

MODELLIERUNG UND SIMULATION EINES LAMELLENBRENNERS UND
EINES DIFFUSIONSREAKTORS ZUR REDUZIERUNG VON SCHADSTOFFEN

INAUGURAL - DISSERTATION

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



vorgelegt von

Sarah Parmentier

geboren in Fontenay aux Roses

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

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2002

**Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen
Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg
2002**

INAUGURAL - DISSERTATION

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

vorgelegt von

Diplom-Physikerin Sarah Parmentier

geboren in Fontenay aux Roses

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2002

T h e m a

**Modellierung und Simulation eines Lamellenbrenners und eines
Diffusionsreaktors zur Reduzierung von Schadstoffen**

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen der Simulation	8
2.1	Beschreibung des Lamellenbrenners	8
2.2	Vereinfachungen zur Modellierung	8
3	Physikalisch-chemische Grundlagen	9
3.1	Navier-Stokes-Gleichungen für reaktive Strömungen	9
3.1.1	Kontinuitätsgleichung	9
3.1.2	Impulsbilanz	10
3.1.3	Energiebilanz	10
3.1.4	Bilanzgleichung der Teilchenmassen	11
3.1.5	Zustandsgleichung	11
3.1.6	Erhaltungsgleichungen in primitiven Variablen	11
3.1.7	Näherung für kleine Mach-Zahlen	13
3.1.8	Vereinfachtes stationäres System	14
3.2	Modellierung von Chemie und Transport	14
3.2.1	Modellierung der Chemie	14
3.2.2	Transportprozesse	16
3.2.3	Thermodynamische Größen	17
4	Simulation und Numerik	18
4.1	Rand- und Anfangsbedingungen	19
4.1.1	Randbedingungen	19
4.1.2	Anfangsbedingungen	20
4.2	Räumliche Diskretisierung	20
4.3	Nichtlinearer Löser	22
4.4	Linearer Löser	22
4.5	Adaptivität	23
4.5.1	Fehlerschätzung	23
4.5.2	Optimierung des Gitters	24
4.5.3	Beispiele adaptiver Gitter	24
5	Überprüfung von Modellierungsannahmen	26
5.1	Größerer Bereich	26
5.2	Symmetrie-Annahme	28
5.2.1	Beschreibung der Geometrie mit Rand	28
5.2.2	Ergebnisse	29
6	Ergebnisse der Simulation	31
6.1	Vergleich mit Experimenten	31
6.2	Parameterstudien	34
6.2.1	Untersuchung des Einflusses der Eintrittsgeschwindigkeit	34
6.2.2	Untersuchung des Einflusses der Temperatur an den Lamellen	35

6.2.3	Untersuchung des Einflusses der Luftzahl	37
6.2.4	Untersuchung des Einflusses der Umgebungstemperatur	40
6.3	Optimierung	42
6.3.1	Beschreibung der Geometrie 2	42
6.3.2	Vergleich mit Experimenten	43
6.3.3	Vergleich der Emissionen der Geometrie 1 und der Geometrie 2	44
6.3.4	Parameterstudien der Geometrie 2	45
6.3.5	Optimierung der Geometrie 2	50
6.4	Empfehlungen zur Optimierung der Lamellengeometrie	52
6.4.1	Verbrennungsbedingungen	52
6.4.2	Geometrie des Brenners	53
7	Untersuchung des Mechanismus	54
7.1	Ergebnisse der Simulation	54
7.1.1	Temperatur und Emissionen	54
7.1.2	Flammenfront	56
8	Modellierung eines Diffusionsreaktors	58
8.1	Motivation	58
8.2	Beschreibung des Reaktors	59
8.3	Vorläufige Ergebnisse	60
8.3.1	Zweischritt-Mechanismus	60
8.3.2	Anfangslösung	60
8.4	Ergebnisse mit detaillierter Chemie	64
8.4.1	Vergleich mit Messungen	64
8.4.2	Zweidimensionale Ergebnisse	66
9	Zusammenfassung	72
A	Reaktionsmechanismus	75
A.1	C ₁ -Reaktionsmechanismus	75
A.2	C ₂ -Reaktionsmechanismus	77
A.3	Ammoniak-Reaktionsmechanismus von Glarborg	90
A.4	Ammoniak-Reaktionsmechanismus von Dean	92
	Literatur	93

1 Einleitung

Die enormen Energiemengen, die sowohl die Industrie als auch die privaten Haushalte benötigen, werden vorwiegend durch Nutzung von fossilen Brennstoffen und durch Kernkraft erzeugt. Transportmittel, wie z. B. Kraftfahrzeuge, Flugzeuge und Raumfähren, werden durch Verbrennungsprozesse in Motoren und Triebwerken angetrieben. Der Untersuchung von Verbrennungsvorgängen als chemisch reaktive Systeme kommt somit große Bedeutung zu. Experimentell ist es allerdings oft sehr aufwändig und kostspielig, brauchbare Informationen über eine spezielle Problemstellung zu erhalten. Daher ist in den letzten Jahren die numerische Simulation von reaktiven Systemen immer stärker ins Zentrum der Forschung gerückt. Wichtige Ziele sind dabei die Optimierung des Wirkungsgrades von Motoren und Triebwerken, die Verminderung des Schadstoffausstoßes durch Verbesserung der Katalysatoren und vieles mehr. Simulationen und Experimente können sich jedoch auch ergänzen, um die Messmethode bzw. das Modell zu überprüfen. Der Vorteil der Simulation ist hierbei die gezielte Auswertung von Parametern, die experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind, sowohl bezüglich der Zeit als auch des Ortes. Bestimmte Effekte lassen sich ein- und ausschalten. Ein Nachteil der Simulation, insbesondere bei mehrdimensionalen Geometrien, ist jedoch der hohe Rechenaufwand und der große Speicherplatzbedarf bei der Verwendung detaillierter Modelle. Eine vollständige Simulation technischer Prozesse ist oft nur möglich, wenn einzelne Vorgänge entkoppelt oder stark vereinfacht werden.

Bei der Simulation reaktiver Strömungen unterscheidet man zwischen Unterschallströmungen, wie sie z. B. in Motoren vorkommen, und Überschallströmungen, wie sie in der Luft- und Raumfahrt auftreten können. Beide Geschwindigkeitsbereiche sind nur mit speziellen numerischen Verfahren zu behandeln, die auf die jeweils typischen Phänomene, wie z. B. Stoßwellen, angepasst sind. Im folgenden werden ausschließlich reaktive Unterschallströmungen betrachtet.

In Verbrennungsprozessen treten verschiedene Flammentypen auf. Die Mischung von Brennstoff und Oxidationsmittel bestimmt den Flammentyp. Bei nicht-vorgemischte Flammen [1–6] werden Brennstoff und Oxidationsmittel erst während der Verbrennung gemischt. Bei Vormischflammen sind sie vorgemischt. Die Flammenfronten von Diffusionsflammen sind komplexer als die von Vormischflammen, da die Luftzahl von 0 bis ∞ variiert, d. h. brennstoffreiche Verbrennung auf der Brennstoffseite, magere auf der Luftseite stattfindet. Die vorgemischte Verbrennung hat den Vorteil, dass sie weitgehend rußfrei verläuft und dass bessere Verbrennungssteuerung, z. B. durch die Luftzahl, möglich ist. Magere Verbrennungen erzeugen niedrigere Temperaturen als stöchiometrische Verbrennung und insofern niedrigere NO-Emissionen. Vorgemischte Verbrennungen erfordern jedoch erhöhte Sicherheitsvorkehrungen, damit das vorgemischte explosionsfähige Gemisch unmittelbar nach der Mischung verbrennt und sich keine großvolumigen Gaswolken bilden können.

