetzte Kohlenstoffpartikel vor erhebliche Probleme gestellt. Für deren Behebung sind Modellvorstellungen des Partikelabbrandes und die numerische Bestimmung entscheidender Einflussfaktoren auf die Abbrandgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Jedoch wurden für den Abbrand von Kokspartikeln aus Biomasse bisher keine detaillierten Modelle für komplexe Gasgemische entwickelt, die in CFD-Simulationen eingesetzt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein Modell erstellt, das die Verdampfung von Ethylenglykol aus dem Porensystem, den heterogenen Abbrand des Pyrolysekokes mit den Gasphasenspezies  $O_2$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$ , sowie die Änderung der Partikelstruktur im Verlauf des Partikelabbrandes beschreibt. In diesem Modell werden sowohl Diffusionseinflüsse auf die Abbrandgeschwindigkeit (Poren- und Grenzschichtdiffusion), wie auch die Kopplung und Über-

lagerung der verschiedenen Gasphasenreaktionen mit heterogenen Abbrandreaktionen berücksichtigt.

In Ermangelung von Validierungsexperimenten für den Abbrand von Biomassekoksen wurde eine Plausibilitätsprüfung des Abbrandmodells durchgeführt. Deren Ergebnisse zeigen, dass Simulationen mit dem entwickelten Abbrandmodell die theoretischen Modellvorstellungen erfüllen. Desweiteren wurden in der Literatur mit ähnlichen Modellen gute Übereinstimmungen von simulierten Ergebnissen mit Messdaten aus der Kohleverbrennung dokumentiert. Das Modell kann daher für Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen eingesetzt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sensitivitätsanalysen zeigen eine starke Abhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit von Strukturparametern der Partikel wie Durchmesser, Porendurchmesser, Tortuosität und Porosität und Parametern für die Reaktion mit Sauerstoff. So spielt die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit und die Konzentration von  $O_2$  eine wesentliche Rolle. Simulationsergebnisse von ANSYS FLUENT mit dem entwickelten Modell für die dem Partikelabbrand effektiv zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge zeigen plausible Ergebnisse.

Mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Abbrandmodell können Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen für Pyrolysekokse verschiedener kohlenstoffhaltiger Ausgangsmaterialien wie Biomasse, Kohle oder Kunststoffe durchgeführt werden. Hierfür müssen jedoch, auf Grund des großen Einflusses der Kinetikparameter, experimentell bestimmte intrinsische Reaktionsgeschwindigkeiten für das jeweilige Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Will man quantitative Berechnungen mit dem entwickelten Modell durchführen, ist eine Validierung mit zu erstellenden experimentellen Daten nötig und die exakte Festlegung sensitiver Modellparameter wie Partikeldurchmesser und Porosität zwingend erforderlich.

Ablagerungen von Aschebestandteilen an Reaktorwänden können einen erheblichen Einfluss auf die Prozessbedingungen im Reaktorinneren haben. In dieser Arbeit wurden daher die wichtigsten Ablagerungsmechanismen in einem Ablagerungsmodell zusammengefasst. Mit diesem können die Einflussfaktoren auf den Gesamtprozess charakterisiert werden und gegebenenfalls Prozessparameter optimiert werden. Sensitivitätsanalysen mit dem entwickelten Modell haben gezeigt, dass die Ablagerungsgeschwindigkeit von Aerosolpartikeln von sehr vielen Faktoren abhängt.

Simulationsergebnisse mit dem entwickelten Ablagerungsmodell bestätigen, dass zunächst verdampfte Aschebestandteile wie Kaliumchlorid an den Reaktorwänden kondensieren, ehe sich durch die dadurch erhöhte Haftwahrscheinlichkeit vermehrt feste und flüssige Aschebestandteile anlagern.

Das entwickelte Modell kann für Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen eingesetzt werden. Ist man jedoch auf quantitative Aussagen zur Ablagerungsschicht an-

gewiesen, sollten zunächst geeignete Experimente an realen Versuchsanlagen durchgeführt werden, die für die Validierung des Modells herangezogen werden müssen.

Durch die entwickelten Modelle für die Beschreibung der Gasphasenreaktionen, des Partikelabbrandes und der Ablagerungsbildung werden Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen zur Bestimmung der für das jeweilige Modell relevanten Prozessparameter ermöglicht. Zur Optimierung des Vergasungsprozesses wurden diese drei Modelle in ein Gesamtvergasermodell in ANSYS FLUENT implementiert. Mit diesem Modell lassen sich Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen auch in turbulenten reaktiven Strömungen durchführen.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten Programmpaketen werden somit die bereits etablierten Anwendungsmöglichkeiten der numerischen Strömungssimulation für die Verfahrensoptimierung von komplexen Vergasungsprozessen entscheidend verbessert.



# Literaturverzeichnis

- [AB72] ANDREWS, G.E. ; BRADLEY, D.: Determination of Burning Velocities: Critical Review. In: *Combustion and Flame* 18 (1972), S. 133–153
- [AB73] ANDREWS, G.E. ; BRADLEY, D.: Determination of Burning Velocities by Double Ignition in a Closed Vessel. In: *Combustion and Flame* 20(1) (1973), S. 77–89
- [Abo91] ABOUSSI, B.: *Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthanol*, Université d'Orléans, Diss., 1991
- [Arr89] ARRHENIUS, S.: Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie - International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* 4 (1889), S. 226
- [AS93] ADAMS, B.R. ; SMITH, P.J.: Three dimensional discrete ordinates modelling of Radiative transfer in a geometrically complex furnace. In: *Combustion Science and Technology* 88 (1993), S. 293–308
- [Bar02] BARRIO, M.: *Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass*, The Norwegian University of Science and Technology, Diss., 2002
- [BBC<sup>+</sup>05] BAULCH, D.L. ; BOWMAN, C.T. ; COBOS, C.J. ; COX, R.A. ; JUST, T. ; KERR, J.A. ; PILLING, M.J. ; STOCKER, D. ; TROE, J. ; TSANG, W. ; WALKER, R.W. ; WARNATZ, J.: Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling: Supplement II. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* (2005), S. 34
- [BCC<sup>+</sup>94] BAULCH, D.L. ; COBOS, C.J. ; COX, R.A. ; FRANK, P. ; HAYMAN, G. ; JUST, T. ; KERR, J.A. ; MURRELLS, T. ; PILLING, M.J. ; TROE, J. ; WALKER, R.W. ; WARNATZ, J.: Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (1994), S. 847

- [BCG91] BANDYOPADHYAY, D. ; CHAKRABORTI, N. ; GHOSH, A.: Heat and mass transfer limitations in gasification of carbon by carbon dioxide. In: *Steel Research* 62 (1991), S. 143–151
- [Bea96] BEATH, A.C.: *Mathematical Modelling of Entrained Flow Coal Gasification*, University of Newcastle, Australia, Diss., 1996
- [Bel36] BELL, R.P.: The Theory of Reactions Involving Proton Transfers. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 154 (1936), S. 414–429
- [BGR<sup>+</sup>01] BARRIO, M. ; GOBEL, B. ; RISNES, H. ; HENRIKSEN, U. ; HUSTAD, J.E. ; SORENSEN, L.H.: Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics. In: BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.): *Progress in thermochemical biomass conversion*. Blackwell Science Ltd., Oxford, 2001, S. 32–46
- [BH01] BARRIO, M. ; HUSTAD, J.E.: CO<sub>2</sub> gasification of birch char and the effect of CO inhibition on the calculation of chemical kinetics. In: BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.): *Progress in thermochemical biomass conversion*. Blackwell Science Ltd., Oxford, 2001, S. 47–60
- [BK86] BOYD, R.K. ; KENT, J.H.: Three-dimensional furnace computing modeling. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 21 (1986), S. 265–274
- [BM07] BYKOV, V. ; MAAS, U.: The extension of the ILDM concept to reaction-diffusion manifolds. In: *Combustion Theory and Modelling* 11(6) (2007), S. 839–862
- [BP55] BURWASSER, H. ; PEASE, R.N.: Burning Velocities of Hydrogen-Air Flames. In: *Journal of the American Chemical Society* 77(22) (1955), S. 5806–5808
- [BS72] BAKER, J.A. ; SKINNER, G.B.: Shock-Tube Studies on the Ignition of Ethylene-Oxygen-Argon Mixtures. In: *Combustion and Flame* 19 (1972), S. 347–350
- [BSL66] BIRD, R.B. ; STEWART, W.E. ; LIGHTFOOT, E.N.: *Transport Phenomena*. Verlag Wiley & Sons, New York, 1966
- [BT04] BABUSHOK, V.I. ; TSANG, W.: Kinetic Modeling of Heptane Combustion and PAH Formation. In: *Journal of Propulsion and Power* 20 (2004), S. 403–414

- [Bur84] *Kapitel Thermochemical Data for Combustion.* In: BURCAT, A.: *Combustion Chemistry.* Springer Verlag, New York, 1984
- [CDW71] COOKE, D.F. ; DODSON, M.G. ; WILLIAMS, A.: A Shock-Tube Study of the Ignition of Methanol and Ethanol with Oxygen. In: *Combustion and Flame* 16 (1971), S. 233–236
- [CFOS10] CANCINO, L.R. ; FIKRI, M. ; OLIVEIRA, A.A.M. ; SCHULZ, C.: Measurement and Chemical Kinetics Modeling of Shock-Induced Ignition of Ethanol-Air Mixtures. In: *Energy & Fuels* 24 (2010), S. 2830–2840
- [CGPW98] CURRAN, H.J. ; GAFFURI, P. ; PITZ, W.J. ; WESTBROOK, C.K.: A comprehensive modelling study of n-heptane oxidation. In: *Combustion and Flame* 114 (1998), S. 149–177
- [Che93] CHEVALIER, C.: *Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen bei Hoch- und Niedertemperaturbedingungen,* Universität Stuttgart, Diss., 1993
- [CL96] CHRISTENSEN, K.A. ; LIVBJERG, H.: A field study of submicron particles from the combustion of straw. In: *Aerosol Science and Technology* 25 (1996), S. 185–199
- [CM74] CHA, C. ; MCCOY, B.: Thermal force on aerosol particles. In: *The Physics of Fluids* 17(7) (1974), S. 1376–1380
- [Dav66] DAVIES, C.N.: *Aerosol Science.* Academic Press, London and New York, 1966
- [DB00] DEAN, A.M. ; BOZZELLI, J.W. ; GARDINER JR., W.C. (Hrsg.): *Gas-Phase Combustion Chemistry.* Springer Verlag, New York, 2000
- [DDH07] DAHMEN, N. ; DINJUS, E. ; HENRICH, E.: Synthesis gas from Biomass - Problems and Solutions en route to Technical Realization. In: *Special Print of Oil Gas European Magazine* 22 (2007), S. 31–34
- [DHZ85] DEUFLHARD, P. ; HAIRER, E. ; ZUGCK, J.: Technical Report 318 / Sonderforschungsbereich 123, Heidelberg University. 1985. – Forschungsbericht
- [Di 09] DI BLASI, C.: Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2) (2009), S. 121–140

- [D'O79] D'ONOFRIO, E.J.: Cool flame and autoignition in glycols. In: *Loss Prevention* 13 (1979), S. 89–97
- [DPS91] DUNPHY, M.P. ; PATTERSON, P.M. ; SIMMIE, J.M.: High-temperature oxidation of ethanol. Part 2. Kinetic modelling. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87 (1991), S. 2549–2559
- [DRV<sup>+</sup>95] DAGAUT, P. ; REUILLON, M. ; VOISIN, D. ; CATHONNET, M. ; MCGUINNESS, M. ; SIMMIE, J.M.: Acetaldehyde Oxidation in a JSR and Ignition in Shock Waves: Experimental and Comprehensive Kinetic Modeling. In: *Combustion Science and Technology* 107(4) (1995), S. 301–316
- [EDL92] EGOLFOPOULOS, F.N. ; DU, D.X. ; LAW, C.K.: A Study on Ethanol Oxidation Kinetics in Laminar Premixed Flames, Flow Reactors, and Shock Tubes. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 24 (1992), S. 833–841
- [EH71] EDMONDSON, H. ; HEAP, M.P.: Burning Velocity of Hydrogen-Air Flames. In: *Combustion and Flame* 16(2) (1971), S. 161–165
- [EP38] EVANS, M.G. ; POLANYI, M.: Inertia and driving force of chemical reactions. In: *Transactions of the Faraday Society* 34 (1938), S. 11–24
- [EZL90] EGOLFOPOULOS, F.N. ; ZHU, D.L. ; LAW, C.K.: Experimental and Numerical Determination of Laminar Flame Speeds: Mixtures of C<sub>2</sub>-Hydrocarbons with Oxygen and Nitrogen. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 23 (1990), S. 471–478
- [FA93] FAN, F. ; AHMADI, G.: A sublayer model for turbulent deposition of particles in vertical ducts with smooth and rough surfaces. In: *Journal of Aerosol Science* 24(1) (1993), S. 45–64
- [Fav65] FAVRE, A.: Equations de gaz turbulente compressible. In: *Journal de Mécanique* 4 (1965), S. 361–390
- [Fer81] FERZIGER, J.H.: *Numerical methods for engineering applications*. Wiley & Sons, New York, 1981
- [Fiv87] FIVELAND, W.A.: Discrete ordinate methods for radiative heat transfer in isotropically and anisotropically scattering media. In: *Journal of Heat Transfer* 109 (1987), S. 807–812
- [Fiv88] FIVELAND, W.A.: Three dimensional Radiative Heat Transfer Solutions by the Discrete Ordinate Method. In: *J. Thermophys. Heat Transfer* 2 (1988), S. 309–316

- [FJ57] FRIEDLANDER, S. ; JOHNSTONE, H.: Deposition of suspended particles from turbulent gas streams. In: *Industrial Engineering Chemistry* 49 (1957), S. 1151–1156
- [ft] *ANSYS FLUENT 12.0 Theory Guide 2009*
- [För03] FÖRTSCH, D.: *A kinetic model of pulverized coal combustion for fluid dynamics*, Universität Stuttgart, Diss., 2003
- [FSH01] FÖRTSCH, D. ; SCHNELL, U. ; HEIN, K.R.G.: The effect of boundary layer diffusion on the overall rate of heterogeneous reactions. In: *Chemical Engineering Science* 56 (2001), S. 4439–4443
- [GC59] GIBBS, G.J. ; CALCOTE, H.F.: Effect of Molecular Structure on Burning Velocity. In: *J. Chem. Eng. Data* 4 (3) (1959), S. 226–237
- [Ger05] GERLINGER, P.: *Numerische Verbrennungssimulation*. Springer Verlag, 2005
- [GLT83] GILBERT, R.G. ; LUTHER, K. ; TROE, J.: Theory of unimolecular reactions in the fall-off range. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983), S. 169
- [Gör96] GÖRRES, J.: *Modellierung stark verdrallter Kohlenstaub-/Biomasseflammen mit der Methode der Finiten Elemente*, Universität Stuttgart, Diss., 1996
- [GTS+07] GAIL, S. ; THOMSON, M.J. ; SARATHY, S.M. ; SYED, S.M. ; DAGAUT, P. ; DIEVART, P. ; MARCHESE, A.J. ; DRYER, F.L.: A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 305–311
- [Gül82] GÜLDER, Ö.L.: Laminar Burning Velocities of Methanol, Ethanol and Isooctane-Air Mixtures. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 19 (1982), S. 275–281
- [Gv80] GROENEVELD, M.J. ; VAN SWAAIJ, W.P.M.: Gasification of char particles with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. In: *Chemical Engineering Science* 35 (1980), S. 307–313
- [GWJK86] GÜNTHER, R. ; WILHELMI, H. ; JANISCH, G. ; KLEINE, R.: *Verbrennung und Feuerungen*. Springer Verlag, Berlin, 1986

- [HA98] HE, C. ; AHMADI, G.: Particle deposition with thermophoresis in laminar and turbulent duct flows. In: *Aerosol Science and Technology* 29(6) (1998), S. 525–546
- [Han98] HANSEN, L.: *Melting and Sintering of Ashes*, Technical University of Denmark, Diss., 1998
- [HC01] HURT, R.H. ; CALO, J.M.: Semi-Global Intrinsic Kinetics for Char Combustion Modeling. In: *Combustion and Flame* 125 (2001), S. 1138–1149
- [HCB54] HIRSCHFELDER, J.O. ; CURTISS, C.F. ; BIRD, R.B.: *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley- Interscience, 1954
- [HD02] HENRICH, E. ; DINJUS, E.: Hochwertige Biomassenutzung durch Flugstrom-Druckvergasung von Pyrolyseprodukten / FZK 13. Internationales Sonnenforum, Berlin 12. - 14. September. 2002. – Forschungsbericht
- [HDM02] HENRICH, E. ; DINJUS, E. ; MEIER, D.: *Flugstromvergasung von flüssigen Pyrolyseprodukten bei hohem Druck - Ein neues Konzept zur Biomassevergasung* -. 2002. – DGMMK-Tagung: Energetische Nutzung von Biomassen, Velen 22. - 24. April 2002
- [HDR<sup>+</sup>07] HENRICH, E. ; DAHMEN, N. ; RAFFELT, K. ; STAHL, R. ; WEIRICH, F.: The Karlsruhe bioliq process for biomass gasification. In: *2<sup>nd</sup> European Summer School on Renewable Motor Fuels*, 2007
- [Heg06] HEGHES, C.: *C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub> Hydrocarbon Oxidation Mechanism*, Heidelberg University, Diss., 2006
- [Hin75] HINZE, J.O.: *Turbulence*. McGraw-Hill Publishing Company, 1975
- [Hir90] HIRSCH, C.: *Numerical computation of internal and external flows, Vol. 1 & 2*. Wiley & Sons, Chichester, 1990
- [HK67] HOMER, J.B. ; KISTIAKOWSKY, G.B.: Oxidation and Pyrolysis of Ethylene in Shock Waves. In: *Journal of Computational Physics* 47(12) (1967), S. 5290–5295
- [HM92] HÜTTINGER, K.J. ; MERDES, W.F.: The carbon-steam reaction at elevated pressure: formation of product gases and hydrogen inhibitions. In: *Carbon* 30(6) (1992), S. 883–894

- [HMD97] HELD, T.J. ; MARCHESE, A.J. ; DRYER, F.L.: A semi-empirical reaction mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis. In: *Combustion Science and Technology* 123 (1997), S. 107–146
- [HNF<sup>+</sup>00] HANSEN, L.A. ; NIELSEN, H.P. ; FRANDBSEN, F.J. ; DAM-JOHANSEN, K. ; HØRLYCK, S. ; KARLSSON, A.: Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler. In: *Fuel Processing Technology* 64(1-3) (2000), S. 189–209
- [HO10] HEUFER, K.A. ; OLIVIER, H.: Determination of ignition delay times of different hydrocarbons in a new pressure shock tube. In: *Shock Waves* 20(4) (2010), S. 307–317
- [Hom75] HOMANN, K.H.: *Reaktionskinetik*. Steinkopff, Darmstadt, 1975
- [Hon00] HONG, J.: *Modeling char oxidation as a function of pressure using an intrinsic langmuir rate equation*, Brigham Young University, Diss., 2000
- [Hoy00] HOYERMANN, K. ; STEEN, H. (Hrsg.): *Handbuch des Explosionsschutzes*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- [IC83] IM, K. ; CHUNG, P.: Particulate deposition from turbulent parallel streams. In: *AIChE Journal* 29 (1983), S. 498–505
- [JdPv98] JANSE, A.M.C. ; DE JONGE, H.G. ; PRINS, W. ; VAN SWAAIJ, W.P.M.: Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), S. 3909–3918
- [JGP09] JERZEMBECK, S. ; GLAWE, C. ; PETERS, N.: Development and Experimental Evaluation of a High Temperature Mechanism for blended N-Heptane-Isooctane-Ethanol-Air-Mixtures and Gasoline-Ethanol-Air-Mixtures. In: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> IASME / WSEAS International Conference on ENERGY & ENVIRONMENT* (2009), S. 78–83
- [Joo06] JOOS, F.: *Technische Verbrennung*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006
- [JS88] JAMALUDDIN, A.S. ; SMITH, P.J.: Predicting Radiative Transfer in Axisymmetric Cylindrical Enclosures Using the Discrete Ordinates Method. In: *Combustion Science and Technology* 62 (1988), S. 173–186
- [Kær01] KÆR, Søren K.: *Numerical investigation of ash deposition in straw-fired boilers*, Aalborg University, Denmark, Diss., 2001

- [Kal01] KALTSCHMITT, M. ; HARTMANN, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2001
- [Kar97] KARBACH, V.: *Aktualisierung und Validierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen*, Universität Heidelberg, Diplomarbeit, 1997
- [KCG03] KEE, R.J. ; COLTRIN, M.E. ; GLARBORG, P.: *Chemically Reacting Flow - Theory & Practice*. Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003
- [Kei99] KEIL, F.: *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1999
- [KHH09] KALTSCHMITT, M. ; HARTMANN, H. ; HOFBAUER, H.: *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2009
- [Kön08] KÖNIG, K.: *Hierarchische Implementierungsstrategien für reduzierte Reaktionsmechanismen basierend auf Intrinsischen Niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten*, Universität Karlsruhe (TU), Diss., 2008
- [KRB04] KÆR, S.K. ; ROSENDAHL, L.A. ; BAXTER, L.L.: Extending the Capability of CFD Codes to Assess Ash Related Problems in Biomass Fired Boilers. In: *Proc. 227<sup>th</sup> ACS Annual Meeting, Division of Fuel Chemistry, Anaheim California, 2004*
- [KRM87] KEE, R.J. ; RUPLY, F.M. ; MILLER, J.A.: Chemical Thermodynamic Data Base. Sandia Report 87-82153. UC-4 / Sandia National Laboratories, Livermore CA. 1987. – Forschungsbericht
- [Krü01] KRÜLL, F.: *Verfahren zur numerischen Simulation von Müllrostfeuerungen*, Ruhruniversität Bochum, Diss., 2001
- [LA74] LIU, B.Y.H. ; AGARWAL, J.K.: Experimental observation of aerosol deposition in turbulent flow. In: *Aerosol Science* 5 (1974), S. 145–155
- [Lau78] LAURENDEAU, N.M.: Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 4 (1978), S. 221–270
- [Lau02] LAUNHARDT, T.: *Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung fester Biomasse in Kleinanlagen - Schadstoffemissionen, Aschequalität und Wirkungsgrad*, Technische Universität München, Diss., 2002