Die Strömung bestimmt, ob die Verbrennung laminar oder turbulent ist. Im Gegensatz zu laminaren Strömungen sind turbulente Prozesse durch Fluktuationen von Geschwindigkeit, Dichte, Temperatur und Zusammensetzung charakterisiert. Verfahren zur mathematischen Beschreibung von turbulenten reaktiven Strömungen sind in der Literatur dargestellt [7–9]. Im Folgenden werden ausschließlich laminare Vormischflammen

betrachtet. Die Modellierung von laminaren Vormischflammen wurde in der Vergangenheit sowohl in ein- als auch in zweidimensionalen Simulationen untersucht [7, 10–13].

Die strömungsmechanischen Vorgänge bei der Flammenstabilisierung sind für einen großen Bereich industrieller Anwendungen wie Triebwerke, Motoren und Industrie-Haushaltsbrenner von Interesse. Die Bauform eines Brenners muss die Flammenstabilisierung gewährleisten. Die Flamme darf nicht abheben oder zurückschlagen. Die Bedingungen der Verbrennung spielen dabei eine wichtige Rolle, um die Flamme zu stabilisieren. In dieser Arbeit werden brennerstabilisierte vorgemischte Flammen behandelt.

Am Anfang der siebziger Jahre wurden größere Fortschritte erzielt [14], um die Vorgänge, die zur Flammenstabilisierung führen, zu verstehen. Es wird eine Beziehung zwischen lokaler Flammengeschwindigkeit in der Reaktionszone und der Flammenstabilität entwickelt [14]. Die lokale Flammengeschwindigkeit wird als ein wichtiger Parameter identifiziert, um das Abheben von Methanflammen zu kontrollieren. Weiterhin wird erkannt, dass andere Parameter, wie z. B. die Teilchendiffusion [14] oder die Flammenausdehnung [15] die Flammenstabilität kontrollieren. Der experimentelle Nachweis der Stabilisierung durch Flammenausdehnung wird jedoch angezweifelt [14].

Law hat relevante Aspekte der Flammenstabilisierung in einem Übersichtsartikel zusammengefasst [16]. Der Autor erklärt, dass Flammenstabilisierung nicht direkt durch Ausdehnung verursacht wird, da nur die normale Komponente der Flammengeschwindigkeit und der Strömungsgeschwindigkeit zur Flammenfront den Stabilisierungsprozess beeinflusst. Der Betrag der Flammengeschwindigkeit hängt sowohl von der Wärmeübertragung an den Brenner als auch von der Flammenkrümmung ab. Beide werden jedoch von der Flammenausdehnung beeinflusst. Die Ausdehnung spielt folglich eine indirekte Rolle in der Flammenstabilisierung.

Die Faktoren, die die Stabilisierung einer vorgemischten Methan-Luft Flamme kontrollieren, werden untersucht [17]. Die Autoren legen einen Stabilisierungsparameter, die Damköhler-Zahl, fest. Mit Hilfe dieses Parameters kann das Abheben der Flamme besser verstanden werden. Die Auswirkungen von Luftzahl, Druck und Temperatur der Mischung auf die Flammenstabilität werden dargelegt. Größere Damköhler-Zahlen charakterisieren stabilere Flammen. So können die Autoren feststellen, dass brennstoffreiche Verbrennungsbedingungen ein stabileres Verhalten zeigen als magere. Das Abheben der Flamme unter brennstoffreichen Bedingungen tritt bei höheren Eintrittsgeschwindigkeiten auf als bei mageren Bedingungen. Die Autoren zeigen ebenfalls, dass eine Druckverminderung zum Abheben einer Flamme führen kann. Eine Temperaturerhöhung der Mischung verursacht dagegen eine bessere Stabilität der Flamme.

Die Flammenstabilisierung auf einem Keramikbrenner ist untersucht worden [18], indem ein eindimensionales numerisches Modell für eine brennerstabilisierte flache Flamme verwendet wird. Die Wärmeübertragung zwischen dem Gas und dem Brenner wird als der dominierende Stabilisierungsprozess der Flamme erkannt. Die Wärmeübertragung ist proportional zur Differenz zwischen Gastemperatur und Temperatur der Brennermatrix. Der Proportionalkoeffizient muss, um eine stabile Lösung zu erhalten, künstlich erhöht werden, weshalb die Autoren folgern, dass der Stabilisierungsprozess noch nicht vollständig verstanden ist.

Die Front einer stabilisierten Flamme kann zweidimensionale Strukturen zeigen, was sich darin äußert, dass die Flamme gekrümmt sein kann. Die Flammenkrümmung einer

vorgemischten Methan-Luft-Flamme, die auf einem Lamellenbrenner stabilisiert ist, wird untersucht [19]. Die Autoren folgern, dass die Krümmung dieser Flamme nicht mehr vernachlässigt werden kann, wenn der Lamellenabstand bei konstanter mittlerer Mischungsgeschwindigkeit und Porosität größer ist als ein kritischer Wert. Die Porosität ist dabei der Quotient des Lamellenabstands und der Summe aus Lamellenabstand und Lamellendicke.

In dieser Arbeit wird die Modellierung und die Simulation eines Lamellenbrenners, der in den Gas-Kesselthermen CERASTAR und CERAMINI der Robert Bosch GmbH eingebaut ist, dargestellt. Das Ziel dieser Untersuchung ist die Minimierung der durch die Verbrennung verursachten Schadstoffe. Um das Ziel zu erreichen, werden Simulationen durchgeführt, da eine ausreichende Zahl von Experimenten zu teuer wäre. Ein weiterer Grund ist der, dass die Beobachtung von Position und Form der Flammenfront in Experimenten weniger deutlich möglich ist als in Simulationen. Der untersuchte Lamellenbrenner wird im Kapitel 2 dargestellt.

Die Modellierung basiert auf den Navier-Stokes-Gleichungen für reaktive Strömungen. Die betrachtete Strömung entspricht einer laminaren Vormischflamme, d. h. die Strömungsgeschwindigkeit ist deutlich niedriger als die Schallgeschwindigkeit. Die Näherung für kleine Mach-Zahlen, die in diesem Fall geeignet ist, wird im Kapitel 3 dargelegt. Die Navier-Stokes-Gleichungen werden dort ebenfalls dargestellt und umgeformt, um ein vereinfachtes System, das zu numerischen Lösungen geeignet ist, zu erhalten. Modellierung und Simulation von Verbrennungsprozessen sind eine komplexe Aufgabe, da das numerische Lösen der auftretenden Gleichungssysteme eine große Herausforderung darstellt. Folgende Schwierigkeiten müssen hierzu bewältigt werden: Das System ist stark nichtlinear, die charakteristischen Zeitskalen des Systems sind sehr unterschiedlich und die Reaktionszonen, in der die chemischen Reaktionen aktiv sind, sind sehr dünn im Vergleich zu den Abmessungen des Brenners. Im Kapitel 4 werden die numerischen Methoden, die diese Schwierigkeiten überwinden können, dargestellt.

Im Kapitel 5 werden zwei Modellierungsannahmen überprüft. Zunächst wird der Rechenbereich vergrößert, um zu prüfen, ob die Dimension des Rechenbereichs geeignet gewählt ist. Anschließend wird die Symmetrie-Annahme geprüft.

Die Ergebnisse der Simulationen sind im Kapitel 6 dargestellt. Zunächst werden berechnete Emissionen mit Messungen verglichen, um die Ergebnisse des benutzten Programms zu validieren. Weiterhin wird der Einfluss der Eintrittsgeschwindigkeit, der Temperatur an den Lamellen, der Luftzahl und der Umgebungstemperatur untersucht. Die Effekte dieser Parameter werden sowohl im Hinblick auf die schädlichen Emissionen als auch auf die Flammenfront dargestellt. Die Beobachtung der Flammenfront ist von großer Bedeutung, da Form und Position der Flammenfront Informationen über die Flammenstabilität geben. Durch diese Parameterstudien kann man optimale Verbrennungsbedingungen finden. Diese Bedingungen müssen einen guten Kompromiss zwischen Flammenstabilität und niedrigen Schadstoff-Emissionen sein. In dieser Arbeit wird aufgezeigt werden, welche Parameter optimiert werden können und auf welche Weise dieses geschehen muss. Die dazugehörigen Verbesserungen in Bezug auf die Schadstoff-Emissionen und die Flammenstabilität werden ebenfalls dargestellt.

Im Kapitel 6 wird weiterhin eine veränderte Geometrie des Brenners untersucht. Die unter Verwendung dieser neuen Geometrie verursachten Schadstoff-Emissionen werden

mit denen verglichen, die in den Gas-Kesselthermen CERASTAR und CERAMINI entstehen. Die erzielten numerischen Ergebnisse werden mit Messungen verglichen. Geometrieänderungen werden durchgeführt: Länge und Dicke der Lamellen sowie der Abstand zwischen den Lamellen werden variiert, um festzustellen, wie man die Schadstoffe durch Änderung der Bauform vermindern kann. Die Stabilitätseigenschaften dieser Geometrie werden ebenfalls untersucht.

Im Kapitel 7 wird der Brenner mit einem detaillierteren Mechanismus berechnet. Die Schadstoff-Emissionen werden mit den im Kapitel 6 berechneten Ergebnissen verglichen. Die Veränderung der Form der Flammenfront wird ebenfalls aufgezeigt.

Im Kapitel 8 wird mit der Untersuchung von Mischungseffekten auf die Ammoniakoxidation ein weiteres Thema der reaktiven Strömung aufgegriffen. Die Studie der Ammoniakoxidation ist von großer Bedeutung, da die Oxidation eine dominante Rolle bei der Stickoxidproduktion durch Kohleverbrennung spielt [20]. Die Reduzierung von Stickoxid-Emissionen kann durch ein besseres Parameterverständnis erreicht werden. In dieser Arbeit wird ein Ammoniak-Reaktor modelliert, der von der Technical University of Denmark hergestellt wurde. Das Ziel dabei ist die Vorhersage der Stickoxid-Emissionen mit verschiedenen Parametereinstellungen. Damit wird untersucht, welche Parameter für die Reduzierung von Schadstoff-Emissionen von Bedeutung sind. Zunächst werden diese Emissionen für zwei verschiedene Ammoniakmechanismen mit Messungen verglichen. Mit dieser Validierung des Modells, wird anschließend der Einfluss der untersuchten Parameter auf die Stickoxid-Emissionen sowie auf die zweidimensionalen Ergebnisse dargestellt.

2 Grundlagen der Simulation

2.1 Beschreibung des Lamellenbrenners

Der modellierte Brenner wird von der Robert Bosch GmbH produziert. Er ist ein selbst vormischender, wassergekühlter, atmosphärischer Lamellenbrenner. Gas-Kesselthermen, die warmes Wasser für Heizung und Leitungswasser bereitstellen, werden mit diesem Lamellenbrenner ausgestattet. Der Brennstoff wird von der Düse in den Mischrohren eingespritzt und dort mit Luft vermischt. Anschließend fließt die Mischung durch die Lamelle und wird mit der Zündelektrode entzündet. Ein Rohr kühlt die Lamelle ab. Der Lamellenbereich ist eine Aneinanderreihung von zwei kurzen und einer langen Lamelle. Die Lamellen sind 18 mm bzw. 20 mm hoch und 1 mm dick. Der Abstand zwischen den Lamellen beträgt 1.5 mm. Die Anströmfläche beträgt $288 \text{ mm} \times 144 \text{ mm} = 41472 \text{ mm}^2$.

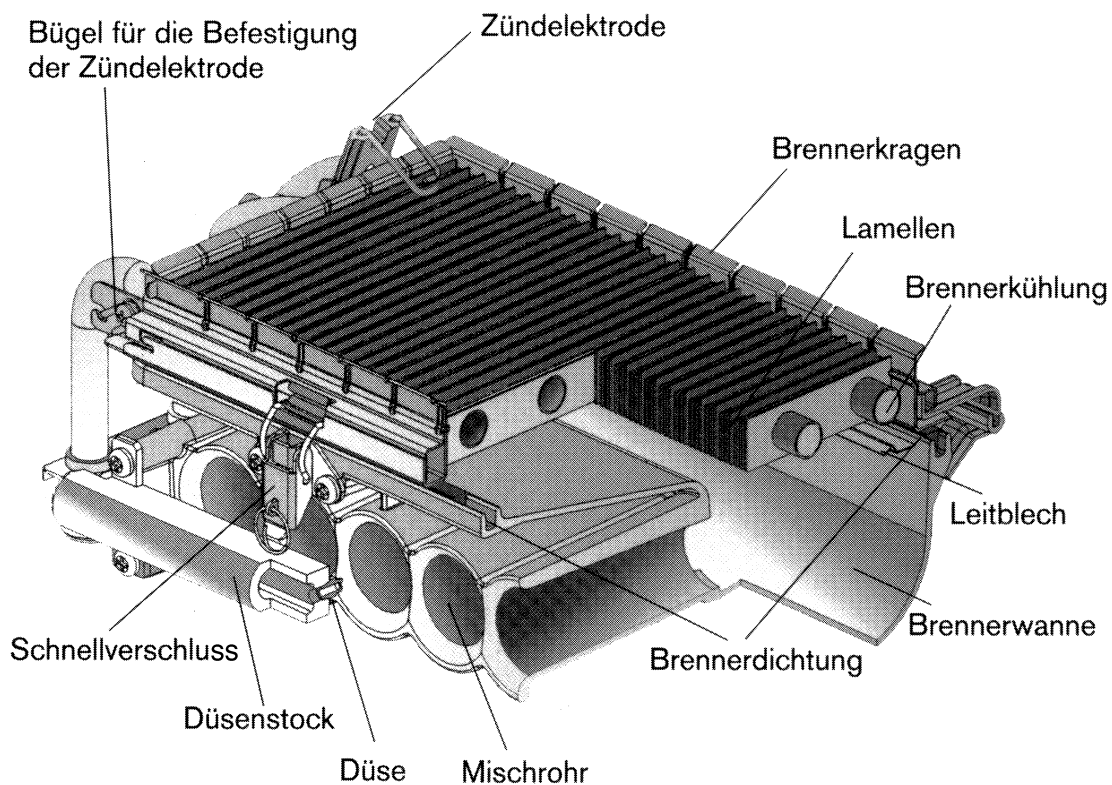


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung des Brenners [21]