- [LD95] LI, W. ; DAVIS, E.J.: Measurement of the Thermophoretic Force by Electrodynamic Levitation: Microspheres in Air. In: *Journal of Aerosol Science* 26(7) (1995), S. 1063–1083
- [LDCP02] LAMOUREUX, N. ; DJEBAILI-CHAUMEIX, N. ; PAILLARD, C.E.: Laminar Flame Velocity Determination for  $H_2$ -Air-Steam Mixtures using Spherical Bomb Method. In: *Journal de Physique de France IV* 12 (2002), S. 445–452
- [LKK<sup>+</sup>06] LEIBLE, L. ; KÄLBER, S. ; KAPPLER, G. ; LANGE, S. ; NIEKE, E. ; PROPLESCH, P. ; WINTZER, D. ; FÜRNISS, B.: Kraftstoff, Wärme oder Strom aus Stroh und Waldrestholz - ein systemanalytischer Vergleich. In: *Technikfolgenabschätzung, Theorie und Praxis* 1 (2006), S. 61–72
- [LKM<sup>+</sup>88] LUTZ, A.E. ; KEE, R.J. ; MILLER, J.A. ; DWYER, H.A. ; OPPENHEIM, A.K.: Effects of Autoignition Centers for Hydrogen and  $C_{1,2}$ -hydrocarbon Fuels. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 22 (1988), S. 1683–1693
- [LS72] LAUNDER, B.E. ; SPALDING, D.B.: *Lectures in mathematical models of turbulence*. Academic Press, 1972
- [LSC00] LIU, J. ; SHANG, H.M. ; CHEN, Y.S.: Development of an unstructured radiation model applicable for two-dimensional planar, axisymmetric, and three-dimensional geometries. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 66 (2000), S. 17–33
- [Lut88] LUTZ, A.E.: A Numerical Study of Thermal Ignition / Sandia Report SAND88-8228. 1988. – Forschungsbericht
- [MA72] MORSI, S.A. ; ALEXANDER, J.A.: An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. In: *J. Fluid Mech.* 55(2) (1972), S. 193–208
- [Ma06] MA, L.: *Combustion and gasification of chars in oxygen and carbon dioxide at elevated pressure*, Stanford University, Diss., 2006
- [Maa88] MAAS, U.: *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*, Universität Heidelberg, Diss., 1988
- [Mag81] MAGNUSSEN, B.F.: On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow. In: *19th AIAA Meeting*, 1981

- [MAM96] MUYSHONDT, A.N. ; ANAND, N. ; MCFARLAND, A.: Turbulent deposition of aerosol particles in large transport tubes. In: *Aerosol Science and Technology* 24 (1996), S. 107–116
- [Mar99] MARINOV, N.M.: A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 31 (1999), Nr. 3, S. 183–220
- [MB89] MILLER, J.A. ; BOWMAN, C.T.: Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. In: *Prog. Energy Combust. Sci.* 15 (1989), S. 287–338
- [Mer86] MERSMANN, A.: *Stoffübertragung*. Springer Verlag, Berlin, 1986
- [Mil95] MILLS, A.F.: *Heat and Mass Transfer*. Irwin, 1995
- [MNP<sup>+</sup>09] MEEKS, E. ; NAIK, C.V. ; PUDUPPAKKAM, K.V. ; MODAK, A. ; WESTBROOK, C.K. ; EGOLFOPOULOS, F. ; TSOTSIS, T.: Experimental and Modeling Studies of Combustion Characteristics of Conventional and Alternative Jet Fuels / NASA/CR NNC07CB45C-Final Report 1. 2009. – Forschungsbericht
- [MP92a] MAAS, U. ; POPE, S.B.: Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 24 (1992), S. 103–112
- [MP92b] MAAS, U. ; POPE, S.B.: Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. In: *Combustion and Flame* 88 (1992), S. 239–264
- [MST94] MCLEAN, I.C. ; SMITH, D.B. ; TAYLOR, S.C.: The Use of Carbon Monoxide/Hydrogen Burning Velocities to Examine the Rate of the CO + OH Reaction. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 25 (1994), S. 749–757
- [MvJ85] MÜHLEN, H-J. ; VAN HEEK, K.H. ; JÜNTGEN, H.: Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO. In: *Fuel* 64 (1985), S. 944–949
- [MW88] MAAS, U. ; WARNATZ, J.: Ignition Processes in Carbon-Monoxide-Hydrogen-Oxygen Mixtures. In: *Proceedings of the Combustion Institute. Vol. 22* (1988), S. 1695–1704

- [NB81] NATARAJAN, K. ; BHASKARAN, K.A.: An experimental and analytical investigation of high temperature ignition of ethanol. In: *Thirteenth International Shock Tube Symposium, Niagara Falls* (1981), S. 834–842
- [Neh01] NEHSE, M.: *Automatische Erstellung von detaillierten Reaktionsmechanismen zur Modellierung der Selbstzündung und laminarer Vormischflammen von gasförmigen Kohlenwasserstoff-Mischungen*, Universität Heidelberg, Diss., 2001
- [Nie98] NIELSEN, H.P.: *Deposition and high-temperature corrosion in biomass-fired boilers*, Technical University of Denmark, Diss., 1998
- [NO85] *Kapitel Gasification of chars obtained from maple and jack pine woods.* In: NANDI, S.P. ; ONISCHAK, M.: *Fundamentals of biomass thermochemical conversion*. Elsevier Science Ltd, London, 1985, S. 567–587
- [OSAA03] OLLERO, P. ; SERRERA, A. ; ARJONA, R. ; ALCANTARILLA, S.: The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue. In: *Biomass Bioenergy* 24 (2003), S. 151–161
- [Owe69] OWEN, P.: Pneumatic transport. In: *Journal of Fluid Mechanics* 39 (1969), S. 407–432
- [Pet82] PETZOLD, L.R.: Sandia National Laboratories Report SAND82-8637 / Sandia National Laboratories. 1982. – Forschungsbericht
- [Pet84] PETERS, N.: Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 10 (1984), S. 319–339
- [PJ97] PYYKÖNEN, J. ; JOKINIEMI, J.: Engineering Foundation Conference on Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion; November 2-7, Kona Hawaii, 1997
- [Pop97] POPE, S.B.: Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation. In: *Combust. Theory Modelling* 1 (1997), S. 41–63
- [Pop00] POPE, S.B.: *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2000
- [Ras] A. Rashidi: Universität Heidelberg, Diss. (in Bearbeitung)
- [Rea96] READE, W.: *An Improved Method for Predicting High-Temperature Char Oxidation Rates*, Brigham Young University, Diplomarbeit, 1996

- [RER] RASHIDI, A. ; EBERHARD, M. ; RIEDEL, U.: *CFD simulation of gasification process with ethylene glycol as model substance for biomass based pyrolysis oil*. – Int. J. Energy for a Clean Environment (zur Veröffentlichung eingereicht)
- [Rey95] REYNOLDS, O.: On the dynamical theory of incompressible viscous fluids and the determination of the criterion. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 286 A (1895), S. 123
- [RH72] ROBINSON, P.J. ; HOLBROOK, K.A.: *Unimolecular Reactions*. Wiley-Interscience, New York, 1972
- [RHB09] REID, R. ; HOSKISSON, J. ; BAXTER, L.: Radiative Properties of Biomass and Coal Deposits. In: *The 34<sup>th</sup> International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems 31. Mai - 4. Juni, 2009*
- [RM52a] RANZ, W.E. ; MARSHALL, W.J.: Evaporation from Drops, Part I. In: *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952), S. 141–146
- [RM52b] RANZ, W.E. ; MARSHALL, W.J.: Evaporation from Drops, Part II. In: *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952), S. 173–180
- [RSH93] RICHARDS, G.H. ; SLATER, P.N. ; HARB, J.N.: Simulation of Ash Deposit Growth in a Pulverized Coal-Fired Pilot Scale Reactor. In: *Energy & Fuels* 7 (1993), S. 774–781
- [RSH01] RISNES, H. ; SØRENSEN, L.H. ; HUSTAD, J.E.: CO<sub>2</sub> reactivity of chars from wheat, spruce and coal. In: BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.): *Progress in thermochemical biomass conversion*. Blackwell Science Ltd., Oxford, 2001, S. 61–72
- [RTPL98] ROMAY, F.J. ; TAKAGAKI, S.S. ; PUI, D.Y.H. ; LIU, B.Y.H.: Thermophoretic deposition of aerosol particles in turbulent pipe flows. In: *Journal of Aerosol Science* 29(8) (1998), S. 943–959
- [Rue06] RUECKERT, F.U.: *Simulation von Festbettreaktoren zur technischen Verbrennung mit der Euler/Euler-Methode*, Universität Stuttgart, Diss., 2006
- [Rum00] RUMPEL, S.: *Die autotherme Wirbelschichtpyrolyse zur Erzeugung heizwertreicher Stützbrennstoffe*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2000
- [RZLT02] ROZENCHAN, G. ; ZHU, D.L. ; LAW, C.K. ; TSE, S.D.: Outward Propagation, Burning Velocities and Chemical Effects of Methane Flames

- up to 60 atm. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), S. 1461–1469
- [SC61] SCHADT, C.F. ; CADLE, R.D.: Thermal forces on aerosol particles. In: *Journal of Physical Chemistry* 65 (1961), S. 1689–1694
- [Sch59] SCHMITT, K.H.: Untersuchungen an Schwebstoffteilchen im Temperaturfeld. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 14a (1959), S. 870–881
- [Seh68] SEHMEL, G.A.: Aerosol deposition from turbulent airstreams in vertical conduits / Batelle Northwest Lab. Richland, Washington, USA, Rep. BNWL-578. 1968. – Forschungsbericht
- [SG02] SUMATHI, R. ; GREEN JR., W.H.: A priori rate constants for kinetic modeling. In: *Theoretical Chemistry Accounts* 108 (2002), S. 187–213
- [SH92] SIEGEL, R. ; HOWELL, J.R.: *Thermal Radiation Heat Transfer*. Hemisphere Publishing Corporation, 1992
- [SIJM91] SUZUKI, A. ; INOMATA, T. ; JINNO, H. ; MORIWAKI, T.: Effect of Bromotrifluormethane on the Ignition in Methane and Ethane-Oxygen-Argon Mixtures behind Shock Waves. In: *The Chemical Society of Japan* 64 (1991), S. 3345–3354
- [SK58] SCHOTT, G.L. ; KINSEY, J.L.: Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. II. Induction Times in the Hydrogen-Oxygen Reaction. In: *The Journal of Chemical Physics* 29(5) (1958), S. 1177–1182
- [SKW<sup>+</sup>07] SANTO, U. ; KUHN, D. ; WIEMER, H.J. ; PANTOUFLAS, E. ; ZARZALIS, N. ; SEIFERT, H. ; KOLB, T.: Erzeugung von Synthesegas aus biomassestämmigen Slurries im Flugstromvergaser. In: *Chemie Ingenieur Technik* 79 No.5 (2007), S. 651–656
- [SLS<sup>+</sup>95] SHIH, T.H. ; LIOU, W.W. ; SHABBIR, A. ; YANG, Z. ; ZHU, J.: A New  $k-\varepsilon$  Eddy Viscosity Model for High Reynolds Number Turbulent Flows. In: *Computers Fluids* 24(3) (1995), S. 227–238
- [Smi71] SMITH, I.W.: The kinetics of combustion of pulverized semi-anthracite in the temperature range 1400–2200 °K. In: *Combustion and Flame* 17(3) (1971), S. 421–428
- [SP62] SCHWENDIMAN, L.C. ; POSTMA, A.K.: Turbulent deposition in sampling lines / Tech. Inf. Div. Rep. TID-7628 (USAEC). 1962. – Forschungsbericht

- [SP71] STULL, D.R. ; PROPHET, H.: JANAF Thermochemical tables / Department of Commerce, Washington DC. 1971. – Forschungsbericht
- [Spe93] SPECHT, E. ; CUTEC-SCHRIFTENREIHE (Hrsg.): *Kinetik der Abbaureaktionen*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 1993
- [SSFP94] SMITH, K.L. ; SMOOT, L.D. ; FLETCHER, T.H. ; PUGMIRE, R.J. ; LUSS, D. (Hrsg.): *The Structure and Reaction Processes of Coal*. Plenum Publishing Corporation, New York, 1994
- [ST88] SCHLÜNDER, E.U. ; TSOTSAS, E.: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*. Thieme Verlag, Stuttgart, 1988
- [Ste74] STEFAN, J.: Sitzungsberichte Akad. Wiss. Wien II. 68 (1874), S. 325
- [SV59] SCHOLTE, T.G. ; VAAGS, P.B.: The Burning Velocity of Hydrogen-Air Mixtures and Mixtures of some Hydrocarbons with Air. In: *Combustion and Flame* 3 (1959), S. 495–501
- [TE85] TSENG, H.P. ; EDGAR, T.F.: Combustion behaviour of bituminous and anthracite coal char between 425 and 900 °C. In: *Fuel* 64 (1985), S. 373–379
- [Thi39] THIELE, E.W.: Relation between catalytic activity and size of particle. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 31 (7) (1939), S. 916–920
- [TIMO89] TAKAHASHI, K. ; INOMATA, T. ; MORIWAKI, T. ; OKAZAKI, S.: The Addition Effects of Methyl Halides on Ethane Ignition Behind Reflected Shock Waves. In: *The Chemical Society of Japan* 62 (1989), S. 2138–2145
- [TTP97] TOMLIN, A.S. ; TURÁNYI, T. ; PILLING, M.J.: Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms. In: *Comprehensive Chemical Kinetics* 35 (1997), S. 293–437
- [TW75] TSUBOI, T. ; WAGNER, H.Gg.: Homogeneous Thermal Oxidation of Methane in Reflected Shock Waves. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 15 (1975), S. 883–890
- [vd94] VAN MAAREN, A. ; DE GOEY, L.P.H.: Strech and the Adiabatic Burning Velocity of Methane- and Propane-Air Flames. In: *Combustion Science and Technology* 102 (1994), S. 309–314

- [VE94] VAGELOPOULOS, C.M. ; EGOLFOPOULOS, F.N.: Laminar Flame Speeds and Extinction Strain Rates of Mixtures of Carbon Monoxide with Hydrogen, Methane and Air. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 25 (1994), S. 1317–1323
- [Wan09] WANG, H.: Spectral uncertainty quantification, propagation and optimization of a detailed kinetic model for ethylene combustion. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 535
- [War78] WARNATZ, J.: Calculation of the Structure of Laminar Flat Flames I: Flame Velocity of Freely Propagating Ozone Decomposition Flames. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978), S. 193
- [WC67] WELLS, A.C. ; CHAMBERLAIN, A.C.: Transport of small particles to vertical surfaces. In: *British Journal of Applied Physics* 18 (1967), S. 1793–1799
- [Wic54] WICKE, E.: Contributions to the combustion mechanism of carbon. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 5 (1954), S. 245–252
- [WMD06] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, R.W.: *Combustion*. Springer Verlag, Heidelberg, 2006
- [Woo81] WOOD, N.B.: The mass transfer of particles and acid vapour to cooled surfaces. In: *Journal of the Institute of Energy* 54 (1981), S. 76–93
- [WPJS00] WILLIAMS, A. ; POURKASHANIAN, M. ; JONES, J.M. ; SKORUPSKA, N.: *Combustion and Gasification of Coal*. Taylor & Francis, New York, 2000 (Applied Energy Technology Series)
- [WRA59] WALKER JR., P.L. ; RUSINKO JR., F. ; AUSTIN, L.G.: Gas Reactions of Carbon. In: *Advances in Catalysis* 11 (1959), S. 133–221
- [WSG+98] WARTH, V. ; STEF, N. ; GLAUDE, P.A. ; BATTIN-LECLERC, F. ; SCACCHI, G. ; COME, G.M.: Computer aided derivation of gas phase oxidation mechanisms: application to the modeling of the oxidation of n-butane. In: *Combustion and Flame* 114 (1998), S. 81–102
- [WSL+90] WALSH, P.A. ; SAYRE, D. ; LOEHDEN, D. ; MOENROE, L. ; BER, J. ; SAROFIN, A.: Deposition of bituminous coal ash on an isolated heat exchanger tube: Effects of coal properties on deposit growth. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 16 (1990), S. 327–346

- [YL97] YOUNG, J. ; LEEING, A.: A theory of particle deposition in turbulent pipe flows. In: *Journal of Fluid Mechanics* 340 (1997), S. 129–159
- [You70] YOUNGQUIST, G.R.: Diffusion and flow of gases in porous solids. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 62 (8) (1970), S. 52–63
- [Zhu09] ZHUKOV, V.P.: Kinetic model of alkane oxidation at high pressure from methane to n-heptane. In: *Combustion Theory and Modelling* 13(3) (2009), S. 427–442



# Anhang

## A Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

### Abkürzungen

CFD	Computational Fluid Dynamics
DME	Dimethylether
DNS	Direkte Numerische Simulation
DO	Discrete Ordinate
DPM	Discrete Phase Model
DRW	Discrete Random Walk
EDC	Eddy Dissipation Concept
ILDM	Intrinsic Low-Dimensional Manifold
ISAT	In-Situ Adaptive Tabulation
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
Ma-%	Massenprozent
PDF	Probability Density Function
RANS	Reynolds Averaged Navier-Stokes
REDIM	Reaction Diffusion Manifolds
REGA	Research Entrained Flow Gasifier
UDF	User Defined Function
Vol-%	Volumenprozent

### Lateinische Buchstaben

$A$	Oberfläche	$\text{m}^2$
$A$	Präexponentieller Faktor (Arrheniusgleichung)	$(\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$a$	Beschleunigung	$\text{m}/\text{s}^2$
$a_p$	Massenbezogene Partikeloberfläche	$\text{m}^2/\text{kg}$

$c$	Faktor in Troe-Formel	
$c$	Konzentration	kmol/m <sup>3</sup>
$C_c$	Cunningham Korrekturfaktor	
$C_D$	Strömungswiderstandskoeffizient	
$C_p$	Wärmekapazität	J/K
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität bei $p = \text{konst.}$	J/(kg K)
$c_v$	Spezifische Wärmekapazität bei $V = \text{konst.}$	J/(kg K)
$D$	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$d$	Faktor in Troe-Formel (= 0,14)	
$d$	Durchmesser	m
$D_{i,m}$	molekularer Diffusionskoeffizient der Spezies $i$	m <sup>2</sup> /s
$D_{ij}$	Binärer Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$D_{Kn}$	Knudsendiffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$d_m$	Moleküldurchmesser	m
$dS$	Oberflächenelement eines Kontrollvolumens	
$E_a$	Aktivierungsenergie in der Arrheniusgleichung	kJ/mol
$F$	Verbreiterungsfaktor	
$f$	Funktion	
$F_D$	Widerstandskraftbeiwert	1/s
$f_\eta$	Korrekturfunktion	
$f_h$	Wärmeanteil der Reaktionsenthalpie	
$F_{th}^*$	Normierte thermophoretische Kraft	
$F_{th}$	Thermophoretische Kraft	N
$F_x$	Summe von Kräften	N/kg
$G$	Freie Reaktionsenthalpie	J
$G$	Einfallstrahlung	J
$\vec{g}$	Erdbeschleunigung	m/s <sup>2</sup>
$H$	Enthalpie	J
$h$	Wärmedurchgangskoeffizient für die Konvektion	W/(m <sup>2</sup> K)
$h$	Spezifische Enthalpie	kJ/kg
$\Delta h_B$	Bindungsenthalpie	kJ/kg
$H_R^0$	Standardreaktionsenthalpie	J
$H_r$	Reaktionsenthalpie	J
$\Delta h_V$	Verdampfungsenthalpie	kJ/kg
$H_{vap}$	Verdampfungswärme	J
$I$	Strahlungsintensität	W/sr
$J$	Wärmestromdichte	W/m <sup>3</sup>
$j_m$	Massenfluss	kg/s
$k$	Turbulente kinetische Energie	m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>

$k_0$	Reaktionsgeschw. für den Niederdruckbereich	$(\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$
$k_B$	Boltzmann-Konstante	J/K
$k_\infty$	Reaktionsgeschw. für den Hochdruckbereich	$(\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$
$k$	Wärmeleitfähigkeit	W/K
$k_a$	Koeffizient für die Absorption	
$k_b$	Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion	$(\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$
$K_C$	Gleichgewichtskonstante einer Reaktion	
$k_c$	Stoffaustauschkoeffizient	m/s
$k_D$	Diffusionskonstante der Filmdiffusion	1/s
$k_e$	Erosivität	
$k_f$	Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion	$(\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$
$k_g$	Wärmeleitfähigkeit des Gases	W/(m K)
$Kn$	Knudsen-Zahl	
$k_s^+$	Dimensionslose Wandrauigkeit	
$k_s$	Wandrauigkeit	m
$L$	Länge	m
$l$	Charakteristische Länge	m
$L_e$	Längenmaß eines Wirbels	m
$L_F^+$	Dimensionslose Auftriebskraft	
$M$	Molmasse	kg/kmol
$m$	Masse	kg
$\dot{m}''_A$	Massenstrom der Asche an die Reaktorwände	kg/(m <sup>2</sup> s)
$m_C$	Kohlenstoffmasse im Partikel	kg
$m_{ij}$	Reduzierte Masse	kg
$\vec{N}$	Stofftransport	kmol/s
$n$	Faktor in Troe-Formel	
$n$	Zeitschritt	
$N_i$	Verdampfungsrate der Spezies i	kmol/(m <sup>2</sup> s)
$n$	Reaktionsordnung	
$n_i$	Einheitsvektoren	
$Nu$	Nusselt-Zahl	
$p$	Druck	Pa, bar
$p_{Eg}$	Partialdruck der Eduktgasspezies	bar, Pa
$p_{Haft}$	Haftwahrscheinlichkeit	
$Pr$	Prandtl-Zahl	
$Pt$	Faktor in Troe-Formel	
$\dot{Q}$	Wärmestrom	kJ/s
$q''_{konv}$	Wärmeübertragungsrate	W/m <sup>2</sup>
$R$	Allgemeine Gaskonstante	kJ/(mol K)

$R_C$	Intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit	1/s
$R_D$	Geschwindigkeitskoeffizient der Filmdiffusion	1/s
$Re$	Reynoldszahl	
$R_s$	Wärmedurchgangswiderstand	$m^2K/W$
$S$	Entropie	J/K
$S$	Lokaler Quell- oder Senkenterm	
$Sc$	Schmidt-Zahl	
$Sh$	Sherwood-Zahl	
$S_n$	Anpassungskoeffizient (Normalrichtung)	
$S_t$	Anpassungskoeffizient (Tangentialrichtung)	
$S_i^V$	Verbrauch der Spezies i	kg
$T$	Temperatur	K
$\nabla T$	Temperaturgradient	K/m
$t_{cross}$	Zeit einen Wirbel zu durchqueren (für Teilchen)	s
$T_L$	Zeit, in der sich ein Teilchen im Wirbel befindet	s
$T_s$	Oberflächentemperatur der Schlackeschicht	K
$t_V$	Verweildauer eines Partikels in einer Zelle	s
$T^*$	Reduzierte Temperatur	
$\vec{u}$	Geschwindigkeitsvektor	m/s
$u_{A,diff}$	Aschetransportgeschwindigkeit durch Diffusion	m/s
$u_{A,therm}$	Aschetransportgeschwindigkeit durch Thermophorese	m/s
$u_{A,turb}$	Aschetransportgeschwindigkeit durch Turbulenz	m/s
$u_A$	Ablagerungsgeschwindigkeit	
$u_A^+$	Dimensionslose Ablagerungsgeschwindigkeit	
$u^*$	Schubspannungsgeschwindigkeit	m/s
$u_m$	Mittlere Geschwindigkeit	m/s
$V$	Volumen	$m^3$
$v_l$	Laminare Flammgeschwindigkeit	cm/s
$w_m$	Quadratischer Gewichtungsfaktor	
$X$	Partikelumsatz	
$x$	Ortskoordinate	m
$x_i$	Stoffmengenanteil der Spezies i	kmol/kmol
$y$	Massenanteil	kg/kg
$y_{melt}$	Geschmolzener Massenanteil	
$y$	Distanz zur Reaktorwand	m

## Griechische Buchstaben

$\alpha$	Vorfaktor in Bell-Evans-Polanyi-Gleichung
----------	---

$\alpha_{\text{th}}$	Modellparameter für die Thermophorese	
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	m/s
$\epsilon$	Emissivität	
$\eta$	Effektivitätsfaktor für die Porendiffusion	
$\eta$	Stoßeffektivität	
$\Gamma$	Transportkonstante	
$\lambda_{\text{g}}$	Mittlere freie Weglänge eines Gases	m
$\lambda$	Luftzahl	
$\mu$	Dynamische Viskosität	kg/(m s)
$\mu_{\text{t}}$	Turbulente dynamische Viskosität	kg/(m s)
$\nu$	Stöchiometriefaktor	
$\nu$	Dynamische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\Omega$	Raumwinkel	sr
$\Omega_{ij}^{1,1}$	Reduziertes Stoßintegral	
$\phi$	Thiele-Modul	
$\phi$	Variable	
$\phi^+$	Dimensionslose Aschekonz. in der Gasphase	
$\phi_{\text{th}}$	Modellparameter für die Thermophorese	
$\pi_{\text{th}}$	Modellparameter für die Thermophorese	
$\Psi$	Molanteil	
$\psi_{\text{C}}$	Effektivitätsfaktor für die Grenzschichtdiffusion	
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Viskoser Spannungstensor	N/m <sup>2</sup>
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante	W/(m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> )
$\sigma_{ij}$	Reduzierter Moleküldurchmesser	m
$\tau$	Tortuosität	
$\tau_{\text{e}}$	Charakteristische Lebenszeit eines Wirbels	s
$\tau_{\text{p}}^+$	Dimensionslose Relaxationszeit eines Teilchens	
$\tau_{\text{p}}$	Relaxationszeit eines Teilchens	s
$\tau$	Zündverzugszeit	$\mu\text{s}$
$\tau_{\text{w}}$	Wandschubspannung	N/m <sup>2</sup>
$\theta_{\text{R}}$	Strahlungstemperatur	K
$\epsilon$	Porosität	
$\epsilon$	Dissipation der turbulenten kinetischen Energie	m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup>
$\zeta$	Zufallszahl	

## Indizes

A Asche

---

E	Ethylenglykol
eff	Effektivwerte
fg	Verdampfungs-
<i>i</i>	Index für Spezies
l	Wert für eine Flüssigkeit
m	Index für Richtung
max	Maximalwert
p	Partikel-
rel	relativ
S	Oberfläche eines Kontrollvolumens
sat	Sättigungs-
tat	Tatsächlicher Wert
th	Thermisch
V	Kontrollvolumen
vap	Siede-
w	Wert an der Reaktorwand
0	Eigenschaft bei Standardbedingungen ( $p = 10^5$ Pa, $T = 298,15$ K)
$\infty$	Eigenschaft des Gases
+	Dimensionsloser Wert einer Kennzahl

## B Reaktionsmechanismus für Ethylenglykol

Der in der vorliegenden Arbeit entwickelte Reaktionsmechanismus für den Abbau und die Oxidation von Ethylenglykol basiert auf einem  $C_1 - C_4$  - Mechanismus von Heghes [Heg06]. Als Kinetikparameter verwendete Heghes in diesem Mechanismus zumeist Daten aus dem CODATA Projekt [BBC<sup>+</sup>05].

Es werden die Geschwindigkeitsparameter für die erweiterte Arrhenius-Form  $k_f = AT^b \exp(-E_a/(RT))$  angegeben. Die Einheiten der präexponentiellen Faktoren haben die Form  $(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})^{n-1}\text{s}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergien  $E_a$  sind in kJ/mol angegeben. Die Rückreaktionen können über thermodynamische Daten aus den Hinreaktionen berechnet werden. Reaktionen mit Rückreaktionen sind durch das Symbol  $\rightleftharpoons$  gekennzeichnet.

In Abschnitt B.1 wird der in dieser Arbeit entwickelte Submechanismus für Ethylenglykol angegeben. In Abschnitt B.2 ist der verwendete und angepasste  $C_1 - C_4$  - Mechanismus von Heghes zu finden. Zusätzliche Reaktionen oder Reaktionen mit im Vergleich zu dem Originalmechanismus von Heghes [Heg06] geänderten Geschwindigkeitskoeffizienten<sup>1</sup> sind mit zugehörigen Referenzen gekennzeichnet. Die Referenzen von Reaktionen die gegenüber dem Originalmechanismus nicht geändert wurden sind in [Heg06] nachzulesen.

Bei Reaktionen für die keine Kinetikdaten in der Literatur dokumentiert sind erfolgt die Abschätzung der präexponentiellen Faktoren über eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung (vgl. Kapitel 3.2.3) und die Abschätzung der Aktivierungsenergien über die Bell-Evans-Polanyi-Gleichung (Gl. 3.13) mit einem  $\alpha$ -Wert von 0,5. Für abgeschätzte Reaktionen steht in der letzten Spalte statt einer Referenz die Reaktionsnummer der analogen Reaktion, über die die Geschwindigkeitskoeffizienten abgeschätzt wurden.

Die Stoßparameter sind:

$$M(1) = [\text{H}_2] + 6,5[\text{H}_2\text{O}] + 0,4[\text{O}_2] + 0,35[\text{AR}] + 0,4[\text{N}_2] + 0,75[\text{CO}] + 1,5[\text{CO}_2] + 3,0[\text{EthGly}]$$

$$M(2) = [\text{H}_2] + 2,55[\text{H}_2\text{O}] + 0,4[\text{O}_2] + 0,15[\text{AR}] + 0,4[\text{N}_2] + 0,75[\text{CO}] + 1,5[\text{CO}_2] + 3,0[\text{EthGly}]$$

$$M(3) = [\text{H}_2] + 6,5[\text{H}_2\text{O}] + 0,4[\text{O}_2] + 0,29[\text{AR}] + 0,4[\text{N}_2] + 0,75[\text{CO}] + 1,5[\text{CO}_2] + 3,0[\text{EthGly}]$$

$$M(4) = 2,0[\text{H}_2] + 5,0[\text{H}_2\text{O}] + 2,0[\text{CO}] + 3,0[\text{CO}_2] + 3,0[\text{EthGly}].$$

---

<sup>1</sup> Es sind nur diejenigen Reaktionen gesondert referenziert, die nicht innerhalb der in der Arbeit von Heghes [Heg06] für die Reaktionsgeschwindigkeiten angegebenen Fehlertoleranzen geändert wurden.

## B.1 Submechanismus für Ethylenglykol

#							A	b	E <sub>a</sub>	Ref.
<b>C<sub>2</sub>O – Reaktionen</b>										
1	C <sub>2</sub> O	+	H	⇌	CH	+ CO	1.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
3	C <sub>2</sub> O	+	O	⇌	CO	+ CO	5.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
5	C <sub>2</sub> O	+	OH	→	CO	+ CO + H	2.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
<b>HCOOH – Reaktionen</b>										
6	HCOOH	+	M(1)	→	H <sub>2</sub> O	+ CO + M(1)	2.090 · 10 <sup>14</sup>	0.0	169.026	[Mar99]
7	HCOOH	+	M(1)	→	H <sub>2</sub>	+ CO <sub>2</sub> + M(1)	1.350 · 10 <sup>15</sup>	0.0	253.54	[Mar99]
8	HCOOH	+	OH	→	CO <sub>2</sub>	+ H <sub>2</sub> O + H	2.620 · 10 <sup>06</sup>	2.056	3.832	[Mar99]
9	HCOOH	+	OH	→	CO	+ H <sub>2</sub> O + OH	1.850 · 10 <sup>07</sup>	1.5	-4.025	[Mar99]
10	HCOOH	+	H	→	CO <sub>2</sub>	+ H <sub>2</sub> + H	4.240 · 10 <sup>06</sup>	2.1	20.367	[Mar99]
11	HCOOH	+	H	→	CO	+ H <sub>2</sub> + OH	6.060 · 10 <sup>13</sup>	-0.35	12.501	[Mar99]
12	HCOOH	+	CH <sub>3</sub>	→	CO	+ CH <sub>4</sub> + OH	3.90 · 10 <sup>-07</sup>	5.80	9.204	[Mar99]
13	HCOOH	+	HO <sub>2</sub>	→	CO	+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH	2.40 · 10 <sup>19</sup>	-2.20	58.699	[Mar99]
14	HCOOH	+	O	→	CO	+ OH + OH	1.770 · 10 <sup>18</sup>	-1.90	12.447	[Mar99]
<b>CHOCHO – Reaktionen</b>										
15	CHO	+	CHO	⇌	CHOCHO		1.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[GTS+07]
17	CHOCHO			→	CO	+ CO + H <sub>2</sub>	4.070 · 10 <sup>42</sup>	-8.5	289.847	[Mar99]
18	CHOCHO	+	OH	→	CHO	+ CO + H <sub>2</sub> O	1.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
19	CHOCHO	+	O	→	CHO	+ CO + OH	7.240 · 10 <sup>12</sup>	0.0	8.242	[Mar99]
20	CHOCHO	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> O	+ CHO	1.00 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
22	CHOCHO	+	M(4)	⇌	CHO	+ CHO + M(4)	4.270 · 10 <sup>12</sup>	0.0	211.72	[Mar99]
24	CHOCHO	+	HO <sub>2</sub>	→	CHO	+ CO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.70 · 10 <sup>12</sup>	0.0	44.767	[Mar99]
25	CHOCHO	+	CH <sub>3</sub>	→	CHO	+ CO + CH <sub>4</sub>	1.740 · 10 <sup>12</sup>	0.0	35.311	[Mar99]
26	CHOCHO	+	O <sub>2</sub>	→	CHO	+ CO + HO <sub>2</sub>	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	154.801	[Mar99]
<b>HOCHCO – Reaktionen</b>										
27	HOCHCO	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+ CO	2.710 · 10 <sup>04</sup>	2.750	4.03	[R-556]
29	HOCHCO	+	O	⇌	HCOOH	+ CO	3.613 · 10 <sup>11</sup>	0.0	6.98	[R-558]
31	HOCHCO	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+ CO <sub>2</sub>	6.239 · 10 <sup>11</sup>	0.0	5.6	[R-563]
33	HOCHCO	+	OH	⇌	HCOOH	+ CHO	0.337 · 10 <sup>11</sup>	0.0	4.19	[R-565]
35	HCOOH	+	CH	⇌	HOCHCO	+ H	9.460 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-2.1	[R-401]
37	HOCHCO	+	O <sub>2</sub>	⇌	CO <sub>2</sub>	+ HCOOH	1.00 · 10 <sup>08</sup>	0.0	-0.05	[R-577]
39	HOCHCO	+	M(1)	⇌	CH <sub>2</sub> O	+ CO + M(1)	3.00 · 10 <sup>14</sup>	0.00	298.51	[R-554]
						LOW	3.60 · 10 <sup>15</sup>	0.00	249.48	
						TROE	0.50 0.0	0.0	0.0	
<b>HOCHCHO – Reaktionen</b>										
41	HOCHCHO	+	H	⇌	HOCHCO	+ H <sub>2</sub>	2.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	3.19	[R-615]
43	HOCHCHO	+	OH	⇌	HOCHCO	+ H <sub>2</sub> O	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	3.19	[R-633]



45	HOCH <sub>2</sub> CHO+	O <sub>2</sub>	⇌	HOCHCHO + HO <sub>2</sub>	2.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	217.79	[GTS+07] <sup>2</sup>
47	HOCHCHO +	H	⇌	CHOCHO + H <sub>2</sub>	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	8.1	[R-743]
49	HOCHCHO +	OH	⇌	CHOCHO + H <sub>2</sub> O	1.510 · 10 <sup>13</sup>	0.0	8.1	[R-735]
51	HOCHCHO +	O <sub>2</sub>	⇌	CHOCHO + HO <sub>2</sub>	8.430 · 10 <sup>15</sup>	-1.2	8.1	[R-737]
53	HOCHCHO +	O <sub>2</sub>	⇌	CHOCHO + HO <sub>2</sub>	4.820 · 10 <sup>14</sup>	0.0	28.2	[R-739]
55	HOCHCHO +	M(4)	⇌	CHOCHO + H + M(4)	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	112.77	[R-663]
57	HOCHCHO +	O	⇌	CHOCHO + OH	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	8.1	[R-665]
59	HOCHCHO +	H	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + H	5.00 · 10 <sup>12</sup>	0.0	1.34	[R-617]
61	HOCHCHO +	H	⇌	CHO + CH <sub>2</sub> OH	5.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	4.23	[R-619]
63	HOCHCHO		⇌	CO + CH <sub>2</sub> OH	1.170 · 10 <sup>43</sup>	-9.83	187.31	[R-627]
65	HOCHCO +	M(1) + H	⇌	HOCHCHO + M(1)	3.30 · 10 <sup>14</sup>	-0.06	32.38	[R-629]
67	HOCHCHO +	O	⇌	HOCHCO + OH	2.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	19.93	[R-631]

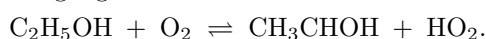
**HOCH<sub>2</sub>CO – Reaktionen**

69	HOCH <sub>2</sub> CO +	H	⇌	HOCHCO + H <sub>2</sub>	2.580 · 10 <sup>07</sup>	1.65	4.95	[R-782]
71	HOCH <sub>2</sub> CO +	OH	⇌	HOCHCO + H <sub>2</sub> O	4.640 · 10 <sup>11</sup>	0.15	-6.88	[R-788]
73	HOCH <sub>2</sub> CO +	O	⇌	HOCHCO + OH	1.880 · 10 <sup>07</sup>	1.85	0.75	[R-794]
75	HOCH <sub>2</sub> CO +	HO <sub>2</sub>	⇌	HOCHCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.20 · 10 <sup>03</sup>	2.55	38.1	[R-800]
77	HOCH <sub>2</sub> CO +	CH <sub>3</sub>	⇌	HOCHCO + CH <sub>4</sub>	7.280 · 10 <sup>02</sup>	2.99	26.38	[R-806]
79	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH +	O	⇌	CH <sub>3</sub> + HOCH <sub>2</sub> CO	5.00 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.12	[R-913]
81	HOCH <sub>2</sub> CO +	H	⇌	CHO + CH <sub>2</sub> OH	9.60 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-4.87	[R-603]
83	HOCH <sub>2</sub> CO +	O	⇌	CO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> OH	1.50 · 10 <sup>14</sup>	0.0	-4.87	[R-605]
85	HOCH <sub>2</sub> CO +	HO <sub>2</sub>	→	CO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> OH + OH	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-4.87	[R-607]
86	HOCH <sub>2</sub> CO +	OH	→	CO + CH <sub>2</sub> OH + OH	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-4.87	[R-608]
87	CH <sub>2</sub> OH +	CO + M(1)	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + M(1)	5.058 · 10 <sup>11</sup>	0.00	25.89	[R-429]
				LOW	3.109 · 10 <sup>14</sup>	0.00	13.5	
				TROE	0.50 0.0 0.0 0.0			

**HOCH<sub>2</sub>CHO – Reaktionen**

89	HOCH <sub>2</sub> CHO+	M(1)	⇌	CH <sub>2</sub> OH + CHO + M(1)	2.20 · 10 <sup>15</sup>	0.0	348.04	[R-657]
				LOW	5.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	136.64	
				TROE	0.50 0.0 0.0 0.0			
91	HOCH <sub>2</sub> CHO+	H	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub>	2.047 · 10 <sup>09</sup>	1.16	12.41	[R-659]
93	HOCH <sub>2</sub> CHO+	H	⇌	HOCHCHO + H <sub>2</sub>	2.580 · 10 <sup>07</sup>	1.65	8.01	[R-782]
95	HOCH <sub>2</sub> CHO+	O	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + OH	1.770 · 10 <sup>18</sup>	-1.90	14.81	[R-673]
97	HOCH <sub>2</sub> CHO+	O	⇌	HOCHCHO + OH	1.880 · 10 <sup>07</sup>	1.85	3.81	[R-794]
99	HOCH <sub>2</sub> CHO+	OH	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> O	9.240 · 10 <sup>06</sup>	1.50	-1.68	[R-667]
101	HOCH <sub>2</sub> CHO+	OH	⇌	HOCHCHO + H <sub>2</sub> O	4.640 · 10 <sup>11</sup>	0.15	-3.82	[R-788]
103	HOCH <sub>2</sub> CHO+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> OH + HCOOH	3.00 · 10 <sup>15</sup>	-1.076	5.24	[R-671]
105	HOCH <sub>2</sub> CHO+	O <sub>2</sub>	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + HO <sub>2</sub>	2.00 · 10 <sup>13</sup>	0.50	175.63	[R-685]
107	HOCH <sub>2</sub> CHO+	HO <sub>2</sub>	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.40 · 10 <sup>19</sup>	-2.20	61.09	[R-681]
109	HOCH <sub>2</sub> CHO+	HO <sub>2</sub>	⇌	HOCHCHO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.20 · 10 <sup>03</sup>	2.55	41.16	[R-800]
111	HOCH <sub>2</sub> CHO+	CH <sub>3</sub>	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + CH <sub>4</sub>	3.90 · 10 <sup>-07</sup>	5.80	11.56	[R-677]

<sup>2</sup> Ausgangsreaktion für diese Parameterabschätzung ist die Reaktion:



113	HOCH <sub>2</sub> CHO+	CH <sub>3</sub>	⇌	HOCHCHO + CH <sub>4</sub>	7.280 · 10 <sup>02</sup>	2.99	29.44	[R-806]
115	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH +	OH	⇌	CH <sub>3</sub> + HOCH <sub>2</sub> CHO	5.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	-4.73	[R-917]
117	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH +	O <sub>2</sub>	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ OH	4.90 · 10 <sup>11</sup>	-0.48	30.13	[R-687]
119	HOCH <sub>2</sub> CO +	H + M	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ M	9.60 · 10 <sup>13</sup>	0.00	-2.35	[R-693]
121	HOCH <sub>2</sub> CHO+	CHO	⇌	HOCH <sub>2</sub> CO + CH <sub>2</sub> O	7.80 · 10 <sup>13</sup>	0.00	37.67	[R-695]