2.2 Vereinfachungen zur Modellierung

In dieser Arbeit werden zweidimensionale Simulationen durchgeführt, weil dreidimensionale Simulationen aufgrund der zu großen Matrizen im Lösungsprozess zu viel Rechenaufwand benötigen würden. Der Einfluss der Kühlungsrohre auf die gesuchten Ergebnisse

wird vernachlässigt. Aufgrund der Symmetrie im Lamellenbereich ist der Rechenbereich 3.75 mm breit und seine Länge beträgt 41 mm. Die Emissionen im Abgas werden bis zu 17 mm über den langen Lamellen gerechnet, die Eintrittsrandbedingungen werden 4 mm unter den Lamellen vorgegeben (siehe Abbildung 2.2).

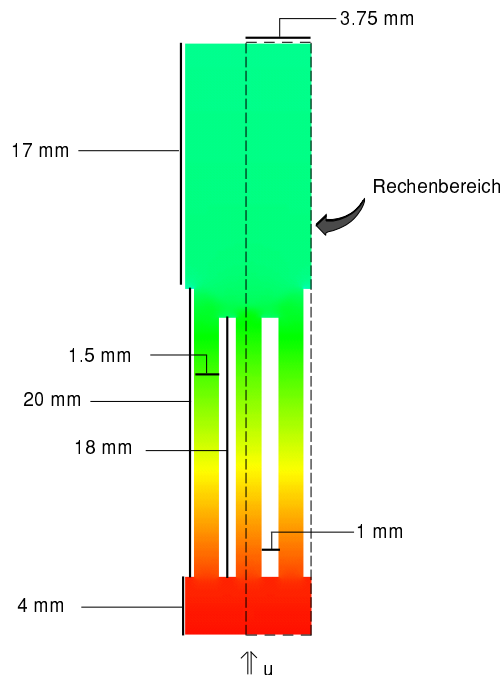


Abbildung 2.2: Dimension und Rechenbereich des Brenners.

Im folgenden Kapitel werden die physikalisch-chemischen Grundlagen zur Modellierung stationärer laminarer Strömungen behandelt. Kapitel 4 stellt eine Beschreibung der numerischen Methoden sowie der verwendeten Anfangs- und Randbedingungen dar.

3 Physikalisch-chemische Grundlagen

3.1 Navier-Stokes-Gleichungen für reaktive Strömungen

3.1.1 Kontinuitätsgleichung

Die so genannte Kontinuitätsgleichung ist die Gleichung für die Erhaltung der Gesamtmasse [22, 23]. Da Masse weder erzeugt noch vernichtet werden kann, sind die Quellterme Null:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (3.1)$$

Dabei ist ρ die Dichte, t die Zeit und \vec{v} die Strömungsgeschwindigkeit. Im kompressiblen Fall ist diese Gleichung eine Gleichung für die Dichte, wobei $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ die Expansion oder die Kompression des Gases aufgrund einer Dichteveriation, beispielsweise infolge einer Temperaturvariation, beschreibt.

3.1.2 Impulsbilanz

Die Erhaltung des Impulses wird durch die so genannte Impulserhaltungsgleichung beschrieben [22, 23]:

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div} \bar{\bar{p}} = \rho\vec{g}. \quad (3.2)$$

Dabei ist $\vec{v} \otimes \vec{v}$ als dyadisches Produkt zweier Vektoren und \vec{g} als Erdbeschleunigung zu verstehen. Der konvektive Anteil ist durch $\operatorname{div}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v})$ beschrieben. Der Drucktensor $\bar{\bar{p}}$ lässt sich in zwei Anteile zerlegen, einen für den hydrostatischen Druck p und einen viskosen Anteil $\bar{\bar{\Pi}}$:

$$\bar{\bar{p}} = p\bar{\bar{E}} + \bar{\bar{\Pi}} \quad (3.3)$$

mit $\bar{\bar{E}}$ als Einheitstensor und [24]

$$\bar{\bar{\Pi}} = -\mu[(\operatorname{grad} \vec{v}) + (\operatorname{grad} \vec{v})^T - \frac{2}{3}(\operatorname{div} \vec{v})\bar{\bar{E}}], \quad (3.4)$$

wobei μ die mittlere dynamische Viskosität der Mischung bezeichnet. Das Einsetzen von (3.3) in (3.2) ergibt

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div} \bar{\bar{\Pi}} + \operatorname{grad} p = \rho\vec{g}. \quad (3.5)$$

3.1.3 Energiebilanz

Für die spezifische innere Energie u gilt in konservativer Form die Erhaltungsgleichung

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho u\vec{v} + \vec{j}_q) + \bar{\bar{p}} : \operatorname{grad} \vec{v} = 0, \quad (3.6)$$

wobei \vec{j}_q die Wärmestromdichte ist und das Symbol „:“ die doppelte Verjüngung zweier Tensoren bedeutet. Mit der Beziehung $\rho h = \rho u + p$ kann Gleichung (3.6) in eine Gleichung für die spezifische Enthalpie h umgeformt werden [22, 23]

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}h + \vec{j}_q) + \bar{\bar{p}} : \operatorname{grad} \vec{v} - \operatorname{div}(p\vec{v}) = 0. \quad (3.7)$$

Das Einfügen von (3.3) in (3.7) ergibt:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}h + \vec{j}_q) + \bar{\bar{\Pi}} : \operatorname{grad} \vec{v} - \vec{v} \cdot \operatorname{grad} p = 0. \quad (3.8)$$

3.1.4 Bilanzgleichung der Teilchenmassen

Die Erhaltungsgleichung für die Speziesmassen ρ_i ergibt sich als [22, 23]

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \vec{v}) + \operatorname{div} \vec{j}_i = \dot{\omega}_i M_i \quad (3.9)$$

mit der Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$, der molaren Masse M_i und der Diffusionsstromdichte \vec{j}_i jeweils der Spezies i .

3.1.5 Zustandsgleichung

Gasmischungen lassen sich durch das ideale Gasgesetz beschreiben:

$$p = \rho \frac{R}{\bar{M}} T. \quad (3.10)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante [25] und \bar{M} die mittlere molare Masse der Mischung,

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{w_i}{M_i}} \quad (3.11)$$

mit der Nummer der Spezies n_s und den Massenbrüchen w_i .