**R-CHOH – Reaktionen**

123	R-CHOH +	M	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ H + M	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	106.68	[R-663]
125	R-CHOH +	H	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ H <sub>2</sub>	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	2.01	[R-733]
127	R-CHOH +	H	⇌	CH <sub>2</sub> OH + CH <sub>2</sub> OH	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	7.25	[R-743]
129	R-CHOH +	O	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ OH	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	2.01	[R-665]
131	R-CHOH +	OH	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ H <sub>2</sub> O	1.510 · 10 <sup>13</sup>	0.0	2.01	[R-735]
133	R-CHOH +	O <sub>2</sub>	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ HO <sub>2</sub>	8.432 · 10 <sup>15</sup>	-1.2	2.01	[R-737]
135	R-CHOH +	O <sub>2</sub>	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ HO <sub>2</sub>	4.820 · 10 <sup>14</sup>	0.0	22.11	[R-739]
137	R-CHOH +	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH + H <sub>2</sub> O	2.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	6.75	[R-741]
139	R-CHOH +	HO <sub>2</sub>	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ OH + OH	4.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	2.01	[R-747]

**R-CH<sub>2</sub>O – Reaktionen**

141	R-CH <sub>2</sub> O		⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ H	2.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	99.58	[R-715]
143	R-CH <sub>2</sub> O		⇌	CH <sub>2</sub> O + CH <sub>2</sub> OH	1.50 · 10 <sup>15</sup>	0.0	97.78	[R-717]
145	R-CH <sub>2</sub> O +	H	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ H <sub>2</sub>	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	2.58	[R-719]
147	R-CH <sub>2</sub> O +	H	⇌	CH <sub>2</sub> OH + CH <sub>2</sub> OH	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	7.82	[R-729]
149	R-CH <sub>2</sub> O +	O	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ OH	1.210 · 10 <sup>14</sup>	0.0	2.58	[R-721]
151	R-CH <sub>2</sub> O +	OH	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ H <sub>2</sub> O	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	2.58	[R-723]
153	R-CH <sub>2</sub> O +	O <sub>2</sub>	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ HO <sub>2</sub>	6.00 · 10 <sup>10</sup>	0.0	9.58	[R-725]
155	R-CH <sub>2</sub> O +	CO	⇌	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH + CO <sub>2</sub>	4.680 · 10 <sup>02</sup>	3.16	29.95	[R-727]

**EthGly – Reaktionen**

157	EthGly +	M(4)	⇌	CH <sub>2</sub> OH + CH <sub>2</sub> OH + M(4)	5.94 · 10 <sup>23</sup>	-1.68	390.66	[R-776]
				LOW	3.11 · 10 <sup>85</sup>	-18.84	482.21	
				TROE	0.50 550.0	825.0	6100.0	
159	EthGly +	M(4)	⇌	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH + OH + M(4)	2.50 · 10 <sup>23</sup>	-1.54	410.55	[R-772]
				LOW	6.50 · 10 <sup>85</sup>	-18.81	489.79	
				TROE	0.50 300.0	900.0	5000.0	
161	EthGly +	M(4)	⇌	CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub> O + M(4)	3.720 · 10 <sup>13</sup>	0.09	281.99	[R-774]
				LOW	3.43 · 10 <sup>83</sup>	-18.85	367.05	
				TROE	0.70 350.0	800.0	3800.0	
163	EthGly +	M(4)	⇌	HOCH <sub>2</sub> CHO+ H <sub>2</sub> + M(4)	1.448 · 10 <sup>12</sup>	0.10	381.03	[R-778]
				LOW	8.92 · 10 <sup>87</sup>	-19.42	493.56	
				TROE	0.90 900.0	1100.0	3500.0	
165	EthGly +	H	⇌	R-CHOH + H <sub>2</sub>	5.160 · 10 <sup>07</sup>	1.65	13.56	[R-782]
167	EthGly +	H	⇌	R-CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	3.00 · 10 <sup>07</sup>	1.6	13.87	[R-784]
169	EthGly +	O	⇌	R-CHOH + OH	3.760 · 10 <sup>07</sup>	1.85	9.36	[R-794]
171	EthGly +	O	⇌	R-CH <sub>2</sub> O + OH	3.160 · 10 <sup>07</sup>	2.0	19.77	[R-796]
173	EthGly +	OH	⇌	R-CHOH + H <sub>2</sub> O	9.280 · 10 <sup>11</sup>	0.15	1.73	[R-788]
175	EthGly +	OH	⇌	R-CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	1.492 · 10 <sup>12</sup>	0.30	8.0	[R-790]

177	EthGly	+	HO <sub>2</sub>	⇌	R-CHOH	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.640 · 10 <sup>04</sup>	2.55	46.71	[R-800]
179	EthGly	+	HO <sub>2</sub>	⇌	R-CH <sub>2</sub> O	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.00 · 10 <sup>12</sup>	0.0	101.58	[R-802]
181	EthGly	+	CH <sub>3</sub>	⇌	R-CHOH	+	CH <sub>4</sub>	1.456 · 10 <sup>03</sup>	2.99	34.99	[R-806]
183	EthGly	+	CH <sub>3</sub>	⇌	R-CH <sub>2</sub> O	+	CH <sub>4</sub>	2.90 · 10 <sup>02</sup>	2.99	33.16	[R-808]

**HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> – Reaktionen**

185	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	⇌	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.00 · 10 <sup>12</sup>	0.0	-4.602	[Mar99]		
187	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> O	+	CH <sub>2</sub> O	+	OH	6.00 · 10 <sup>10</sup>	0.0	102.504	[Mar99]

**CH<sub>2</sub>CHCO – Reaktionen**

188	CH <sub>2</sub> CHCO	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	CO	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	142.250	[Mar99]		
190	CH <sub>2</sub> CHCO	+	O	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	CO <sub>2</sub>	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Mar99]

**CH<sub>3</sub>CHCO – Reaktionen**

192	CH <sub>3</sub> CHCO	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> CHCO	+	H <sub>2</sub> O	4.00 · 10 <sup>06</sup>	2.0	0.0	[Mar99]		
194	CH <sub>3</sub> CHCO	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CHCO	+	OH	7.60 · 10 <sup>08</sup>	1.5	35.562	[Mar99]		
196	CH <sub>3</sub> CHCO	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> CHCO	+	H <sub>2</sub>	2.00 · 10 <sup>05</sup>	2.5	10.460	[Mar99]		
198	CH <sub>3</sub> CHCO	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	CO	2.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	8.368	[Mar99]		
200	CH <sub>3</sub> CHCO	+	O	→	CH <sub>3</sub>	+	CHO	+	CO	3.00 · 10 <sup>07</sup>	2.0	0.0	[Mar99]

**CH<sub>2</sub>CHCHO – Reaktionen**

201	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> CHCO	+	H <sub>2</sub> O	1.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]		
203	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CHCO	+	OH	7.240 · 10 <sup>12</sup>	0.0	8.242	[Mar99]		
205	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	O	→	CH <sub>2</sub> CO	+	CHO	+	H	5.010 · 10 <sup>07</sup>	1.76	0.318	[Mar99]
206	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> CHCO	+	H <sub>2</sub>	3.980 · 10 <sup>13</sup>	0.0	17.572	[Mar99]		
208	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	CHO	2.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	14.643	[Mar99]		
210	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CHCO	+	HO <sub>2</sub>	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	150.618	[Mar99]		
212	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	H	+	M(4)	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	M(4)	5.40 · 10 <sup>11</sup>	0.454	10.878	[Mar99]
							LOW	1.50 · 10 <sup>30</sup>	-4.80	23.262			
							TROE	0.78	94.0	1555.0	4200.0		

**C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O – Reaktionen**

214	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	CH <sub>2</sub> O	+	CO	4.340 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
216	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	OH	6.70 · 10 <sup>16</sup>	-1.11	178.16	[Mar99]				
218	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.160 · 10 <sup>40</sup>	-8.31	188.75	[Mar99]				
220	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	HO <sub>2</sub>	4.00 · 10 <sup>10</sup>	0.0	4.602	[GTS+07]		
222	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	CO	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	CO <sub>2</sub>	4.680 · 10 <sup>02</sup>	3.16	22.509	[GTS+07]		
224	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	H	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O	3.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[GTS+07]		

**C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH – Reaktionen**

226	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	H	2.840 · 10 <sup>19</sup>	-1.05	464.86	[GTS+07]				
228	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.00 · 10 <sup>14</sup>	0.0	251.05	[GTS+07]				
230	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	H	→	CH <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub>	2.630 · 10 <sup>07</sup>	2.0	20.92	[GTS+07]
231	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	OH	→	CH <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O	5.00 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	[GTS+07]
232	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	O	→	CH <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	OH	8.430 · 10 <sup>13</sup>	0.0	21.76	[GTS+07]
233	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	HO <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	62.76	[GTS+07]

234	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	CH <sub>3</sub>	→	CH <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	CH <sub>4</sub>	2.00 · 10 <sup>11</sup>	0.0	41.84	[GTS+07]
235	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	H	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	H <sub>2</sub>			3.90 · 10 <sup>05</sup>	2.5	24.36	[GTS+07]
237	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	OH	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	H <sub>2</sub> O			5.060 · 10 <sup>12</sup>	0.0	24.94	[GTS+07]
239	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	HO <sub>2</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			1.760 · 10 <sup>09</sup>	0.28	94.52	[GTS+07]
241	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	HO <sub>2</sub>			4.00 · 10 <sup>13</sup>	0.0	253.94	[GTS+07]
243	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	+	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	CH <sub>4</sub>			2.40 · 10 <sup>11</sup>	0.0	33.6	[GTS+07]

## B.2 Grundmechanismus (geänderte Fassung)

#						A	b	E <sub>a</sub>	Ref.
---	--	--	--	--	--	---	---	----------------	------

### Knallgas- und CO/CO<sub>2</sub> - System

#### H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>Reaktionen

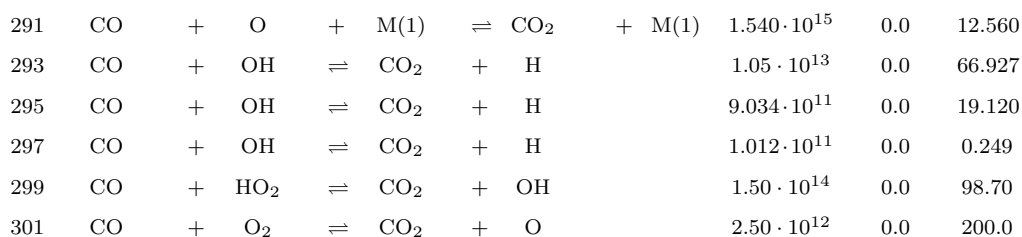
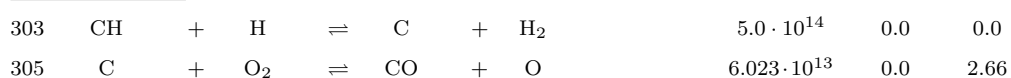
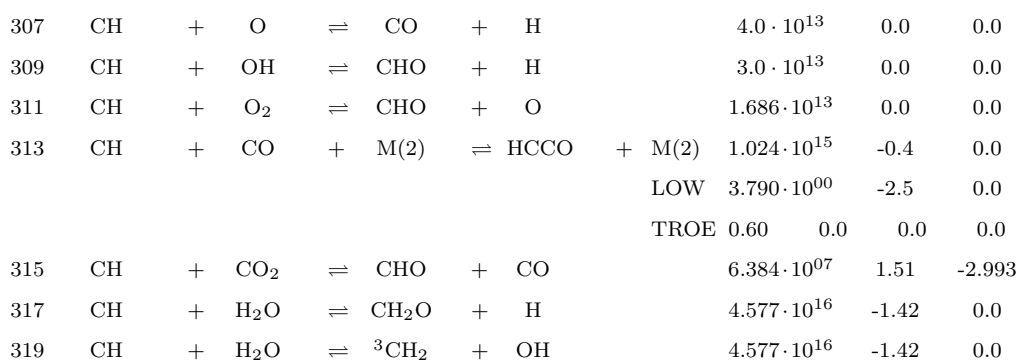
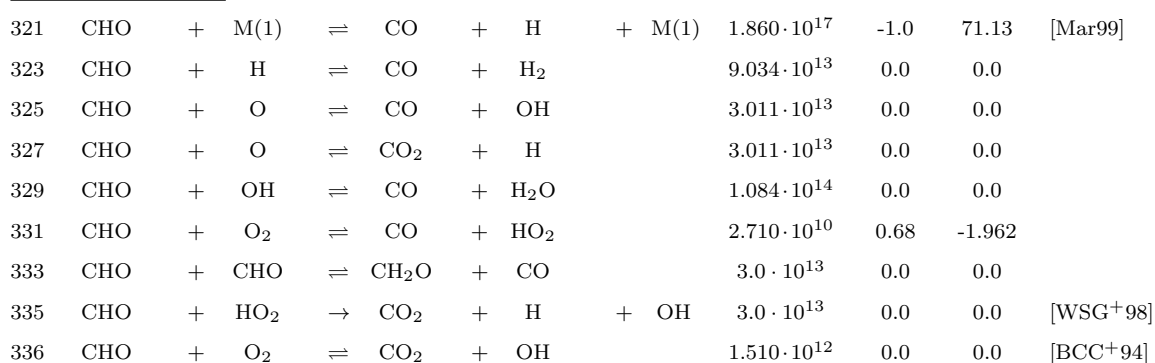
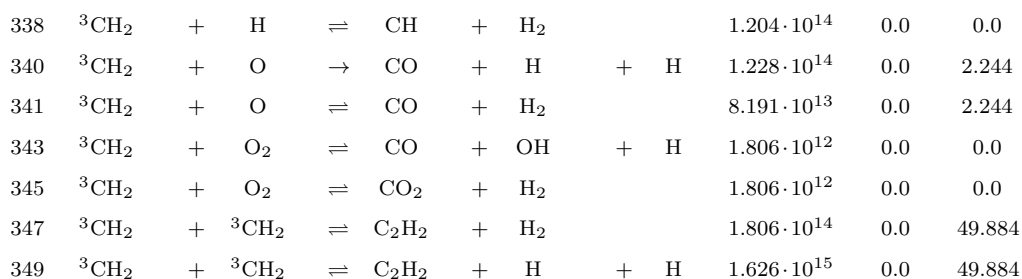
245	O <sub>2</sub>	+	H	⇌	OH	+	O			2.650 · 10 <sup>16</sup>	-0.67	71.3	
247	H <sub>2</sub>	+	O	⇌	OH	+	H			3.818 · 10 <sup>12</sup>	0.0	33.256	
249	H <sub>2</sub>	+	O	⇌	OH	+	H			1.025 · 10 <sup>15</sup>	0.0	80.230	
251	H <sub>2</sub>	+	OH	⇌	H <sub>2</sub> O	+	H			2.168 · 10 <sup>08</sup>	1.520	14.466	
253	OH	+	OH	⇌	H <sub>2</sub> O	+	O			3.348 · 10 <sup>04</sup>	2.420	-8.064	
255	H	+	H	+	M(1)	⇌	H <sub>2</sub>	+	M(1)	1.015 · 10 <sup>17</sup>	-0.60	0.0	
257	O	+	O	+	M(1)	⇌	O <sub>2</sub>	+	M(1)	5.40 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-7.4	
259	H	+	OH	+	M(2)	⇌	H <sub>2</sub> O	+	M(2)	5.560 · 10 <sup>22</sup>	-2.0	0.0	

#### HO<sub>2</sub> - Reaktionen

261	H	+	O <sub>2</sub>	+	M(3)	⇌	HO <sub>2</sub>	+	M(3)	1.746 · 10 <sup>17</sup>	0.0	0.0	
									LOW	2.367 · 10 <sup>19</sup>	-1.20	0.0	
									TROE	0.5	0.0	0.0	0.0
263	HO <sub>2</sub>	+	H	⇌	OH	+	OH			4.457 · 10 <sup>14</sup>	0.0	5.819	
265	HO <sub>2</sub>	+	H	⇌	H <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>			1.054 · 10 <sup>14</sup>	0.0	8.563	
267	HO <sub>2</sub>	+	H	⇌	H <sub>2</sub> O	+	O			1.445 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
269	HO <sub>2</sub>	+	O	⇌	OH	+	O <sub>2</sub>			1.626 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-1.862	
271	HO <sub>2</sub>	+	OH	⇌	H <sub>2</sub> O	+	O <sub>2</sub>			9.275 · 10 <sup>15</sup>	0.0	73.246	

#### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Reaktionen

273	HO <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>			4.220 · 10 <sup>14</sup>	0.0	50.140	
275	HO <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>			1.325 · 10 <sup>11</sup>	0.0	-6.820	
277	OH	+	OH	+	M(1)	⇌	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	M(1)	1.566 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
									LOW	5.980 · 10 <sup>19</sup>	-0.8	0.0	
									TROE	0.50	0.0	0.0	0.0
279	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	H	⇌	H <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub>			1.686 · 10 <sup>12</sup>	0.0	15.713	
281	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	H	⇌	H <sub>2</sub> O	+	OH			1.024 · 10 <sup>13</sup>	0.0	14.970	
283	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	O	⇌	OH	+	HO <sub>2</sub>			4.216 · 10 <sup>11</sup>	0.0	16.628	
285	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	O	⇌	H <sub>2</sub> O	+	O <sub>2</sub>			4.216 · 10 <sup>11</sup>	0.0	16.628	
287	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	OH	⇌	H <sub>2</sub> O	+	HO <sub>2</sub>			1.64 · 10 <sup>18</sup>	0.0	123.047	

**CO – Reaktionen****C<sub>1</sub> – Kohlenstoffoxidation****C – Reaktionen****CH – Reaktionen****CHO – Reaktionen****CH<sub>2</sub> – Reaktionen**

351	$^3\text{CH}_2$	+	$\text{CH}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_2\text{H}_4$	+	$\text{H}$		$7.227 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0		
353	$^1\text{CH}_2$	+	M(1)	$\rightleftharpoons$	$^3\text{CH}_2$	+	M(1)		$6.023 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0		
355	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3$	+	$\text{H}$		$1.260 \cdot 10^{16}$	-0.56	66.5		
357	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	+	$\text{OH}$	+	$\text{H}$	$3.10 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	
359	$^3\text{CH}_2$	+	$\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}$	+	$\text{CH}_2\text{O}$		$2.50 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	[Mar99]	
361	$^3\text{CH}_2$	+	$\text{CO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	+	$\text{CH}_2\text{O}$		$1.10 \cdot 10^{11}$	0.0	4.184	[Mar99]	
363	$^3\text{CH}_2$	+	$\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{O}$	+	$\text{CH}_2\text{O}$		$3.290 \cdot 10^{21}$	-3.3	11.999	[Mar99]	
365	$^3\text{CH}_2$	+	$\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{CO}_2$	+	$\text{H}$	+	$\text{H}$	$3.290 \cdot 10^{21}$	-3.3	11.999	[Mar99]
366	$^3\text{CH}_2$	+	$\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	+	$\text{H}_2\text{O}$		$7.280 \cdot 10^{19}$	-2.54	7.569	[Mar99]	
368	$^3\text{CH}_2$	+	$\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHO}$	+	$\text{OH}$		$1.290 \cdot 10^{20}$	-3.3	1.188	[Mar99]	
370	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{CH}_4$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3$	+	$\text{CH}_3$		$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	[Mar99]	
372	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3$	+	$\text{C}_2\text{H}_5$		$1.20 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	[Mar99]	
374	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\rightleftharpoons$	$\text{AC}_3\text{H}_5$	+	$\text{H}$		$1.30 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	[Mar99]	
376	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{CO}$	+	$\text{H}$	+	$\text{H}$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	[Mar99]
377	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{H}$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	[Mar99]	
379	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{H}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}$	+	$\text{H}_2$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	[Mar99]	
381	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{CO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{CO}$		$3.0 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	[Mar99]	
383	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{CH}_2\text{CO}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_2\text{H}_4$	+	$\text{CO}$		$1.60 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	[Mar99]	

**CH<sub>2</sub>O – Reaktionen**

385	$\text{CH}_2\text{O}$	+	M(1)	$\rightleftharpoons$	$\text{CHO}$	+	$\text{H}$	+	M(1)	$4.872 \cdot 10^{15}$	0.0	316.348	
387	$\text{CH}_2\text{O}$	+	M(1)	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	+	$\text{H}_2$	+	M(1)	$2.830 \cdot 10^{15}$	0.0	266.962	
389	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{H}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHO}$	+	$\text{H}_2$		$2.190 \cdot 10^{08}$	1.77	12.560	[Mar99]	
391	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHO}$	+	$\text{OH}$		$4.155 \cdot 10^{11}$	0.57	11.556		
393	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHO}$	+	$\text{H}_2\text{O}$		$7.20 \cdot 10^{05}$	2.46	-4.06	[Lut88]	
395	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{HO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHO}$	+	$\text{H}_2\text{O}_2$		$4.095 \cdot 10^{04}$	2.5	42.734		
397	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHO}$	+	$\text{HO}_2$		$2.439 \cdot 10^{05}$	2.5	152.562		
399	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{CH}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHO}$	+	$\text{CH}_4$		$3.192 \cdot 10^{01}$	3.36	18.041		
401	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{CH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{CO}$	+	$\text{H}$		$9.460 \cdot 10^{13}$	0.0	-2.155	[Mar99]	

**CH<sub>2</sub>OH – Reaktionen**

403	$\text{CH}_2\text{OH}$	+	M(1)	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{H}$	+	M(1)	$2.80 \cdot 10^{14}$	-0.73	137.306	
								LOW	$1.50 \cdot 10^{34}$	-5.39	151.456		
								TROE	0.96 67.2 1855.0 7543.0				
405	$\text{CH}_2\text{OH}$	+	$\text{H}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{H}_2$		$2.445 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0		
407	$\text{CH}_2\text{OH}$	+	$\text{H}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3$	+	$\text{OH}$		$1.048 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0		
409	$\text{CH}_2\text{OH}$	+	$\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{HO}_2$		$2.891 \cdot 10^{16}$	-1.5	0.0		
411	$\text{CH}_2\text{OH}$	+	$\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{HO}_2$		$7.230 \cdot 10^{13}$	0.0	14.97		

**CH<sub>3</sub> – Reaktionen**

413	$\text{CH}_3$	+	M(1)	$\rightleftharpoons$	$^3\text{CH}_2$	+	$\text{H}$	+	M(1)	$2.922 \cdot 10^{16}$	0.0	379.0	
415	$\text{CH}_3$	+	M(1)	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}$	+	$\text{H}_2$	+	M(1)	$1.892 \cdot 10^{16}$	0.0	355.839	
417	$\text{CH}_3$	+	$\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{O}$	+	$\text{H}$		$6.745 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0		
419	$\text{CH}_3$	+	$\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O}$	+	$\text{H}$		$1.204 \cdot 10^{10}$	0.0	58.114		
420	$\text{CH}_3$	+	$\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$^1\text{CH}_2$	+	$\text{H}_2\text{O}$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	11.640		
422	$\text{CH}_3$	+	$\text{OH}$	+	M(1)	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{OH}$	+	M(1)	$4.336 \cdot 10^{15}$	-0.79	0.0	

						LOW	1.098 · 10 <sup>38</sup>	-6.21	5.578	
						TROE	0.25	210	1434.0	0.0
424	CH <sub>3</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> O + OH		1.80 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
426	CH <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	O + CH <sub>3</sub> O		4.20 · 10 <sup>13</sup>	0.0	135.851	
427	CH <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	+	M(1) ⇌ CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + M(1)		7.829 · 10 <sup>08</sup>	1.2	0.0	
						LOW	1.554 · 10 <sup>26</sup>	-3.3	0.0	
						TROE	0.36	0.0	0.0	0.0
429	CH <sub>3</sub>	+	CO	+	M(1) ⇌ CH <sub>3</sub> CO + M(1)		5.058 · 10 <sup>11</sup>	0.0	28.77	
						LOW	3.109 · 10 <sup>14</sup>	0.0	15.88	
						TROE	0.50	0.0	0.0	0.0
431	CH <sub>3</sub>	+	<sup>1</sup> CH <sub>2</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H		7.227 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
433	CH <sub>3</sub>	+	CH <sub>3</sub>	+	M(1) ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + M(1)		3.613 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
						LOW	3.627 · 10 <sup>41</sup>	-7.0	11.60	
						TROE	0.62	73.0	1180.0	0.0
435	CH <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> O + OH		2.510 · 10 <sup>11</sup>	0.0	61.295	[Mar99]
437	CH <sub>3</sub>	+	CH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H		3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
<b><u>CH<sub>3</sub>O – Reaktionen</u></b>										
439	CH <sub>3</sub> O	+	M(1)	⇌	CH <sub>2</sub> O + H + M(1)		6.80 · 10 <sup>13</sup>	0.0	109.49	
						LOW	4.660 · 10 <sup>25</sup>	-3.0	101.68	
						TROE	0.45	0.0	0.0	0.0
441	CH <sub>3</sub> O	+	H	→	CH <sub>3</sub> + OH		1.626 · 10 <sup>13</sup>	0.0	2.494	
442	CH <sub>3</sub> O	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>		3.794 · 10 <sup>13</sup>	0.0	2.494	
444	CH <sub>3</sub> O	+	O	→	O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>		1.129 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
445	CH <sub>3</sub> O	+	O	⇌	OH + CH <sub>2</sub> O		3.764 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
447	CH <sub>3</sub> O	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O		1.810 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
449	CH <sub>3</sub> O	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>		2.168 · 10 <sup>10</sup>	0.0	7.3	
451	CH <sub>3</sub> O	+	CH <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> OH + CHO		1.150 · 10 <sup>11</sup>	0.0	5.2	
453	CH <sub>3</sub> O	+	CO	⇌	CH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>		4.680 · 10 <sup>02</sup>	3.16	22.525	[Mar99]
<b><u>CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> – Reaktionen</u></b>										
455	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub>		2.276 · 10 <sup>11</sup>	0.0	-6.235	
457	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> O + CH <sub>3</sub> O		1.50 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-5.0	
459	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> OH + O <sub>2</sub>		3.426 · 10 <sup>10</sup>	0.0	-3.242	
460	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> O + CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub>		2.288 · 10 <sup>10</sup>	0.0	-3.242	
461	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + HO <sub>2</sub>		2.40 · 10 <sup>12</sup>	0.0	41.80	
463	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	CH <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + CHO		0.130 · 10 <sup>12</sup>	0.0	37.7	
465	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	CH <sub>4</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + CH <sub>3</sub>		1.810 · 10 <sup>11</sup>	0.0	77.80	
467	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH	⇌	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + CH <sub>2</sub> OH		1.810 · 10 <sup>11</sup>	0.0	57.70	
<b><u>CH<sub>4</sub> – Reaktionen</u></b>										
469	CH <sub>4</sub>	+	M(1)	⇌	CH <sub>3</sub> + H + M(1)		2.80 · 10 <sup>16</sup>	0.0	439.0	
						LOW	5.50 · 10 <sup>47</sup>	-8.2	492.180	
						TROE	0.0	1350	1.0	7834.0
471	CH <sub>4</sub>	+	H	⇌	H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>		4.143 · 10 <sup>05</sup>	2.5	40.115	
473	CH <sub>4</sub>	+	O	⇌	OH + CH <sub>3</sub>		4.396 · 10 <sup>05</sup>	2.5	27.519	

475	CH <sub>4</sub>	+	OH	⇌	H <sub>2</sub> O	+	CH <sub>3</sub>	1.050 · 10 <sup>06</sup>	2.18	11.223	
477	CH <sub>4</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	CH <sub>3</sub>	4.697 · 10 <sup>04</sup>	2.5	87.879	
479	CH <sub>4</sub>	+	CH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	H	1.325 · 10 <sup>16</sup>	-0.94	0.241	
481	CH <sub>3</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>4</sub>	+	O <sub>2</sub>	3.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
483	CH <sub>4</sub>	+	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub>	+	CH <sub>3</sub>	4.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]

**CH<sub>3</sub>OH – Reaktionen**

485	CH <sub>3</sub> OH	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	H <sub>2</sub>	2.746 · 10 <sup>09</sup>	1.24	18.789	
487	CH <sub>3</sub> OH	+	H	⇌	CH <sub>3</sub> O	+	H <sub>2</sub>	6.866 · 10 <sup>08</sup>	1.24	18.789	
489	CH <sub>3</sub> OH	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	OH	1.975 · 10 <sup>13</sup>	0.0	22.198	
491	CH <sub>3</sub> OH	+	O	⇌	CH <sub>3</sub> O	+	OH	4.938 · 10 <sup>12</sup>	0.0	22.198	
493	CH <sub>3</sub> OH	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	H <sub>2</sub> O	5.273 · 10 <sup>06</sup>	1.92	-1.197	
495	CH <sub>3</sub> OH	+	OH	⇌	CH <sub>3</sub> O	+	H <sub>2</sub> O	0.930 · 10 <sup>06</sup>	1.92	-1.197	
497	CH <sub>3</sub> OH	+	HO <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.620 · 10 <sup>13</sup>	0.0	81.10	
499	CH <sub>3</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	⇌	HO <sub>2</sub>	+	CH <sub>2</sub> OH	2.050 · 10 <sup>13</sup>	0.0	189.10	
501	CH <sub>3</sub> OH	+	CH <sub>3</sub>	⇌	CH <sub>4</sub>	+	CH <sub>2</sub> OH	9.937 · 10 <sup>00</sup>	3.45	33.422	
503	CH <sub>3</sub> OH	+	CH <sub>3</sub>	⇌	CH <sub>4</sub>	+	CH <sub>3</sub> O	2.017 · 10 <sup>01</sup>	3.45	33.422	
505	CH <sub>3</sub> OH	+	CH <sub>3</sub> O	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	CH <sub>3</sub> OH	1.50 · 10 <sup>12</sup>	0.0	29.30	
507	CH <sub>3</sub> OH	+	CH <sub>2</sub> O	→	CH <sub>3</sub> O	+	CH <sub>3</sub> O	0.153 · 10 <sup>13</sup>	0.0	333.20	

**CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H – Reaktionen**

508	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H			⇌	CH <sub>3</sub> O	+	OH	6.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	177.10	
510	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	+	O	⇌	OH	+	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2.469 · 10 <sup>13</sup>	0.0	19.953	
512	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	+	OH	⇌	H <sub>2</sub> O	+	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1.084 · 10 <sup>12</sup>	0.0	-1.829	

**C<sub>2</sub> – Kohlenstoffoxidation****C<sub>2</sub>H – Reaktionen**

514	C <sub>2</sub> H	+	O	⇌	CO	+	CH	5.962 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0		
516	C <sub>2</sub> H	+	O <sub>2</sub>	⇌	CHO	+	CO	3.626 · 10 <sup>14</sup>	-0.35	0.0		
518	C <sub>2</sub> H	+	O <sub>2</sub>	⇌	HCCO	+	O	8.150 · 10 <sup>12</sup>	-0.35	0.0		
520	C <sub>2</sub> H	+	CH <sub>4</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	CH <sub>3</sub>	2.168 · 10 <sup>10</sup>	0.94	2.726		
522	C <sub>2</sub> H	+	O <sub>2</sub>	⇌	H	+	CO	+ CO	5.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	6.28	[LKM <sup>+</sup> 88]
524	C <sub>2</sub> H	+	OH	⇌	HCCO	+	H	2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]	

**HCCO – Reaktionen**

526	HCCO	+	H	⇌	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	+	CO	1.060 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0		
528	HCCO	+	O	⇌	CO	+	CO	+ H	1.250 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	
530	HCCO	+	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	CO	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0		
532	HCCO	+	O <sub>2</sub>	⇌	CO <sub>2</sub>	+	CHO	2.40 · 10 <sup>11</sup>	0.0	-3.576	[Mar99]	
534	HCCO	+	O	⇌	CO <sub>2</sub>	+	CH	2.950 · 10 <sup>13</sup>	0.0	4.66	[Mar99]	

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – Reaktionen**

536	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	M(1)	⇌	C <sub>2</sub> H	+	H	+ M(1)	3.60 · 10 <sup>16</sup>	0.0	446.0	
538	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H	+	H <sub>2</sub>	5.010 · 10 <sup>10</sup>	1.64	126.788		
540	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O	⇌	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	+	CO	1.10 · 10 <sup>08</sup>	1.4	9.228		



542	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O	⇌	HCCO	+	H		7.0 · 10 <sup>08</sup>	1.4	9.228	
544	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	OH	⇌	H <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H		1.740 · 10 <sup>15</sup>	0.0	56.54	
546	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	HCCO	+	OH		4.0 · 10 <sup>07</sup>	1.5	126.0	[Mar99]
548	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	C <sub>2</sub> H	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	+	H		1.820 · 10 <sup>14</sup>	0.0	1.95	[GTS+07]
550	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	H		2.18 · 10 <sup>-04</sup>	4.50	-4.187	[GTS+07]
552	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	H		2.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	0.0	[GTS+07]

**CH<sub>2</sub>CO – Reaktionen**

554	CH <sub>2</sub> CO	+	M(1)	⇌	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	+	CO	+	M(1)	3.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	297.179	
									LOW	3.60 · 10 <sup>15</sup>	0.0	248.152	
									TROE	0.50 0.0	0.0	0.0	
556	CH <sub>2</sub> CO	+	H	⇌	CH <sub>3</sub>	+	CO			2.710 · 10 <sup>04</sup>	2.750	2.989	
558	CH <sub>2</sub> CO	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	CO			3.613 · 10 <sup>11</sup>	0.0	5.653	
560	CH <sub>2</sub> CO	+	O	→	CHO	+	H	+	CO	1.806 · 10 <sup>11</sup>	0.0	5.653	
561	CH <sub>2</sub> CO	+	O	⇌	CHO	+	CHO			1.806 · 10 <sup>11</sup>	0.0	5.653	
563	CH <sub>2</sub> CO	+	OH	⇌	CH <sub>3</sub>	+	CO <sub>2</sub>			6.239 · 10 <sup>11</sup>	0.0	4.240	
565	CH <sub>2</sub> CO	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	CHO			0.337 · 10 <sup>11</sup>	0.0	4.240	
567	CH <sub>2</sub> CO	+	O	⇌	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	+	CO <sub>2</sub>			1.750 · 10 <sup>12</sup>	0.0	5.648	[Mar99]
569	CH <sub>2</sub> CO	+	H	⇌	HCCO	+	H <sub>2</sub>			2.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	33.471	[Mar99]
571	CH <sub>2</sub> CO	+	O	⇌	HCCO	+	OH			1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	33.471	[Mar99]
573	CH <sub>2</sub> CO	+	OH	⇌	HCCO	+	H <sub>2</sub> O			1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	8.368	[Mar99]
575	CH <sub>2</sub> CO	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	CO			3.730 · 10 <sup>12</sup>	0.0	-4.238	[Mar99]
577	CH <sub>2</sub> CO	+	O <sub>2</sub>	⇌	CO <sub>2</sub>	+	CH <sub>2</sub> O			1.0 · 10 <sup>08</sup>	0.0	0.0	[WSG+98]

**C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> – Reaktionen**

579	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	M(1)	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H	+	M(1)	7.80 · 10 <sup>08</sup>	1.62	155.056	
									LOW	3.237 · 10 <sup>27</sup>	-3.40	149.818	
									TROE	0.35 0.0	0.0	0.0	
581	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>			4.216 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
583	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	O	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	OH			3.011 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
585	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	O	⇌	CH <sub>3</sub>	+	CO			3.011 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
587	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	O	⇌	CHO	+	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub>			3.011 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
589	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	OH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O			5.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
591	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	CHO			9.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	-0.997	
593	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub>			4.650 · 10 <sup>11</sup>	0.0	-1.039	
595	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	O			5.50 · 10 <sup>14</sup>	-0.61	22.023	[Mar99]
597	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	H			3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
599	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	H			4.720 · 10 <sup>02</sup>	3.7	23.752	[Mar99]

**CH<sub>3</sub>CO – Reaktionen**

601	CH <sub>3</sub> CO	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	H <sub>2</sub>			2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
603	CH <sub>3</sub> CO	+	H	⇌	CHO	+	CH <sub>3</sub>			9.60 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[WSG+98]
605	CH <sub>3</sub> CO	+	O	⇌	CO <sub>2</sub>	+	CH <sub>3</sub>			1.50 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Wan09]
607	CH <sub>3</sub> CO	+	HO <sub>2</sub>	→	CO <sub>2</sub>	+	CH <sub>3</sub>	+	OH	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[WSG+98]
608	CH <sub>3</sub> CO	+	OH	→	CO	+	CH <sub>3</sub>	+	OH	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[WSG+98]
609	CH <sub>3</sub> CO	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	H <sub>2</sub> O			1.20 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[WSG+98]

611	CH <sub>3</sub> CO	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	OH		2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[GTS+07]
613	CH <sub>3</sub> CO	+	CH <sub>3</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	CH <sub>4</sub>		5.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[GTS+07]

**CH<sub>2</sub>CHO – Reaktionen**

615	CH <sub>2</sub> CHO	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	H <sub>2</sub>		2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0		
617	CH <sub>2</sub> CHO	+	H	⇌	CH <sub>3</sub> CO	+	H		5.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	[Wan09]	
619	CH <sub>2</sub> CHO	+	H	⇌	CHO	+	CH <sub>3</sub>		5.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]	
621	CH <sub>2</sub> CHO	+	OH	⇌	CHO	+	CH <sub>2</sub> OH		3.010 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[BT04]	
623	CH <sub>2</sub> CHO	+	O	⇌	CHO	+	CH <sub>2</sub> O		1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Mar99]	
625	CH <sub>2</sub> CHO	+	CH	⇌	CHO	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[MNP+09]	
627	CH <sub>2</sub> CHO			⇌	CO	+	CH <sub>3</sub>		1.170 · 10 <sup>43</sup>	-9.83	183.08	[Mar99]	
629	CH <sub>2</sub> CO	+	M(1)	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	M(1)	3.30 · 10 <sup>14</sup>	-0.06	35.57	[MNP+09]
631	CH <sub>2</sub> CHO	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	OH		2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	16.74	[MNP+09]	
633	CH <sub>2</sub> CHO	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	H <sub>2</sub> O		3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]	
635	CH <sub>2</sub> CHO	+	HO <sub>2</sub>	→	CH <sub>2</sub> O	+	OH	+	CHO	7.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	[Mar99]

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – Reaktionen**

636	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	M(1)	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>	+	M(1)	4.50 · 10 <sup>17</sup>	1.0	327.488	
638	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	M(1)	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	H	+	M(1)	7.399 · 10 <sup>17</sup>	0.0	404.060	
640	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	H	+	M(1)	→	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	M(1)	3.975 · 10 <sup>09</sup>	1.280	5.40	
									LOW	1.178 · 10 <sup>19</sup>	0.0	3.20	
									TROE	0.76	40.0	1025	0.0
641	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub>			4.0 · 10 <sup>02</sup>	3.62	47.140	
643	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	H			4.743 · 10 <sup>06</sup>	1.88	0.764	
645	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	O	⇌	CHO	+	CH <sub>3</sub>			1.020 · 10 <sup>07</sup>	1.88	0.764	[Mar99]
647	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	H <sub>2</sub>			6.770 · 10 <sup>05</sup>	1.88	0.764	
649	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	OH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O			1.070 · 10 <sup>13</sup>	0.0	24.9	[Mar99]
651	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	CH	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	H			1.325 · 10 <sup>14</sup>	0.0	-1.44	
653	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	<sup>1</sup> CH <sub>2</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>					7.240 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
655	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	CH <sub>4</sub>			6.023 · 10 <sup>07</sup>	1.56	69.60	

**CH<sub>3</sub>CHO – Reaktionen**

657	CH <sub>3</sub> CHO	+	M(1)	⇌	CH <sub>3</sub>	+	CHO	+	M(1)	2.20 · 10 <sup>15</sup>	0.0	342.8	
									LOW	5.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	131.4	
									TROE	0.50	0.0	0.0	0.0
659	CH <sub>3</sub> CHO	+	H	⇌	CH <sub>3</sub> CO	+	H <sub>2</sub>			2.047 · 10 <sup>09</sup>	1.16	10.059	
661	CH <sub>3</sub> CHO	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	H <sub>2</sub>			1.70 · 10 <sup>09</sup>	1.16	10.059	
663	CH <sub>3</sub> CHOH	+	M(4)	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	H	+	M(4)	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	104.670	[Mar99]
665	CH <sub>3</sub> CHOH	+	O	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	OH			1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
667	CH <sub>3</sub> CHO	+	OH	⇌	CH <sub>3</sub> CO	+	H <sub>2</sub> O			9.240 · 10 <sup>06</sup>	1.50	-4.028	[Mar99]
669	CH <sub>3</sub> CHO	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	H <sub>2</sub> O			2.023 · 10 <sup>07</sup>	1.35	-6.584	
671	CH <sub>3</sub> CHO	+	OH	⇌	CH <sub>3</sub>	+	HCOOH			3.70 · 10 <sup>15</sup>	-1.076	0.0	[Mar99]
673	CH <sub>3</sub> CHO	+	O	⇌	CH <sub>3</sub> CO	+	OH			1.770 · 10 <sup>18</sup>	-1.90	12.456	[Mar99]
675	CH <sub>3</sub> CHO	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	OH			3.720 · 10 <sup>13</sup>	-0.20	14.888	[Mar99]
677	CH <sub>3</sub> CHO	+	CH <sub>3</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CO	+	CH <sub>4</sub>			3.90 · 10 <sup>-07</sup>	5.80	9.211	[Mar99]
679	CH <sub>3</sub> CHO	+	CH <sub>3</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	CH <sub>4</sub>			2.450 · 10 <sup>01</sup>	3.150	23.978	[Mar99]

681	CH <sub>3</sub> CHO	+	HO <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CO	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.40 · 10 <sup>19</sup>	-2.20	58.741	[Mar99]
683	CH <sub>3</sub> CHO	+	HO <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.320 · 10 <sup>11</sup>	0.40	62.233	[Mar99]
685	CH <sub>3</sub> CHO	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CO	+	HO <sub>2</sub>	2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.50	173.28	[DRV <sup>+</sup> 95]
687	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	OH	4.90 · 10 <sup>11</sup>	-0.480	34.989	[Mar99]
689	CH <sub>2</sub> CHO	+	HO <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	O <sub>2</sub>	3.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
691	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	CHO	1.090 · 10 <sup>23</sup>	-3.290	16.295	[Mar99]
693	CH <sub>3</sub> CO	+	H + M	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	M	9.60 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Wan09]
695	CH <sub>3</sub> CHO	+	CHO	⇌	CH <sub>3</sub> CO	+	CH <sub>2</sub> O	7.80 · 10 <sup>13</sup>	0.0	35.315	[DRV <sup>+</sup> 95]