3.1.6 Erhaltungsgleichungen in primitiven Variablen

In dieser Arbeit werden die Gleichungen in primitiven Variablen benutzt. Da im Verbrennungsprozess mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten keine Stoßwellen vorkommen, ist die Formulierung in primitiven Variablen geeignet. In primitiven Variablen können die Diskretisierung der Gleichungen und die Randbedingungen besser implementiert werden. Die hier verwendeten primitiven Variablen sind der Druck p , die Geschwindigkeit \vec{v} , die Temperatur T und die Massenbrüche w_i .

- Erhaltung der Gesamtmasse:
Die Kontinuitätsgleichung wird nicht verändert.
- Erhaltung des Impulses:
Die Impulsgleichung wird in eine Gleichung für \vec{v} und p umgewandelt. Die Divergenz des viskosen Anteils Π ist nach (3.4)

$$\operatorname{div} \Pi = -\operatorname{div}(\mu \operatorname{grad} \vec{v}) - \frac{1}{3} \operatorname{grad}(\mu \operatorname{div} \vec{v}). \quad (3.12)$$

Das Einfügen der Gleichungen (3.1) und (3.12) in Gleichung (3.5) ergibt

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \vec{v} - \operatorname{div}(\mu \operatorname{grad} \vec{v}) - \frac{1}{3} \operatorname{grad}(\mu \operatorname{div} \vec{v}) + \operatorname{grad} p = \rho \vec{g}. \quad (3.13)$$

Der vorletzte Term ist im inkompressiblen Fall nicht Null und wird mit dem letzten Term zusammengefasst. Man erhält

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \text{grad } \vec{v} - \text{div}(\mu \text{grad } \vec{v}) + \text{grad } \tilde{p} = \rho \vec{g} \quad \text{mit } \tilde{p} = p - \frac{1}{3} \mu \text{div } \vec{v}. \quad (3.14)$$

Mit dieser Umformung werden die (x)-Koordinate und (y)-Koordinate der Geschwindigkeit \vec{v} in einem Teil des Lösungsprozesses entkoppelt. Die Jacobi-Matrix benötigt dann weniger Speicherplatz aufgrund diagonalen Blöcke.

- Erhaltung der Speziesmassen:

Die konservative Form der Gleichung (3.9) wird umgeformt in eine Gleichung für die Massenbrüche w_i . Mit $\rho_i = \rho w_i$ und Gleichung (3.1) ergibt sich

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \text{grad } w_i + \text{div } \vec{j}_i = \dot{\omega}_i M_i. \quad (3.15)$$

- Erhaltung der Energie:

Die Energiegleichung wird in eine Gleichung für die Temperatur transformiert. Für ein ideales Gas ist die spezifische Enthalpie h_i vom Druck unabhängig. Damit ergibt sich

$$dh_i = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p dT = c_{p,i} dT. \quad (3.16)$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p und die Enthalpie h erhält man durch die Beziehungen

$$c_p = \sum_{i=1}^{n_s} w_i c_{p,i} \quad \text{und} \quad h = \sum_{i=1}^{n_s} w_i h_i, \quad (3.17)$$

wobei $c_{p,i}$ für die partielle Wärmekapazität steht. Mit den Gleichungen (3.8), (3.16) und (3.17) erhält man die Temperaturgleichung

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + c_p \rho \vec{v} \cdot \text{grad } T + \text{div}(\vec{j}_q) + \overline{\overline{\Pi}} : \text{grad } \vec{v} - \frac{\partial p}{\partial t} - \vec{v} \cdot \text{grad } p = - \sum_{i=1}^{n_s} h_i \frac{d(\rho w_i)}{dt}. \quad (3.18)$$

Die rechte Seite wird mit Gleichung (3.15) umgeformt zu

$$- \sum_{i=1}^{n_s} h_i \frac{d(\rho w_i)}{dt} = \sum_{i=1}^{n_s} h_i (\text{div } \vec{j}_i - \dot{\omega}_i M_i). \quad (3.19)$$

Die Wärmestromdichte ist gegeben durch drei verschiedene Anteile

$$\vec{j}_q = -\lambda \text{grad } T + \sum_{i=1}^{n_s} h_i \vec{j}_i + q_D, \quad (3.20)$$

wobei λ der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient ist und q_D den Dufour-Effekt beschreibt. Dieser Effekt ist in Verbrennungsprozessen i. Allg. vernachlässigbar. Die vereinfachte Wärmestromdichte

$$\vec{j}_q = -\lambda \text{grad } T + \sum_{i=1}^{n_s} h_i \vec{j}_i, \quad (3.21)$$

und die Produktregel

$$\text{div}(h_i \vec{j}_i) = h_i \text{div } \vec{j}_i + \vec{j}_i \cdot \text{grad } h_i \quad (3.22)$$

werden in die Gleichung (3.18) eingesetzt. Mit der Beziehung $\text{grad } h_i = c_{p,i} \text{grad } T$ erhält man die gesuchte Temperaturgleichung:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + (c_p \rho \vec{v} + \vec{\alpha}) \cdot \text{grad } T - \text{div}(\lambda \text{grad } T) + \overline{\overline{II}} : \text{grad } \vec{v} - \frac{\partial p}{\partial t} - \vec{v} \cdot \text{grad } p = f_T. \quad (3.23)$$

Dabei ist f_T die durch die chemischen Reaktionen produzierte Wärme

$$f_T = - \sum_{i=1}^{n_s} h_i M_i \dot{\omega}_i. \quad (3.24)$$

Der Vektor $\vec{\alpha}$ ist bestimmt durch

$$\vec{\alpha} = \sum_{i=1}^{n_s} c_{p,i} \vec{j}_i. \quad (3.25)$$

3.1.7 Näherung für kleine Mach-Zahlen

Die Navier-Stokes-Gleichungen für reaktive Strömungen mit geringen Geschwindigkeiten (laminare Flamme) werden mit der Näherung für kleine Mach-Zahlen gelöst. In der Formulierung dieser Näherung wird das ideale Gasgesetz eine Gleichung für die Dichte und nicht länger eine Gleichung für den Druck sein. Mit dieser Formulierung ist das Gleichungssystem gut konditioniert [26, 27], d. h. die Eigenwerte der Matrizen sind ähnlich groß. Der Gesamtdruck p wird in den thermodynamischen und den hydrodynamischen Druck aufgeteilt [28]:

$$p(x, t) = P_{\text{th}}(t) + p_{\text{hyd}}(x, t), \quad (3.26)$$

wobei P_{th} nur von der Zeit abhängt und p_{hyd} viel kleiner als P_{th} ist. Im idealen Gasgesetz wird der Gesamtdruck durch den thermodynamischen Druck ersetzt. Da der thermodynamische Druck nur von der Zeit abhängig ist, wird das ideale Gasgesetz eine algebraische Beziehung für die Dichte anstatt eine Beziehung für den Gesamtdruck:

$$\rho = P_{\text{th}} \frac{\bar{M}}{RT}. \quad (3.27)$$

Die Dichte ist jetzt nur von der Temperatur und der mittleren molaren Masse abhängig. Mit Gleichung (3.27) ist die Strömung hydrodynamisch inkompressibel, d. h. nur eine Temperaturvariation (und nicht mehr eine Druckvariation) bringt Expansion oder Kompression in einem Strömungselement. Die Kontinuitätsgleichung wird mit dem vereinfachten Gasgesetz (3.27) in eine Gleichung für T , \bar{M} , v und P_{th} umgeformt. Die Kontinuitätsgleichung ist dann nicht länger eine Gleichung für die Dichte sondern eine Gleichung für den Druck.