**C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – Reaktionen**

697	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	M(1)	→	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	H	+	M(1)	4.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	166.80	
								LOW		3.654 · 10 <sup>18</sup>	0.0	139.68	
								TROE	0.75	97.0	1379	0.0	
698	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇌	CH <sub>3</sub>	+	CH <sub>3</sub>	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0			[MB89]
700	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	CH <sub>3</sub>	3.975 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			
702	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	HO <sub>2</sub>	2.410 · 10 <sup>10</sup>	0.0	0.0			
704	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	CH <sub>4</sub>	9.034 · 10 <sup>11</sup>	0.0	0.0			
706	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.40 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0			
708	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub>	1.250 · 10 <sup>14</sup>	0.0	33.471			[Mar99]
710	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			[Mar99]
712	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	OH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O	4.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			[Mar99]
714	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	HO <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub>	+	CH <sub>2</sub> O	+	OH	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]

**C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O – Reaktionen**

715	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O			⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	H	2.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	97.0			
717	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O			⇌	CH <sub>2</sub> O	+	CH <sub>3</sub>	1.50 · 10 <sup>15</sup>	0.0	89.96			[CGPW98]
719	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+	H	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	H <sub>2</sub>	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0			
721	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+	O	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	OH	1.210 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0			
723	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+	OH	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	H <sub>2</sub> O	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0			
725	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	HO <sub>2</sub>	6.0 · 10 <sup>10</sup>	0.0	7.0			
727	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+	CO	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	CO <sub>2</sub>	4.68 · 10 <sup>02</sup>	3.16	22.509			[Mar99]
729	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+	H	⇌	CH <sub>2</sub> OH	+	CH <sub>3</sub>	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			[Mar99]
731	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			[Mar99]

**CH<sub>3</sub>CHOH – Reaktionen**

733	CH <sub>3</sub> CHOH	+	H	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	H <sub>2</sub>	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			
735	CH <sub>3</sub> CHOH	+	OH	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	H <sub>2</sub> O	1.510 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			
737	CH <sub>3</sub> CHOH	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	HO <sub>2</sub>	8.432 · 10 <sup>15</sup>	-1.2	0.0			
739	CH <sub>3</sub> CHOH	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	HO <sub>2</sub>	4.820 · 10 <sup>14</sup>	0.0	20.1			
741	CH <sub>3</sub> CHOH	+	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	H <sub>2</sub> O	2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			[Mar99]
743	CH <sub>3</sub> CHOH	+	H	⇌	CH <sub>3</sub>	+	CH <sub>2</sub> OH	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			[Mar99]
745	CH <sub>3</sub> CHOH	+	H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0			[Mar99]
747	CH <sub>3</sub> CHOH	+	HO <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> CHO	+	OH	+	OH	4.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]

**CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH – Reaktionen**

748	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH			⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	OH	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	140.0			
-----	------------------------------------	--	--	---	-------------------------------	---	----	------------------------	-----	-------	--	--	--

750	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	
<b><u>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – Reaktionen</u></b>						
752	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$5.540 \cdot 10^{02}$	3.5	21.62	[GTS+07]
754	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	$1.0 \cdot 10^{09}$	1.5	24.4	
756	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$9.154 \cdot 10^{06}$	2.0	4.157	
758	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.102 \cdot 10^{05}$	2.5	70.502	
760	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$	$7.287 \cdot 10^{05}$	2.5	205.688	
762	$\text{C}_2\text{H}_6 + {}^3\text{CH}_2$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$2.20 \cdot 10^{13}$	0.0	36.3	
764	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$5.601 \cdot 10^{10}$	0.0	39.408	
766	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$8.432 \cdot 10^{14}$	0.0	93.116	
768	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$1.084 \cdot 10^{14}$	0.0	-1.1	
770	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}(1)$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + \text{M}(1)$	$8.850 \cdot 10^{20}$	-1.22	427.62	[CGPW98]
			LOW $6.920 \cdot 10^{42}$	-6.43	448.55	
			TROE 0.50 0.0	0.0	0.0	
<b><u>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – Reaktionen</u></b>						
772	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M}(4)$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} + \text{M}(4)$	$1.250 \cdot 10^{23}$	-1.54	401.95	[Mar99]
			LOW $3.250 \cdot 10^{85}$	-18.81	481.19	
			TROE 0.5 300.0	900.0	5000.0	
774	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M}(4)$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}(4)$	$2.790 \cdot 10^{13}$	0.09	276.90	[Mar99]
			LOW $2.570 \cdot 10^{83}$	-18.85	361.96	
			TROE 0.7 350.0	800.0	3800.0	
776	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M}(4)$	$\rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3 + \text{M}(4)$	$5.940 \cdot 10^{23}$	-1.68	381.68	[Mar99]
			LOW $3.110 \cdot 10^{85}$	-18.84	473.23	
			TROE 0.5 550.0	825.0	6100.0	
778	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M}(4)$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 + \text{M}(4)$	$7.240 \cdot 10^{11}$	0.10	381.03	[Mar99]
			LOW $4.460 \cdot 10^{87}$	-19.42	483.94	
			TROE 0.9 900.0	1100.0	3500.0	
780	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$1.230 \cdot 10^{07}$	1.80	21.33	[Mar99]
782	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$2.580 \cdot 10^{07}$	1.65	11.83	[Mar99]
784	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$1.50 \cdot 10^{07}$	1.60	12.71	[Mar99]
786	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$1.740 \cdot 10^{11}$	0.27	2.51	[Mar99]
788	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$4.640 \cdot 10^{11}$	0.15	0.0	[Mar99]
790	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$7.460 \cdot 10^{11}$	0.30	6.84	[Mar99]
792	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}$	$\rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$9.410 \cdot 10^{07}$	1.70	22.84	[Mar99]
794	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}$	$\rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$1.880 \cdot 10^{07}$	1.85	7.63	[Mar99]
796	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}$	$\rightleftharpoons \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$1.580 \cdot 10^{07}$	2.0	18.61	[Mar99]
798	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$1.230 \cdot 10^{04}$	2.55	65.90	[Mar99]
800	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$8.20 \cdot 10^{03}$	2.55	44.98	[Mar99]
802	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$2.50 \cdot 10^{12}$	0.0	100.42	[Mar99]
804	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3$	$\rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$2.190 \cdot 10^{02}$	3.18	40.26	[Mar99]
806	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3$	$\rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$7.280 \cdot 10^{02}$	2.99	33.26	[Mar99]
808	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3$	$\rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$1.450 \cdot 10^{02}$	2.99	32.0	[Mar99]

**C<sub>3</sub> – Kohlenstoffoxidation****C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> – Reaktionen**

810	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CHO	+	HCCO		1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
812	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	OH	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O		2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
814	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	HCCO	+	CO	+	H	2.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	4.187 [Mar99]

**C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> – Reaktionen**

816	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	O	→	CO	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		3.80 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
817	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	HCCO	+	CH <sub>2</sub> O		6.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
818	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CO	+	CHO		3.0 · 10 <sup>10</sup>	0.0	11.999 [Mar99]	

**C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> – Reaktionen**

820	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
822	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	O	⇌	CHO	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
824	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
826	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	OH	⇌	CHO	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
828	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	M(1)	⇌	H	+	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	M(1)	0.10 · 10 <sup>18</sup>	0.0	293.0
830	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	H	⇌	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		0.20 · 10 <sup>14</sup>	0.0	10.0	
832	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	H	⇌	H <sub>2</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>		0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	6.3	
834	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	C <sub>2</sub> H	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>		0.10 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	
836	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	CH <sub>4</sub>		0.20 · 10 <sup>13</sup>	0.0	32.2	
838	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	O	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	CO		1.340 · 10 <sup>07</sup>	1.88	0.749 [Mar99]	
840	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	OH	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O		1.0 · 10 <sup>07</sup>	2.0	4.184 [Mar99]	
842	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>			⇌	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>				1.480 · 10 <sup>13</sup>	0.0	252.707 [Mar99]	
844	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	H	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub>		2.0 · 10 <sup>07</sup>	2.0	20.919 [Mar99]	
846	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	O	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	CO		1.50 · 10 <sup>13</sup>	0.0	8.794 [Mar99]	
848	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	OH	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O		1.0 · 10 <sup>07</sup>	2.0	4.184 [Mar99]	
850	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	+	CH <sub>4</sub>		1.50 · 10 <sup>00</sup>	3.5	23.429 [Mar99]	

**C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> – Reaktionen**

852	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>			⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	H		0.398 · 10 <sup>14</sup>	0.0	293.1	
854	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub>		1.806 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
856	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	HO <sub>2</sub>		1.023 · 10 <sup>12</sup>	0.0	94.78	
858	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	OH	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O		6.023 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
860	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	HO <sub>2</sub>		1.90 · 10 <sup>12</sup>	0.0	163.80	
862	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	CH <sub>4</sub>		3.614 · 10 <sup>11</sup>	0.0	0.0	
864	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>		6.023 · 10 <sup>10</sup>	0.0	0.0	
866	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>				1.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	32.40	
868	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>				1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0 [Mar99]	
870	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>				1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0 [Mar99]	
872	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	OH		1.820 · 10 <sup>13</sup>	-0.41	95.638 [Mar99]	
874	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	CH <sub>2</sub> CHO	+	CH <sub>2</sub> O		1.060 · 10 <sup>10</sup>	0.34	53.712 [Mar99]	
876	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	+	OH		1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0 [Mar99]	
878	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> CHCHO	+	H		1.810 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0 [Mar99]	
880	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> CHCO+	H	+	O	1.60 · 10 <sup>15</sup>	-0.78	13.116 [Mar99]	

881	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O	⇒	CH <sub>3</sub> CHCO+	H	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
883	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇒	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub>	2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
885	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	OH	⇒	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub> O	1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
887	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ H	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
889	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ H	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
891	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇒	CH <sub>3</sub> CO	+ CH <sub>2</sub> O	1.090 · 10 <sup>22</sup>	-3.29	16.283	[Mar99]
893	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	O	⇒	CH <sub>2</sub> CO	+ CH <sub>3</sub>	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
895	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	H	⇒	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub>	4.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
897	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>			⇒	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+ H	0.398 · 10 <sup>14</sup>	0.0	293.1	[Mar99]
899	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>			⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+ H	0.398 · 10 <sup>14</sup>	0.0	293.1	[Mar99]
901	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	OH	⇒	PC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub> O	2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]

**C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – Reaktionen**

903	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ H	1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	326.0	
905	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			⇒	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+ CH <sub>3</sub>	3.10 · 10 <sup>21</sup>	-1.2	408.8	[HMD97]
907	H	+	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub>	0.50 · 10 <sup>13</sup>	0.0	6.3	
909	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	O	⇒	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+ CH <sub>2</sub> O	5.90 · 10 <sup>13</sup>	0.0	21.0	
911	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	O	⇒	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ CHO	3.60 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
913	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	O	⇒	CH <sub>3</sub>	+ CH <sub>3</sub> CO	5.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	2.5	
915	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	OH	⇒	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ CH <sub>2</sub> O	7.90 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
917	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	OH	⇒	CH <sub>3</sub>	+ CH <sub>3</sub> CHO	5.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
919	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	OH	⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub> O	4.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	
921	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	⇒	CH <sub>4</sub>	+ AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	8.910 · 10 <sup>10</sup>	0.0	35.6	
923	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	38.5	
925	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub>	3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	334.706	[Mar99]
927	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.640 · 10 <sup>03</sup>	2.6	58.197	[Mar99]
929	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	O	→	CH <sub>3</sub> CHCO+	H + H	5.010 · 10 <sup>07</sup>	1.76	76.0	[Mar99]
930	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	O	⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ OH	5.240 · 10 <sup>11</sup>	0.7	24.618	[Mar99]
932	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	O	⇒	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ OH	1.20 · 10 <sup>11</sup>	0.7	37.483	[Mar99]
934	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	O	⇒	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ OH	6.030 · 10 <sup>10</sup>	0.7	31.931	[Mar99]
936	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	H	⇒	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+ CH <sub>3</sub>	7.230 · 10 <sup>11</sup>	0.7	5.447	[Mar99]
938	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	H	⇒	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub>	4.090 · 10 <sup>05</sup>	2.5	40.976	[Mar99]
940	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	H	⇒	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub>	8.040 · 10 <sup>05</sup>	2.5	51.394	[Mar99]
942	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇒	SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ CH <sub>4</sub>	8.43 · 10 <sup>-01</sup>	3.5	48.767	[Mar99]
944	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇒	PC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ CH <sub>4</sub>	1.350 · 10 <sup>00</sup>	3.5	53.754	[Mar99]
946	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	CHO	⇒	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+ CH <sub>2</sub> O	1.080 · 10 <sup>07</sup>	1.9	71.167	[Mar99]

**C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> – Reaktionen**

948	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			⇒	CH <sub>3</sub>	+ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.960 · 10 <sup>14</sup>	0.0	129.8	
950	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			⇒	H	+ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.125 · 10 <sup>15</sup>	0.0	154.9	
952	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇒	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+ HO <sub>2</sub>	0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	20.9	
954	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H	⇒	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ CH <sub>3</sub>	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
956	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H	⇒	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ CH <sub>3</sub>	5.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	[Mar99]
958	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			⇒	H	+ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.630 · 10 <sup>14</sup>	0.0	154.5	
960	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			⇒	CH <sub>3</sub>	+ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.20 · 10 <sup>11</sup>	0.0	123.5	
962	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇒	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+ HO <sub>2</sub>	1.988 · 10 <sup>10</sup>	0.0	-10.73	

**C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – Reaktionen**

964	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	M(1)	⇌	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	M(1)	4.0 · 10 <sup>23</sup>	-1.870	377.41	
									LOW	2.237 · 10 <sup>19</sup>	0.0	271.87	
									TROE	0.76 1946	38.0	0.0	
966	H	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	⇌	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub>			1.30 · 10 <sup>14</sup>	0.0	40.6	
968	H	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub>			1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	34.9	
970	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	OH			3.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	24.1	
972	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	OH			2.60 · 10 <sup>13</sup>	0.0	18.7	
974	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	OH	⇌	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O			3.70 · 10 <sup>12</sup>	0.0	6.9	
976	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	OH	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O			2.80 · 10 <sup>12</sup>	0.0	3.6	
978	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	HO <sub>2</sub>	→	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			1.140 · 10 <sup>13</sup>	0.0	81.2	
979	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	HO <sub>2</sub>			0.233 · 10 <sup>13</sup>	0.0	41.1	
980	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	HO <sub>2</sub>	→	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			3.40 · 10 <sup>12</sup>	0.0	71.2	
981	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	HO <sub>2</sub>			0.416 · 10 <sup>12</sup>	0.0	31.1	
982	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	→	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>4</sub>			0.40 · 10 <sup>12</sup>	0.0	39.8	
983	CH <sub>4</sub>	+	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	→	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			0.312 · 10 <sup>13</sup>	0.0	68.9	
984	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	→	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>4</sub>			0.130 · 10 <sup>13</sup>	0.0	48.6	
985	CH <sub>4</sub>	+	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	→	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			0.101 · 10 <sup>14</sup>	0.0	77.7	
986	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	HO <sub>2</sub>			2.520 · 10 <sup>13</sup>	0.0	205.2	
987	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	HO <sub>2</sub>	→	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	O <sub>2</sub>			0.208 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
988	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	HO <sub>2</sub>			2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	199.3	
989	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	HO <sub>2</sub>	→	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	O <sub>2</sub>			0.208 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
990	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	CH <sub>3</sub> O	→	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH			0.30 · 10 <sup>12</sup>	0.0	29.3	
991	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH	→	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	CH <sub>3</sub> O			0.122 · 10 <sup>11</sup>	0.0	38.5	
992	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	CH <sub>3</sub> O	→	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH			0.30 · 10 <sup>12</sup>	0.0	29.3	
993	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH	→	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	CH <sub>3</sub> O			0.122 · 10 <sup>11</sup>	0.0	38.5	
994	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			1.0 · 10 <sup>03</sup>	3.1	36.943	[Mar99]
996	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	⇌	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			6.0 · 10 <sup>02</sup>	3.3	43.930	[Mar99]
998	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			1.510 · 10 <sup>00</sup>	3.46	31.253	[Mar99]
1000	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			9.03 · 10 <sup>-01</sup>	3.65	38.240	[Mar99]
1002	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	⇌	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			2.350 · 10 <sup>02</sup>	3.3	83.015	[Mar99]
1004	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			7.830 · 10 <sup>01</sup>	3.3	76.016	[Mar99]

**C<sub>4</sub> – Kohlenstoffoxidation****C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> – Reaktionen**

1006	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	+	O	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	+	CO			7.890 · 10 <sup>12</sup>	0.0	5.64	
1008	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	+	OH	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	+	CHO			1.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-1.71	

**C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> – Reaktionen**

1010	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>			⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>			0.403 · 10 <sup>20</sup>	-1.0	411.0	
1012	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	H			7.830 · 10 <sup>10</sup>	0.0	0.0	
1014	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	O	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	CH <sub>2</sub> CO			0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
1016	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	O	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>			0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	
1018	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	OH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	CH <sub>2</sub> CO			0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	

1020	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	OH	⇌	CH <sub>2</sub> O	+	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0.20 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
1022	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	OH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	CH <sub>3</sub> CHO	0.50 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0

**C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> – Reaktionen**

1024	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>			⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	H	0.120 · 10 <sup>15</sup>	0.0	206.4
1026	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>			⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	0.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	154.9
1028	H	+	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	H <sub>2</sub>	0.316 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
1030	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	HO <sub>2</sub>	0.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1032	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3.160 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1034	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	CH <sub>4</sub>	1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
1036	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1038	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1040	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	0.0
1042	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	0.0
1044	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	0.0
1046	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0

**<sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Reaktionen**

1048	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			4.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	251.0		
1050	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			4.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	251.0		
1052	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	CH <sub>3</sub>	8.0 · 10 <sup>16</sup>	0.0	307.4		
1054	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.0 · 10 <sup>18</sup>	-1.0	405.2		
1056	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	H	+	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	0.411 · 10 <sup>19</sup>	-1.0	407.7		
1058	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	H	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub>	0.50 · 10 <sup>14</sup>	0.0	16.3		
1060	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.255 · 10 <sup>12</sup>	0.0	3.6		
1062	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	CO	1.625 · 10 <sup>13</sup>	0.0	3.6
1064	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	CH <sub>2</sub> O	2.505 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0		
1066	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	OH	1.30 · 10 <sup>13</sup>	0.0	18.8		
1068	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	OH	⇌	CH <sub>3</sub> CHO	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0		
1070	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	OH	⇌	CH <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+	CO	0.10 · 10 <sup>11</sup>	0.0	0.0
1072	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	OH	⇌	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>2</sub> O	6.50 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0		
1074	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	OH	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O	1.750 · 10 <sup>13</sup>	0.0	29.1		
1076	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>4</sub>	0.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	30.6		
1078	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	HO <sub>2</sub>	4.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	167.4		
1080	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	71.4		
1082	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	33.5		
1084	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	8.0 · 10 <sup>10</sup>	0.0	51.9		
1086	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	⇌	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	3.980 · 10 <sup>10</sup>	0.0	51.9		
1088	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	⇌	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	3.980 · 10 <sup>10</sup>	0.0	51.9		

**trans-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Reaktionen**

1090	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	H	+	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	0.411 · 10 <sup>19</sup>	-1.0	407.7
1092	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	CH <sub>3</sub>	+	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	6.50 · 10 <sup>14</sup>	0.0	298.3
1094	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	H	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub>	0.50 · 10 <sup>13</sup>	0.0	14.6
1096	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	CH <sub>3</sub> CHO	1.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1098	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CHO	0.603 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0



1100	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + OH	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O	1.010 · 10 <sup>14</sup>	0.0	12.8
1102	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + OH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> CHO	1.514 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
1104	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> + CH <sub>4</sub>	0.10 · 10 <sup>12</sup>	0.0	34.3

**cis-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Reaktionen**

1106	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	⇌	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	259.4
1108	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub>	1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	274.1
1110	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> + H	4.074 · 10 <sup>18</sup>	-1.0	407.3
1112	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub>	1.254 · 10 <sup>15</sup>	0.0	298.3
1114	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + H	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub>	1.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	14.6
1116	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + OH	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O	1.255 · 10 <sup>14</sup>	0.0	12.8
1118	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + OH	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> CHO	1.40 · 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
1120	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + O	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + CHO	6.030 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1122	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + O	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> CHO	1.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1124	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + CH <sub>3</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> + CH <sub>4</sub>	1.0 · 10 <sup>11</sup>	0.0	34.3

**C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – Reaktionen**

1126	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.250 · 10 <sup>14</sup>	0.0	120.6
1128	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	⇌	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + H	0.126 · 10 <sup>14</sup>	0.0	161.6
1130	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + O <sub>2</sub>	⇌	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub>	0.10 · 10 <sup>13</sup>	0.0	8.4
1132	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	⇌	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + H	0.20 · 10 <sup>14</sup>	0.0	169.2
1134	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	⇌	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + H	5.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	158.7
1136	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	⇌	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + H	5.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	158.7
1138	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>3</sub>	4.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	139.0
1140	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + O <sub>2</sub>	⇌	<sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub>	0.20 · 10 <sup>13</sup>	0.0	18.8
1142	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + O <sub>2</sub>	⇌	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub>	0.20 · 10 <sup>14</sup>	0.0	17.8
1144	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + O <sub>2</sub>	⇌	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub>	0.20 · 10 <sup>14</sup>	0.0	17.8

**C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – Reaktionen**

1146	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	⇌	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8.0 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1148	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	→	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + CH <sub>3</sub>	0.10 · 10 <sup>18</sup>	0.0	357.6
1149	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + CH <sub>3</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.20 · 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0
1150	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H	→	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub>	0.563 · 10 <sup>08</sup>	2.0	32.2
1151	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H	0.912 · 10 <sup>13</sup>	0.0	60.6
1152	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H	→	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub>	0.175 · 10 <sup>08</sup>	2.0	20.9
1153	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H	0.154 · 10 <sup>14</sup>	0.0	66.5
1154	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + O	→	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + OH	0.113 · 10 <sup>15</sup>	0.0	32.9
1155	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + OH	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + O	0.148 · 10 <sup>14</sup>	0.0	51.3
1156	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + O	→	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + OH	0.562 · 10 <sup>14</sup>	0.0	21.8
1157	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + OH	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + O	0.735 · 10 <sup>13</sup>	0.0	40.2
1158	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + OH	→	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O	0.413 · 10 <sup>08</sup>	1.7	3.2
1159	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + OH	0.717 · 10 <sup>08</sup>	1.7	93.3
1160	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + OH	→	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O	0.723 · 10 <sup>08</sup>	1.6	-1.0
1161	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + OH	0.128 · 10 <sup>09</sup>	1.6	89.1
1162	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + HO <sub>2</sub>	→	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.140 · 10 <sup>13</sup>	0.0	81.2
1163	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + HO <sub>2</sub>	0.458 · 10 <sup>13</sup>	0.0	41.1

1164	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	HO <sub>2</sub>	→	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.80 · 10 <sup>12</sup>	0.0	71.2
1165	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	HO <sub>2</sub>	0.163 · 10 <sup>13</sup>	0.0	31.0
1166	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub>	→	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>4</sub>	0.130 · 10 <sup>13</sup>	0.0	48.6
1167	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>4</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub>	0.101 · 10 <sup>14</sup>	0.0	77.7
1168	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub>	→	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>4</sub>	0.80 · 10 <sup>12</sup>	0.0	39.8
1169	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>4</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub>	0.624 · 10 <sup>13</sup>	0.0	68.9
1170	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	HO <sub>2</sub>	0.250 · 10 <sup>14</sup>	0.0	205.2
1171	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	HO <sub>2</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	O <sub>2</sub>	0.250 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-9.2
1172	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	HO <sub>2</sub>	0.40 · 10 <sup>14</sup>	0.0	199.3
1173	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	HO <sub>2</sub>	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	O <sub>2</sub>	0.407 · 10 <sup>13</sup>	0.0	-15.2
1174	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub> O	→	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH	0.30 · 10 <sup>12</sup>	0.0	29.3
1175	p-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub> O	0.122 · 10 <sup>11</sup>	0.0	209.4
1176	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub> O	→	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH	0.60 · 10 <sup>12</sup>	0.0	29.3
1177	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>3</sub> OH	→	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub> O	0.244 · 10 <sup>11</sup>	0.0	209.4

**Iso – Mechanismus****i-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> – Reaktionen**

1178	i-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>			⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	+	CH <sub>3</sub>	1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	213.6
------	---------------------------------	--	--	---	--------------------------------	---	-----------------	------------------------	-----	-------

**i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Reaktionen**

1180	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	AC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	+	CH <sub>3</sub>	5.0 · 10 <sup>18</sup>	-1.0	307.4
1182	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	H	1.0 · 10 <sup>17</sup>	0.0	368.5
1184	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	H	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub>	1.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	15.9
1186	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	OH	2.50 · 10 <sup>05</sup>	2.6	-4.7
1188	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	O	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CHO	7.230 · 10 <sup>05</sup>	2.3	-4.4
1190	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	OH	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	H <sub>2</sub> O	9.60 · 10 <sup>12</sup>	0.0	5.2
1192	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	OH	⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>2</sub> O	1.50 · 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
1194	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>4</sub>	6.030 · 10 <sup>11</sup>	0.0	37.23

**i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – Reaktionen**

1196	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	CH <sub>3</sub>	2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.0	125.34
1198	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	H	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.0	151.88
1200	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	HO <sub>2</sub>	2.410 · 10 <sup>10</sup>	0.0	0.0

**t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – Reaktionen**

1202	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	H	8.30 · 10 <sup>13</sup>	0.0	159.63
1204	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			⇌	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	CH <sub>3</sub>	1.0 · 10 <sup>16</sup>	0.0	193.0
1206	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	+	HO <sub>2</sub>	6.023 · 10 <sup>10</sup>	0.0	-13.22
1208	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7.227 · 10 <sup>16</sup>	-1.73	0.0

**i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – Reaktionen**

1210	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			⇌	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	CH <sub>3</sub>	1.10 · 10 <sup>26</sup>	-2.61	377.985
1212	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			⇌	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H	1.0 · 10 <sup>15</sup>	0.0	390.7
1214	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H	1.0 · 10 <sup>15</sup>	0.0	410.4
1216	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	H	⇌	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H <sub>2</sub>	6.020 · 10 <sup>05</sup>	2.4	10.810

---

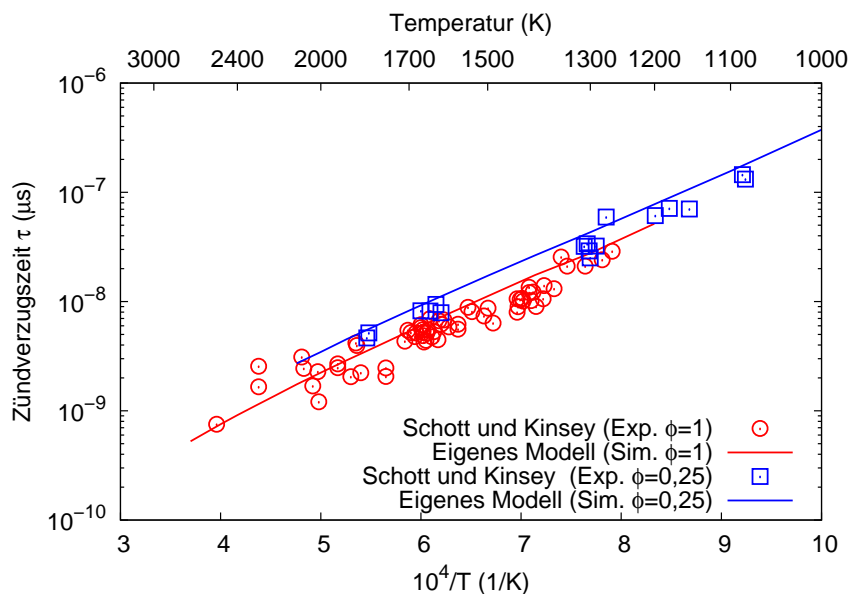
1218	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	H	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H <sub>2</sub>	1.810 · 10 <sup>06</sup>	2.54	28.270
1220	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	O	⇌	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	OH	1.560 · 10 <sup>05</sup>	2.5	4.660
1222	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	O	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	OH	4.280 · 10 <sup>05</sup>	2.5	15.250
1224	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	OH	⇌	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H <sub>2</sub> O	5.730 · 10 <sup>10</sup>	0.51	0.27
1226	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	OH	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H <sub>2</sub> O	2.290 · 10 <sup>08</sup>	1.53	3.24
1228	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.010 · 10 <sup>04</sup>	2.55	64.850
1230	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	HO <sub>2</sub>	⇌	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.610 · 10 <sup>03</sup>	2.55	44.070
1232	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>4</sub>	0.904 · 10 <sup>00</sup>	3.46	19.24
1234	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub>	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>4</sub>	1.360 · 10 <sup>00</sup>	3.65	29.90
1236	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	HO <sub>2</sub>	4.040 · 10 <sup>13</sup>	0.0	213.10
1238	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	HO <sub>2</sub>	3.970 · 10 <sup>13</sup>	0.0	184.080
1240	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	⇌	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	3.010 · 10 <sup>04</sup>	2.55	64.850
1242	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	⇌	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	3.610 · 10 <sup>03</sup>	2.55	44.070

## C Validierungsergebnisse für den Grundmechanismus

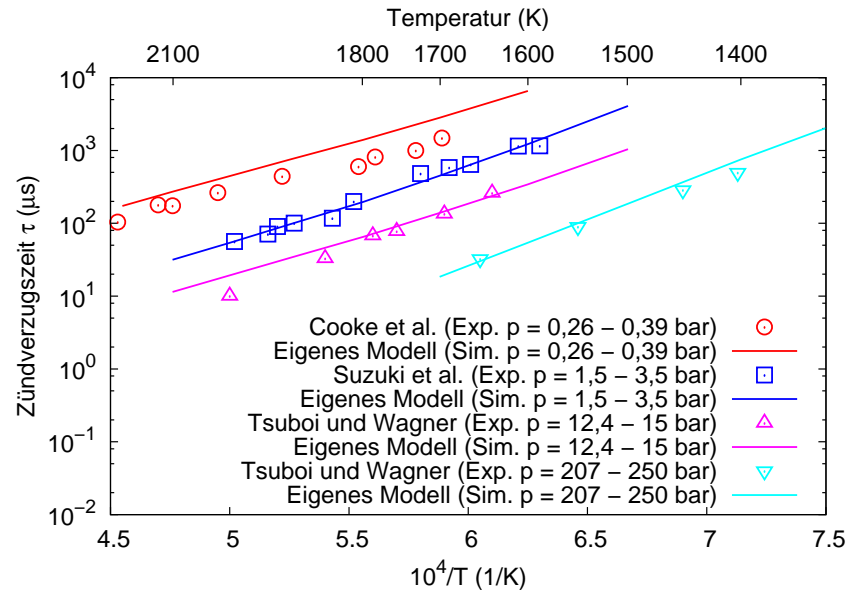
In diesem Abschnitt werden Validierungsexperimente für den  $C_1 - C_4$  - Grundmechanismus dargestellt. Dieser Mechanismus wurde bereits in der Arbeit von Heghes [Heg06] bezüglich Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten von  $CO$ ,  $H_2$ , Methan, Ethin, Ethen, Ethan, Propan und Butan validiert. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch Reaktionsgeschwindigkeiten mancher Reaktionen des Grundmechanismus leicht geändert und durch den Submechanismus mit Ethylenglykol neue Reaktionspfade ermöglicht. Eine erneute Validierung bezüglich Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten für Spezies des Grundmechanismus ist daher notwendig. Im Folgenden werden jedoch lediglich Ergebnisse von Validierungsexperimenten mit Spezies aufgezeigt, die wesentliche Zwischenprodukte bei der Ethylenglykolvergasung sind.

So werden zusätzlich zu den Ergebnissen in Kapitel 6.1 Zündverzugszeiten und Flammengeschwindigkeiten von Wasserstoff-, Methan-, Ethin-, Ethen- und Ethangemischen mit experimentellen Werten verglichen. Zusätzlich werden simulierte Flammengeschwindigkeiten einer  $CO-H_2$ -Luft-Flamme anhand von experimentellen Werten überprüft. Alle Vergleiche simulierter Werte weisen dabei eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten auf.

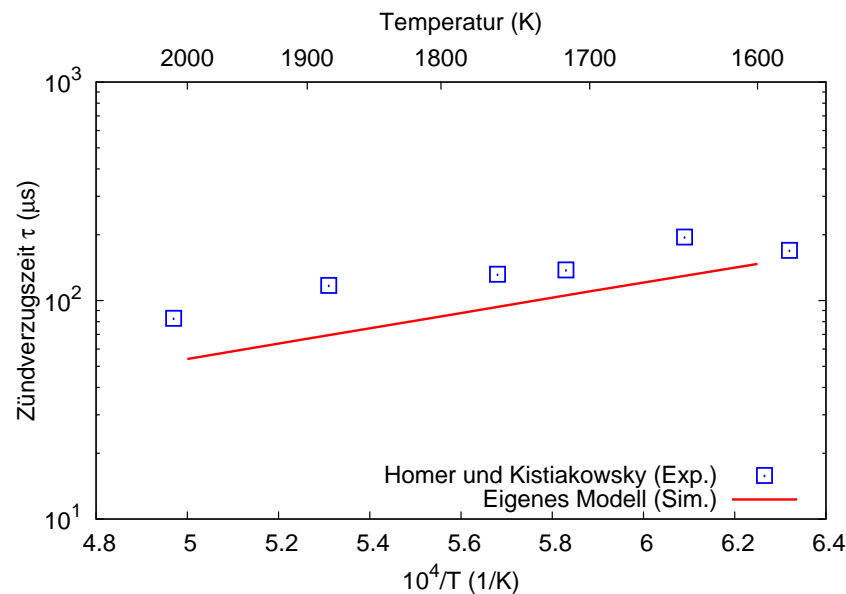
### C.1 Zündverzugszeiten



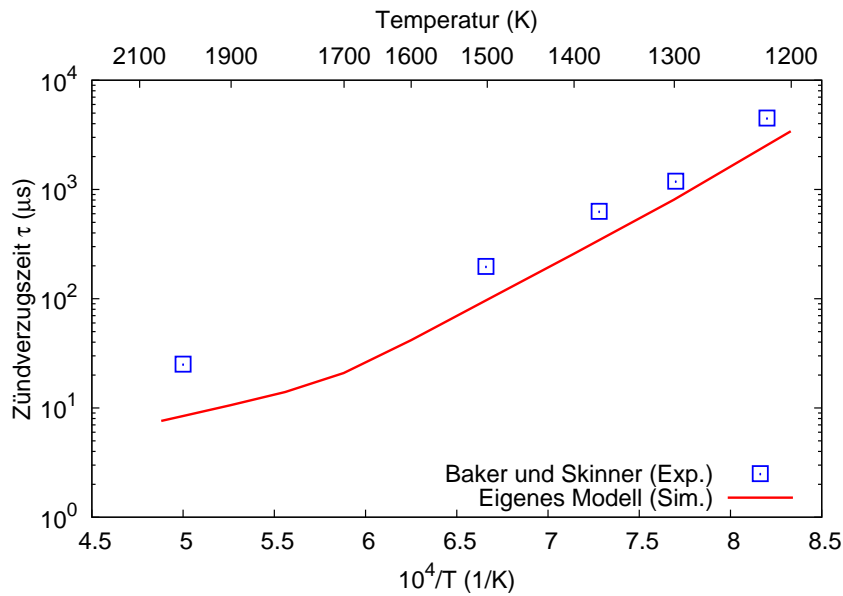
**Abbildung C.1:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Wasserstoff-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Schott und Kinsey [SK58] für die Mischungen  $H_2/O_2/Ar = 1\%/2\%/97\%$  ( $\phi = 0,25$ ) und  $H_2/O_2/Ar = 0,98\%/0,49\%/98,53\%$  ( $\phi = 1$ ) bei  $p = 1$  bar.



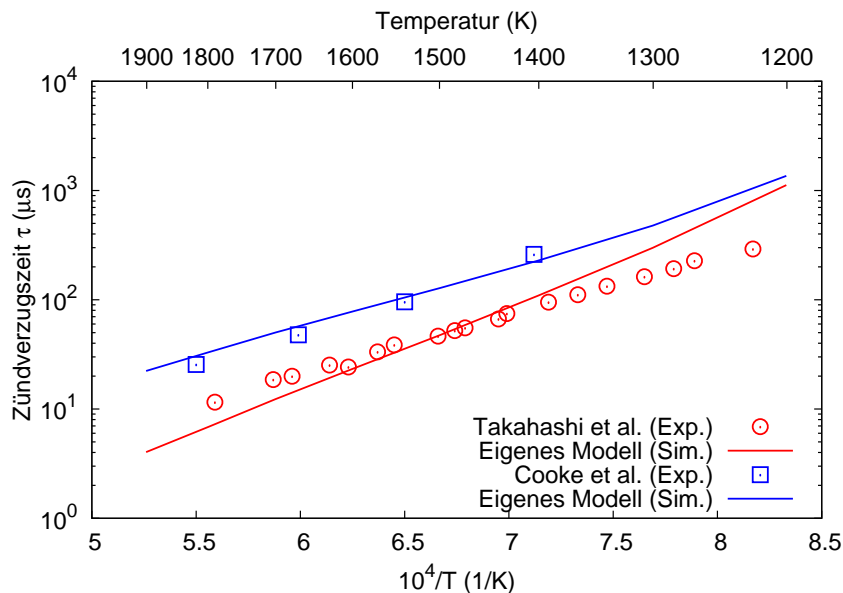
**Abbildung C.2:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Methan-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Cooke et al. [CDW71] für die Mischung  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 5\%/5\%/90\%$  ( $\phi = 2$ ) bei  $p = 0,26 - 0,39$  bar, Suzuki et al. [SIJM91] für die Mischung  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 2\%/4\%/94\%$  ( $\phi = 1$ ) bei  $p = 1,5 - 3,5$  bar und Tsuboi und Wagner [TW75] für die Mischung  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 0,2\%/2\%/97,8\%$  ( $\phi = 0,2$ ) bei  $p = 12,4 - 15$  bar und  $p = 207 - 250$  bar.



**Abbildung C.3:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethin-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Homer und Kistiakowsky [HK67] für die Mischungen  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar} = 0,5\%/0,8\%/98,7\%$  ( $\phi = 1,56$ ) und  $p = 0,64 - 0,78$  bar.

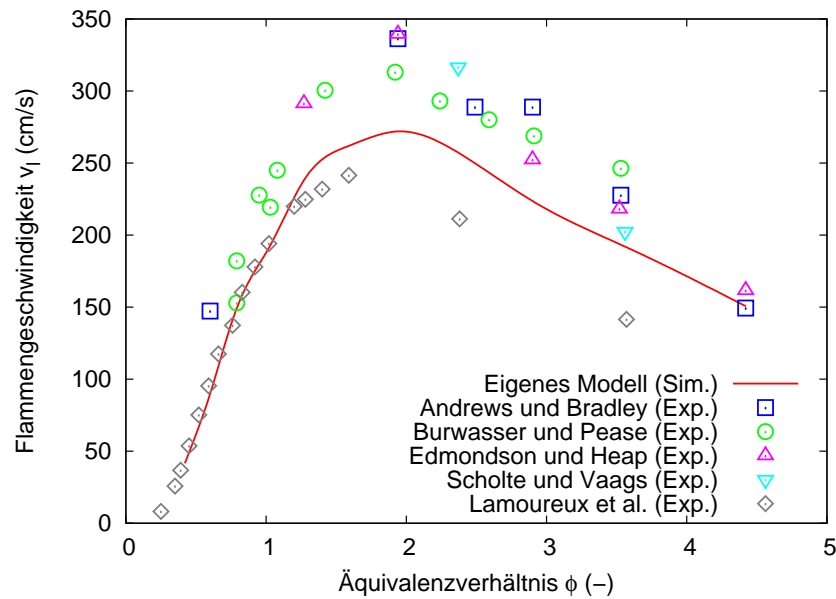


**Abbildung C.4:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethen-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Baker und Skinner [BS72] für die Mischungen  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 1,0\%/1,5\%/97,5\%$  ( $\phi = 2$ ) und  $p = 3$  bar.

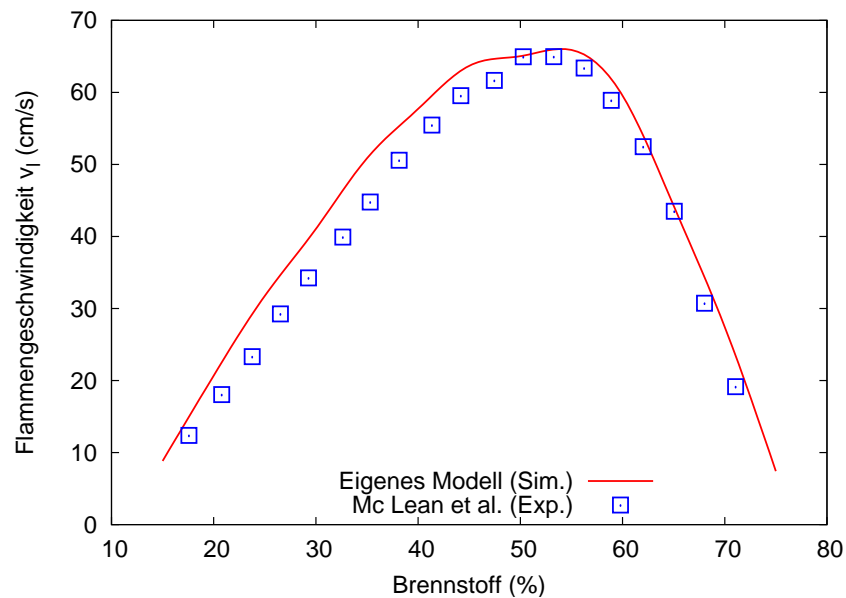


**Abbildung C.5:** Simulierte Zündverzugszeiten  $\tau$  von Ethan-Sauerstoff-Argon-Mischungen verglichen mit experimentellen Werten von Cooke et al. [CDW71] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar} = 2,22\%/7,78\%/90\%$  ( $\phi = 1$ ) bei  $p = 0,3$  bar und von Takahashi et al. [TIMO89] für die Mischung  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar} = 1\%/3,5\%/95,5\%$  ( $\phi = 1$ ) bei  $p = 1,4 - 2,9$  atm.