3.1.8 Vereinfachtes stationäres System

Im stationären Fall und für die Näherung niedriger Mach-Zahlen ergeben sich die Navier-Stokes Gleichungen für reaktive Strömungen zu

$$\operatorname{div} \vec{v} - \frac{1}{T} \vec{v} \cdot \operatorname{grad} T + \frac{1}{\bar{M}} \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \bar{M} = 0, \quad (3.28)$$

$$\rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \vec{v} - \operatorname{div}(\mu \operatorname{grad} \vec{v}) + \operatorname{grad} \tilde{p} = \rho \vec{g} \quad \text{mit } \tilde{p} = p_{\text{hyd}} - \frac{1}{3} \mu \operatorname{div} \vec{v}, \quad (3.29)$$

$$\rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{c_p} \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) = \frac{1}{c_p} f_T, \quad (3.30)$$

$$\rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} w_i + \operatorname{div} \vec{j}_i = \dot{\omega}_i M_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.31)$$

$$\rho = P_{\text{th}} \frac{\bar{M}}{RT}. \quad (3.32)$$

Die folgenden Vereinfachungen sind zu beachten: Da nur stationäre Lösungen gesucht werden, sind die Ableitungen nach der Zeit gleich Null. In der Temperaturgleichung sind für Strömungen niedriger Mach-Zahlen der hydrodynamische Druck und der Term $\frac{1}{3} \mu \operatorname{div} \vec{v}$ vernachlässigbar. Der Term $\vec{\alpha} \cdot \operatorname{grad} T$ wird vernachlässigt. Er beschreibt die Diffusion von Spezies unterschiedlicher spezifischer Enthalpie. Die physikalische Einschränkung

$$\sum_{i=1}^{n_s} w_i = 1 \quad (3.33)$$

impliziert, dass das nichtlineare System mit n_s Speziesgleichungen überbestimmt wird. Eine Spezies, in dieser Arbeit N_2 , wird daher aus dem System eliminiert, und man erhält n Speziesgleichungen mit $n = n_s - 1$.

3.2 Modellierung von Chemie und Transport

3.2.1 Modellierung der Chemie

- Chemische Quellterme

Zur detaillierten Modellierung der chemischen Vorgänge wird ein aus Elementarreaktionen bestehender Mechanismus herangezogen. Eine Elementarreaktion ist eine Reaktion, die auf molekularer Ebene genau so abläuft, wie es die Reaktionsgleichung

beschreibt. Sie wird durch die Gleichung [29, 30]

$$\sum_i a_{ir} A_i \xrightleftharpoons{k_{fr}} \sum_i b_{ir} A_i \quad (3.34)$$

repräsentiert. Dabei sind a_{ir} und b_{ir} die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i in der Reaktion r und A_i die Teilchensymbole der Spezies i . Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fr} der Vorwärtsreaktion sind temperaturabhängig und können durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben werden [7, 31]:

$$k_{fr} = A_r T^{\beta_r} \exp \left[-\frac{E_{ar}}{RT} \right]. \quad (3.35)$$

Dabei bezeichnet A_r den präexponentiellen Faktor, β_r den Temperaturexponenten und E_{ar} die Aktivierungsenergie der Reaktion r . Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{rr} der Rückreaktion lassen sich durch die Beziehung [7]

$$\frac{k_{fr}}{k_{rr}} = K_c \quad (3.36)$$

berechnen, wobei K_c die Gleichgewichtskonstante der Reaktion r darstellt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{rr} werden an ein Arrheniusgesetz angefügt. K_c lässt sich aus thermodynamischen Daten bestimmen. Die Gleichgewichtskonstante K_c wird für ein ideales Gas berechnet aus der molaren freien Reaktionsenthalpie der betrachteten chemischen Reaktion $\Delta_R \bar{G}^\circ$ bei Standarddruck p° [7]:

$$K_c(T) = \left(\frac{p^\circ}{RT} \right)^{\sum_i b_{ir} - a_{ir}} \exp \left[-\frac{\Delta_R \bar{G}^\circ}{RT} \right]. \quad (3.37)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ der Spezies i ergibt sich dann zu [7]

$$\dot{\omega}_i = \sum_{r=1}^{n_r} \left[(b_{ir} - a_{ir}) k_{fr} \prod_{j=1}^{n_s} c_j^{a_{jr}} \right], \quad (3.38)$$

wobei c_j die Konzentration der Spezies j ist. Der Quellterm der Speziesgleichung

$$f_i = M_i \dot{\omega}_i. \quad (3.39)$$

ist stark nichtlinear in T .

- Reaktionsmechanismus

Der benutzte Reaktionsmechanismus ist ein C₁-Mechanismus, der die Verbrennung von Methan relativ kurz beschreibt. Er enthält 15 Spezies und 42 reversible Reaktionen (vgl. Anhang) [6]. Die betrachteten Spezies sind CH₄, O₂, CO₂, H₂O, H₂, CO, H, CH₂O, OH, O, CH₃, HCO, HO₂, CH₃O und N₂. Zwei zusätzliche Spezies, N und NO, werden für die Modellierung von thermischem NO addiert.

Die Entstehung des prompten NO ist mit dem Radikal CH verbunden. CH reagiert mit Luftstickstoff unter Bildung von HCN, welches dann schnell zu NO weiterreagiert. Die Ausbildung des CH-Radikals benötigt die komplexe Chemie der C₂-Kohlenwasserstoffe. Mit einem C₁-Mechanismus kann das prompte NO nicht modelliert werden; zudem benötigt eine zweidimensionale Simulation mit einem C₂-Mechanismus zu viel Rechenaufwand.

Um die totale NO-Ausbildung zu modellieren, wird das prompte NO eindimensional mit einem komplexen Mechanismus gerechnet. Nur das thermische NO wird zweidimensional gerechnet. Die Summe aus promptem NO aus der eindimensionalen Rechnung und dem thermischen NO aus der zweidimensionalen Rechnung wird als totale NO-Konzentration angesehen. Der komplexe Mechanismus zur Modellierung des prompten NO enthält 181 reversible Reaktionen und 39 Spezies im Kohlenwasserstoffteil und 134 reversible Reaktionen und 18 Spezies im NO-Teil (vgl. Anhang) [32].