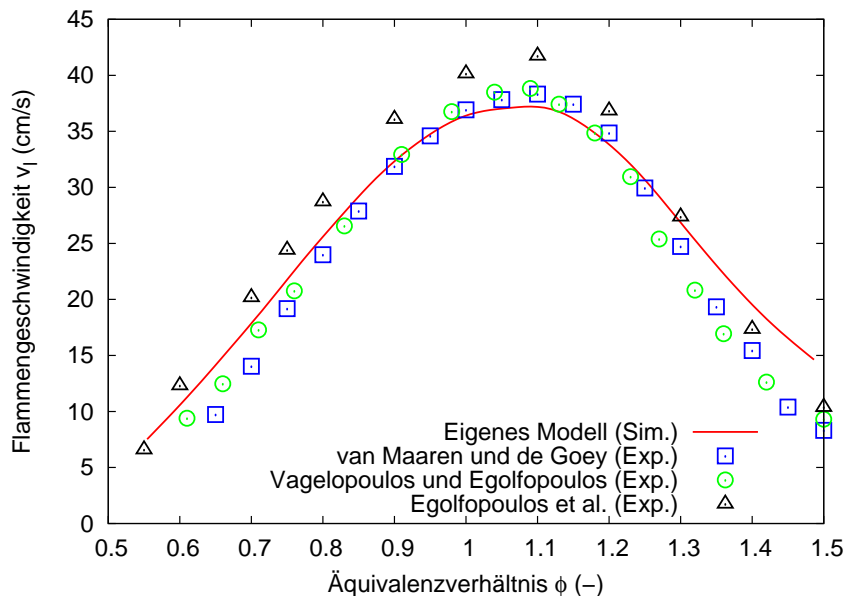
## C.2 Flammgeschwindigkeiten



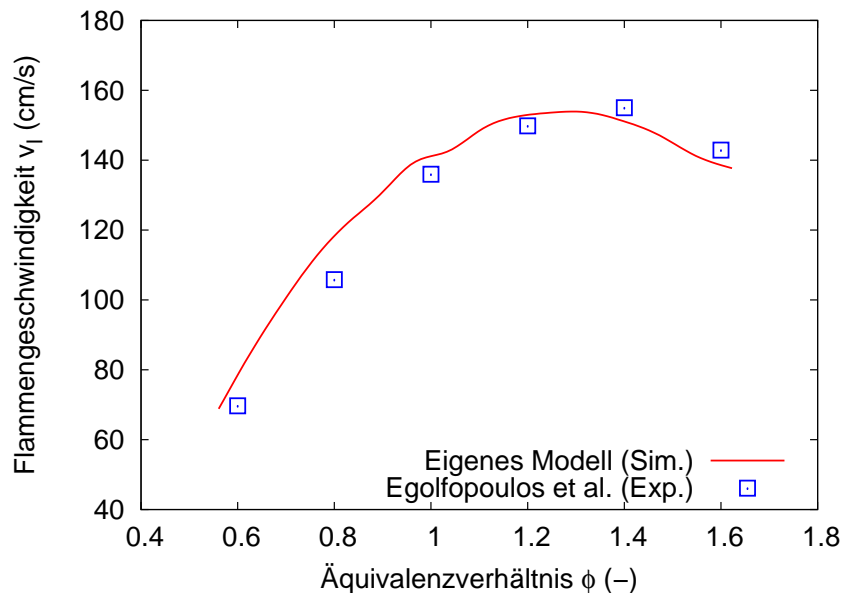
**Abbildung C.6:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Wasserstoff-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Andrews und Bradley [AB73], Burwasser und Pease [BP55], Edmondson und Heap [EH71], Scholte und Vaags [SV59] und Lamoureaux et al. [LDCP02] jeweils für  $T_u = 298$  K und  $p = 1$  bar in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.



**Abbildung C.7:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Kohlenstoffmonoxid-Wasserstoff-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Mc Lean et al. [MST94] für  $T_u = 298$  K und  $p = 1$  bar in Abhängigkeit der Brennstoffanteile.

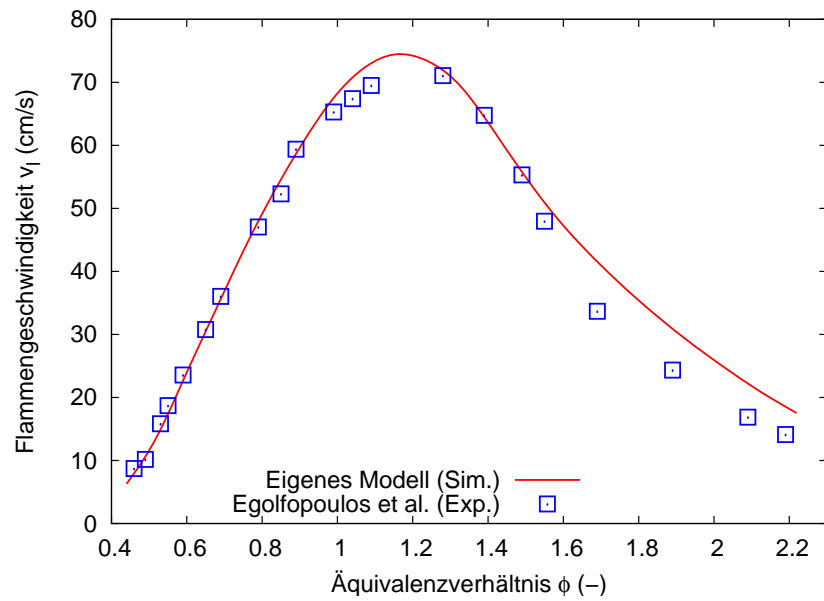


**Abbildung C.8:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Methan-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von van Maaren und de Goey [vd94], Vagelopoulos und Egolfopoulos [VE94] und Egolfopoulos [EZL90] für  $T_u = 298$  K und  $p = 1$  bar in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.

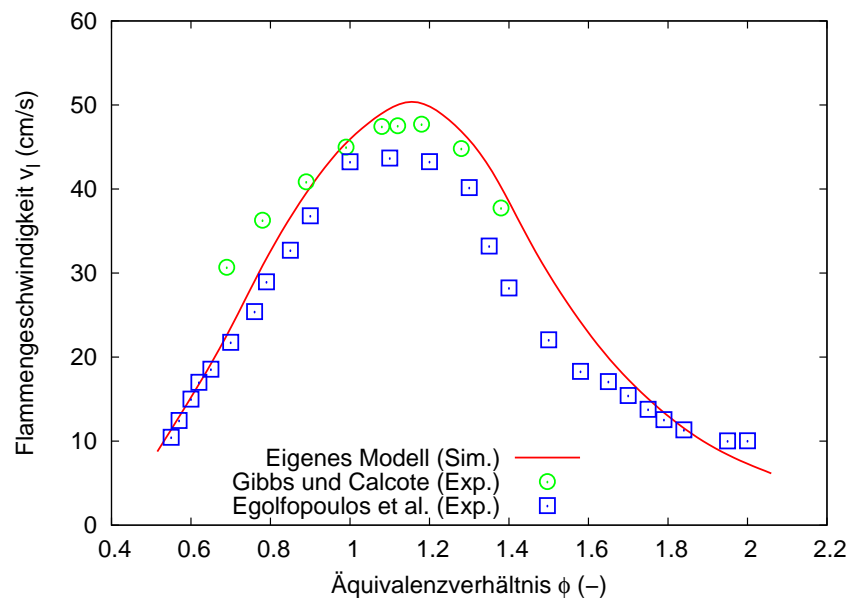


**Abbildung C.9:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Ethin-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Egolfopoulos et al. [EZL90] bei  $p = 1$  bar und  $T_u = 298$  K in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.





**Abbildung C.10:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Ethen-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Egolfopoulos et al. [EZL90] bei  $p = 1$  bar und  $T_u = 298$  K in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.



**Abbildung C.11:** Simulierte Flammgeschwindigkeiten von Ethan-Luft-Flammen verglichen mit experimentellen Werten von Gibbs und Calcote [GC59] und Egolfopoulos et al. [EZL90] jeweils bei  $p = 1$  bar und  $T_u = 298$  K in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses.

## D Anwendung des Abbrandmodells in ANSYS FLUENT

Dieser Abschnitt beschreibt die Implementierung des in Kapitel 4 vorgestellten Abbrandmodells für Kokspartikel in die CFD-Software ANSYS FLUENT<sup>3</sup>. Für die Geometrie- und Gittergenerierung und die detaillierte Beschreibung von verwendeten Modellen der Gasphasenströmung sei auf die Arbeit von Rashidi [Ras] verwiesen.

Die Kokspartikel werden als diskrete Partikel mit der DPM-Methode behandelt (vgl. Kapitel 2.5). Die Verdampfung von Ethylenglykol aus dem Porensystem der Kokspartikel, die physikalischen Eigenschaften der Partikel und Quellen für die Gasphase werden mittels benutzerdefinierter Funktionen (so genannten User Defined Functions UDFs) an ANSYS FLUENT gekoppelt. Kernstück des entwickelten Codes ist die UDF *DEFINE-DPM-LAW*, in der nacheinander folgende Berechnungen durchgeführt werden:

- Berechnung der verdampften Ethylenglykolvolumenmenge aus dem Porensystem und der für die Koksreaktionen zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche bzw. -masse;
- Berechnung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten für die heterogenen Reaktionen mit  $O_2$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$ ;
- Berechnung der Effektivitätsfaktoren für die Porendiffusion;
- Berechnung der Korrekturfaktoren für die Grenzschichtdiffusion;
- Berechnung der Korrekturfaktoren für die Kopplung mit Gasphasenreaktionen;
- Berechnung der maximalen Abbrandgeschwindigkeiten für jede Reaktion (unter Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen);
- Berechnung der Korrekturfaktoren für die Überlagerung der heterogenen Reaktionen;
- Berechnung der effektiven Abbrandgeschwindigkeiten für jede Reaktion;
- Für den aktuellen Zeitschritt werden Partikelmasse, -durchmesser, -dichte und -temperatur aus Werten des letzten Zeitschritts und den berechneten Abbrandgeschwindigkeiten bestimmt;

---

<sup>3</sup> Alle in dieser Arbeit entwickelten Programme können auf Anfrage über [Simon.Hafner@gmx.de](mailto:Simon.Hafner@gmx.de) zur Verfügung gestellt werden.

- Die berechneten Werte werden in Variablen (User Defined Memories und P-USER-REAL-Variablen) für die Datenauswertung und die Berechnung der Parameter bei folgenden Zeitschritten gespeichert.

Die Enthalpie- und Speziesquellterme ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , Ethylenglykol,  $H_2$ ,  $CO$  und Aschebestandteile) werden mit der UDF (*DEFINE-DPM-SOURCE*) in den entsprechenden Erhaltungsgleichungen für die Gasphase berücksichtigt.

## E Anwendung des Ablagerungsmodells in ANSYS FLUENT

Die Aschepartikel verdampfen aus den Kokspartikeln oder verbleiben nach dem Partikelabbrand als Rest. Aufgrund ihrer geringen Teilchengröße ( $d_p \lesssim 1\mu\text{m}$ ) werden die Aschepartikel in dem entwickelten Modell als Gasphasenspezies betrachtet. Der Transport der Aschepartikel erfolgt also mit der Gasphasenströmung. Die Aschepartikel werden durch die UDF (*DEFINE-DPM-SOURCE*) bei bestimmten Bedingungen (z.B. Erreichen der Verdampfungstemperatur der Aschespezies) in den entsprechenden Zellen des Rechengitters freigesetzt.

Für die Berechnung der Ablagerung können in dem entwickelten Ablagerungsmodell<sup>4</sup> u.a. Größe und Dichte der freigesetzten Aschepartikel vorgegeben werden. Hauptbestandteil des beschriebenen Ablagerungsmodells ist die UDF *DEFINE-ADJUST*, in der Änderungen der einzelnen Schichtdicken und der Zusammensetzung der Ablagerungsschicht berechnet werden.

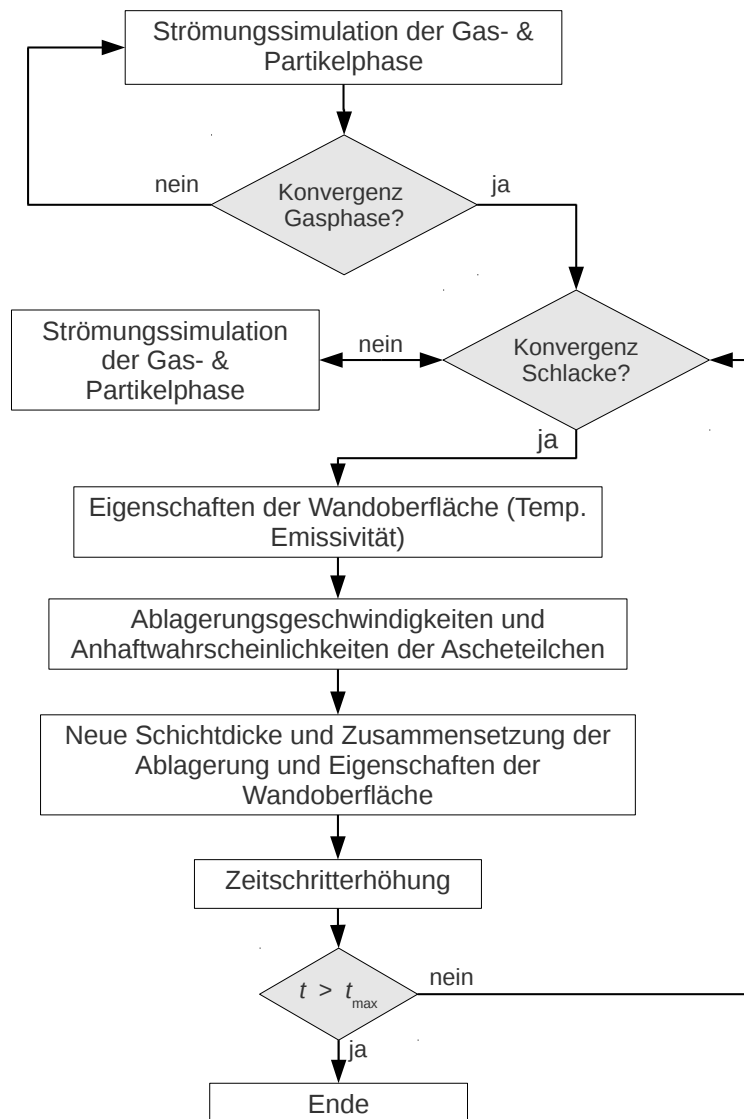
Der Programmablauf dieser UDF ist in Abbildung E.12 dargestellt. Das Ablagerungsmodell beginnt mit einer konvergierten Lösung der Erhaltungsgleichungen für die Partikel- und Gasphase. Konvergenzkriterium des Schlackemodells ist die Oberflächentemperatur. Sobald die Differenz der mittleren Oberflächentemperaturen zwischen zwei Iterationen einen Grenzwert unterschreitet, beginnt das eigentliche Ablagerungsmodell. Darin werden die Schichtdicken (flüssig, fest), die Zusammensetzung, die Oberflächentemperatur, die Emissivität und die Wärmeleitfähigkeit der Ablagerungsschicht für den aktuellen Zeitschritt berechnet.

Mit den geänderten Wandeigenschaften werden die Gleichungen für die Gas- und Partikelphase erneut gelöst, bis sich eine konstante Wandtemperatur eingestellt hat und die Berechnung für den nächsten Zeitschritt fortgesetzt wird. Beendet wird das

---

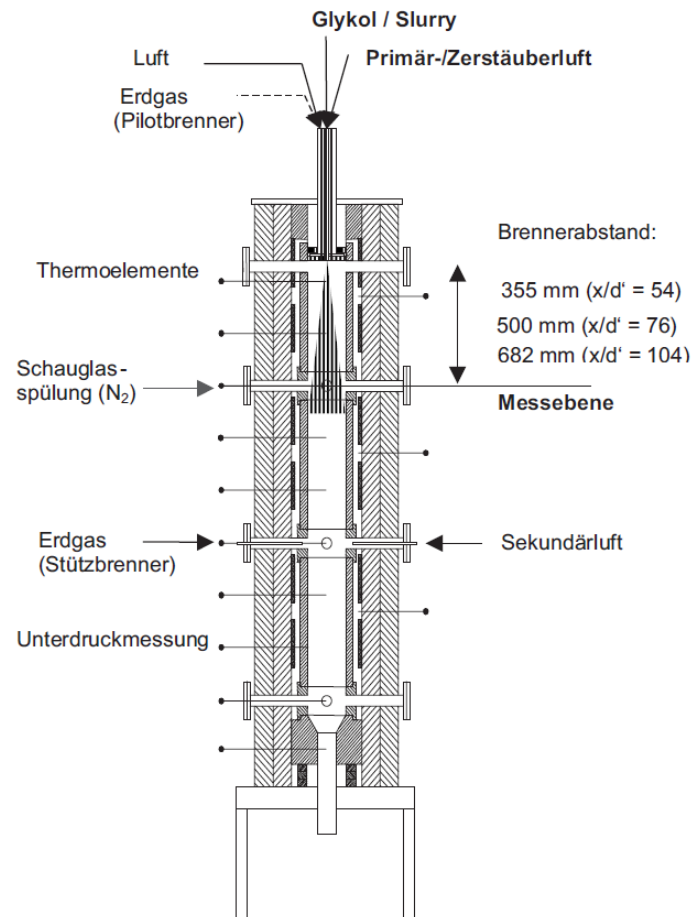
<sup>4</sup> Alle in dieser Arbeit entwickelten Programme können auf Anfrage über [Simon.Hafner@gmx.de](mailto:Simon.Hafner@gmx.de) zur Verfügung gestellt werden.

Programm bei einer vorgegebenen Endzeit ( $t_{\max}$ ). Die Ergebnisse des Ablagerungsmodells werden zur Datenauswertung in einem externen Daten-File gespeichert.



**Abbildung E.12:** Programmverlauf des entwickelten Modells für die Berechnung der Ascheablagerungen in ANSYS FLUENT.

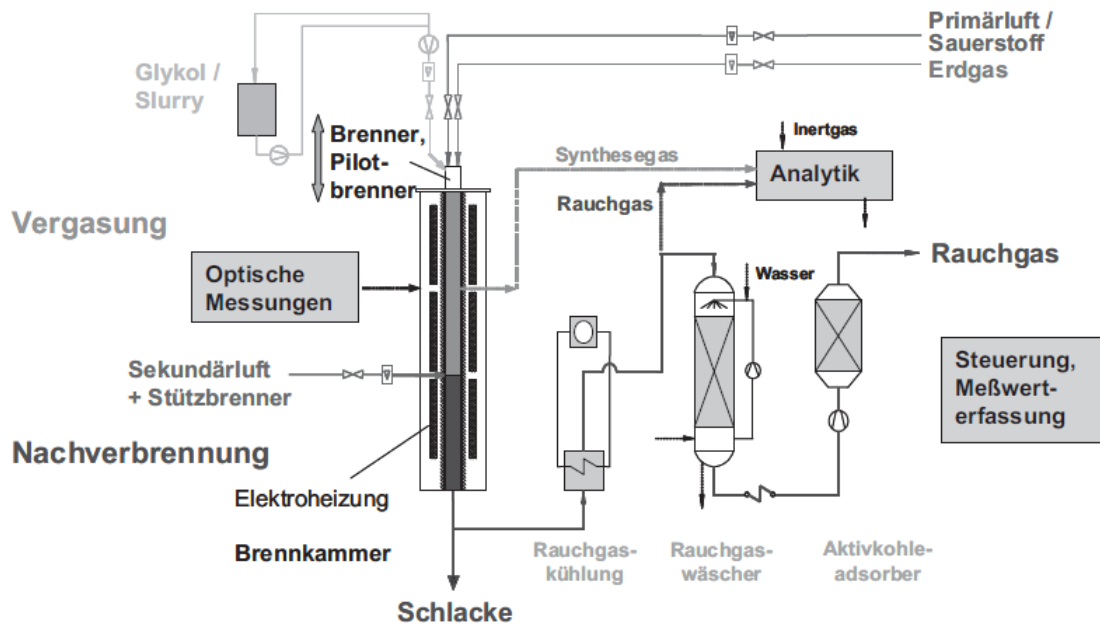
## F Beschreibung des simulierten Vergasers (REGA)



**Abbildung F.13:** Flugstromvergaser der Technikumsanlage REGA des Karlsruher Instituts für Technologie (Abbildung aus [SKW<sup>+</sup>07]).

### Vergasungsreaktor

Länge:	3,0 m
Innendurchmesser:	0,28 m
Maximaltemperatur:	1600 °C
Elektrische Heizleistung:	60 kW
Thermische Leistung:	60 kW
Druck:	atmosphärisch



**Abbildung F.14:** Anlagenschema der Technikumsanlage REGA (Abbildung aus [SKW<sup>+</sup>07]).

### Aufbau der Versuchsanlage

- Elektrisch beheizte, kopfbefeuerte Brennkammer
- Dosiersystem für flüssige und suspendierte feste Brennstoffe
- Doppelrohr-Rauchgaskühler mit Schlackeaustrag
- Tauchquenche / Fackel
- Saugzug
- Online-Gasanalytik O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und C<sub>ges</sub>
- Prozesssteuerungssystem auf PC-Basis

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig sowie ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Simon Hafner

Heidelberg, den 04. Oktober 2010