3.2.2 Transportprozesse

- Diffusion

Die Diffusion ist der molekulare Transportprozess von Masse. Sie wird durch Konzentrationsgradienten, Temperaturgradienten und Druckgradienten angetrieben. Die Diffusion infolge von Konzentrationsgradienten wird durch das Ficksche Gesetz beschrieben. Die Diffusion infolge Temperaturgradienten heißt Thermodiffusion und ist bekannt als Soret-Effekt. Dieser Effekt ist nur bei tiefen Temperaturen und leichten Teilchen von Bedeutung und wird deshalb hier vernachlässigt. Die Druckdiffusion, die von Druckgradienten angetrieben wird, ist in Verbrennungsprozessen meist vernachlässigbar. Mit diesen Vereinfachungen ergibt sich die Diffusionsstromdichte \vec{j}_i der Gleichung (3.31) durch das Ficksche Gesetz zu [23, 24, 33, 34]

$$\vec{j}_i = -\rho \frac{w_i}{x_i} D_i \text{grad } x_i. \quad (3.40)$$

Dabei ist D_i der Diffusionskoeffizient der Spezies i und wird durch das empirische Gesetz [22]

$$D_i = \frac{1 - w_i}{\sum_{j \neq i} x_j / D_{ij}} \quad (3.41)$$

gegeben. D_{ij} bezeichnet die binären Diffusionskoeffizienten. Sie werden berechnet mit Hilfe des Modells der harten elastischen Kugeln [23, 24] und einem Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Realgas-Effekts [7]. Die Werte eines binären Diffusionskoeffizienten werden schließlich durch einen polynomischen Temperaturfit beschrieben. Mit der Beziehung

$$x_i = \frac{\bar{M}}{M_i} w_i \quad (3.42)$$

erhält man die Diffusionsstromdichte in primitiven Variablen:

$$\vec{j}_i = -\rho D_i \left(\frac{w_i}{\bar{M}} \text{grad } \bar{M} + \text{grad } w_i \right). \quad (3.43)$$

- Viskosität

Die Viskosität ist ein molekularer Transportprozess des Impulses bedingt durch Geschwindigkeitsgradienten. Der Impulsfluss \vec{j}_p ist in der Gleichung (3.29) zu erkennen [23, 24]:

$$\vec{j}_p = -\mu \operatorname{grad} \vec{v}. \quad (3.44)$$

Für Gemische ergibt sich eine empirische Näherung des Viskositätskoeffizienten [35]

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_i x_i \mu_i + \left(\sum_i \frac{x_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right], \quad (3.45)$$

wobei μ_i der Viskositätskoeffizient der Spezies i ist. μ_i wird analog zu den binären Diffusionskoeffizienten berechnet.

- Wärmeleitung

Die Wärmeleitung ist ein molekularer Transportprozess von Energie. Der Wärmefluss (3.21) enthält die Fouriersche Wärmeleitung, d. h. den Transport von Energie infolge Temperaturgradienten und die Größe $\sum_{i=1} h_i \vec{j}_i$, die die Diffusion von Teilchen unterschiedlicher spezifischer Enthalpie beschreibt. Der Transport von Energie aufgrund von Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt) wird in Verbrennungsprozessen vernachlässigt [23, 36]. Die Größe $\sum_{i=1} h_i \vec{j}_i$ ist in dem vereinfachten Gleichungssystem vernachlässigt, weil die Größe $\vec{\alpha} \cdot \operatorname{grad} T$ nicht betrachtet wird. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches wird analog zur Viskosität mit der empirischen Formel [35]

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_i x_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{x_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad (3.46)$$

bestimmt. λ_i ist der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Spezies i und wird analog zu den binären Diffusionskoeffizienten berechnet.

3.2.3 Thermodynamische Größen

Die Wärmekapazität c_p , die spezifische Enthalpie h , die in den Erhaltungsgleichungen auftreten und die spezifische Entropie s , die für die Berechnung der Rückreaktion benötigt wird¹, werden mit Hilfe von thermodynamischen Eigenschaften berechnet. Die Wärmekapazität c_p , die spezifische Enthalpie h und die spezifische Entropie s sind² Mittelwerte für die betrachtete Mischung. Aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik für konstanten Druck ergibt sich

$$dH = \delta Q \quad \text{für} \quad p = \text{konstant}. \quad (3.47)$$

¹vgl. Gleichungen (3.37) und (3.36)

²vgl. Gleichung (3.17)

Mit der Definition der Wärmekapazität

$$c = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.48)$$

erhält man für konstanten Druck

$$dH = c_p dT. \quad (3.49)$$

Daher ergibt sich für die spezifische Enthalpie h_i der Spezies i

$$h_i(T) = h_{i,T^\circ} + \int_{T^\circ}^T c_{p,i}(T') dT', \quad (3.50)$$

wobei T° die Standardtemperatur und h_{i,T° die spezifische Enthalpie bei Standardbedingungen ($T^\circ = 298.15$ K und $p^\circ = 10^5$ Pa) ist. Die spezifische Entropie s_i lässt sich berechnen durch

$$s_i(T, p_i) = s_i^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p,i}(T')}{T'} dT' - \int_{p^\circ}^{p_i} \frac{R}{p' M_i} dp'. \quad (3.51)$$

Dabei bezeichnet p_i den Partialdruck der Spezies i im Gasgemisch. Die partielle Wärmekapazität $c_{p,i}$ wird durch einen polynomischen Temperaturfit vierter Ordnung mit experimentellen Koeffizienten bestimmt [37, 38].

Die molare freie Reaktionsenthalpie der betrachteten chemischen Reaktion $\Delta_R \bar{G}^\circ$ bei Standarddruck, die in der Gleichgewichtskonstante auftritt (siehe Gleichung (3.37)), ist bestimmt durch die molaren Enthalpie und Entropie bei Standarddruck:

$$\Delta_R \bar{G}^\circ = \sum_i \nu_i \bar{G}_i^\circ \quad \text{und} \quad \bar{G}_i^\circ = \bar{H}_i^\circ - T \bar{S}_i^\circ. \quad (3.52)$$

4 Simulation und Numerik

In den vorangegangenen Abschnitten sind die Erhaltungsgleichungen und die Modellierung vorgestellt worden. Jetzt werden die verwendeten numerischen Methoden vorgestellt, um das vereinfachte stationäre System zu lösen. Diese sind in der Finite-Elemente Software GASCOIGNE [39] implementiert. Dieses Programmpaket berücksichtigt insbesondere die folgenden Aspekte:

- Nichtlinearität des stationären Systems:
Die Navier-Stokes-Gleichungen sind aufgrund der konvektiven Anteile nichtlinear. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_r sind exponentiell von der Temperatur abhängig. Die Bildungsgeschwindigkeiten $\dot{\omega}_i$ sind durch den Term $\prod_{j=1}^{n_s} c_j^{a_j^r}$ ebenfalls nichtlinear.

- Steifheit des stationären Systems:
Die Elementarreaktionen des C_1 -Mechanismus laufen mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab. Deshalb sind die in dem zu lösenden stationären System enthaltenen Zeitskalen sehr unterschiedlich.
- Kopplungen zwischen den primitiven Größen:
Die Chemie, bestimmt durch die Temperatur- und die Speziesgleichungen, und die Strömung, bestimmt durch die Massen- und die Impulsgleichungen, sind gekoppelt. Daher ist die zugehörige Jacobi-Matrix zwar eine dünne besetzte Blockmatrix, deren Blöcke jedoch voll besetzt und groß sind aufgrund der vielen Komponenten (Spezies) im System.
- Dünne Reaktionszone:
Die Reaktionen sind nur in einer sehr dünnen Reaktionszone aktiv. Sie entspricht der Flammenfront. Deshalb benötigt die Flammenfront, in der die intermediären Spezies gebildet werden, eine hohe Auflösung. Die Auflösung, die zur korrekten Berechnung von Position und Form der Flammenfront verlangt wird, kann nicht auf dem ganzen Rechenbereich verwendet werden, weil dies zu viel Rechenzeit und Speicherplatz benötigen würde. Deshalb ist ein adaptives Gitter notwendig.

4.1 Rand- und Anfangsbedingungen

Zur Lösung des nichtlinearen Systems werden geeignete Rand- und Anfangsbedingungen benötigt. Die Auswahl dieser Bedingungen ist entscheidend für die Lösung.

4.1.1 Randbedingungen

Die vier Ränder des Rechenbereichs sind von verschiedenem Typ: Zufluss, Wände, Ausfluss und Symmetrie. Für den Zufluss gelten die folgenden Dirichlet-Bedingungen:

$$\vec{v} = \vec{v}_0, \quad T = T_0, \quad \omega_i = \omega_{i,0}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (4.1)$$

Die Wände sind hier die Lamellen des Brenners. Die Geschwindigkeit wird zu Null gesetzt, die Neumann-Randbedingungen gelten für die Massenbrüche. Das bedeutet, dass die Spezies nicht durch die Lamellen fließen können. Die Temperatur an den Lamellen wird durch Dirichlet-Randbedingungen, die durch experimentelle Messungen bestimmt werden, gegeben. Man erhält für die Lamelle die Randbedingungen:

$$\vec{v} = \vec{0}, \quad \frac{\partial \omega_i}{\partial \vec{n}} = 0 \quad i = 1, \dots, n, \quad T = T_0, \quad (4.2)$$

wobei \vec{n} die Normale an der Lamelle ist. Die Ausfluss-Randbedingungen sind Robin-Bedingungen für den Druck und Neumann-Bedingungen für die Temperatur und die Spezies:

$$-\mu \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{n}} + p \vec{n} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = \frac{\partial \omega_i}{\partial \vec{n}} = 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (4.3)$$

Die Symmetrie-Bedingungen sind Neumann-Bedingungen für die primitiven Variablen $(p, \vec{v}, T, \omega_i)$.

4.1.2 Anfangsbedingungen

Die Anfangslösung ist ein wichtiger Parameter für die Konvergenz des Löser. Die Anfangslösung wird beispielsweise auf einem groben und strukturierten Gitter konstruiert. Um eine verbrannte Lösung zu bekommen, muss eine hohe Temperatur (≈ 2000 K) oberhalb der Lamelle und eine deutlich niedrigere Temperatur unterhalb der Lamelle (≈ 400 K) gegeben sein. Typische Anfangslösungen für die Temperatur, CH_4 -, O_2 - und CO -Konzentration sind in der Abbildung 4.1 zu sehen:

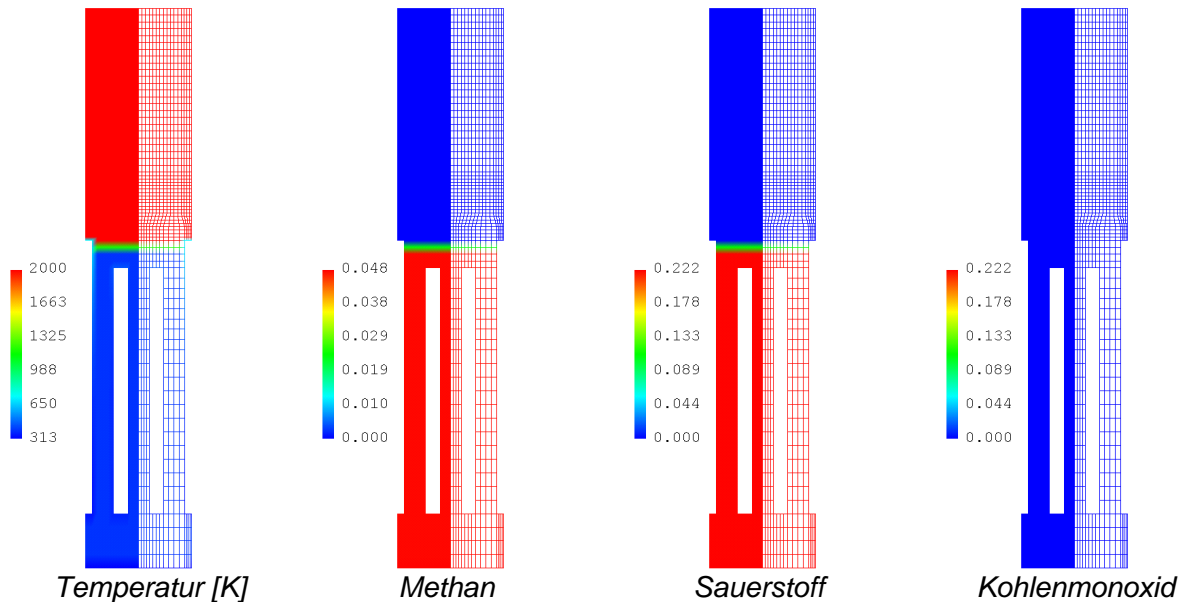


Abbildung 4.1: Beispiel einer möglichen Anfangslösung für den Fall $\lambda = 1.15$: von links nach rechts Temperatur-, CH_4 -, O_2 - und CO -Profile.

Die Ausgangsstoffe CH_4 und O_2 werden unter den Lamellen gleich den Werten der Zufussrandbedingung und gleich Null über den Lamellen gesetzt. In der Abbildung 4.1 sind die Anfangslösungen in Massenbrüche für eine Luftzahl $\lambda = 1.15$ dargestellt. Die Verbrennungsluft ist trocken, d. h. H_2O wird unter den Lamellen gleich Null gesetzt. In den Brenner strömen CH_4 , O_2 und N_2 . Über den Lamellen werden CO_2 und H_2O an die berechnete Luftzahl angepasst. In dem Fall $\lambda = 1.15$ ergeben sich für die Massenbrüche von CO_2 bzw. H_2O der Wert 0.132 bzw. 0.108. Die intermediären Spezies werden auf dem ganzen Rechenbereich gleich Null gesetzt.

4.2 Räumliche Diskretisierung

Zuerst müssen die Erhaltungsgleichungen diskretisiert werden. Die benutzte Methode ist die Finite-Elemente-Methode [40, 41]. Diese Methode ist für die Modellierung von komplexen Geometrien und zur Erzeugung von unstrukturierten Gittern geeignet. In der Finite-Elemente-Methode wird das Gleichungssystem in eine Variationsform übersetzt [42]. Masse, Impuls, Energie und die Speziesgleichungen werden mit Testfunktionen multipliziert und anschließend über dem Rechenbereich Ω integriert. In der Impulsglei-

chung und in der Speziesgleichung werden der Diffusionsanteil und der Druckgradient mit einer partiellen Integration behandelt. Die Variationsform für die kontinuierlichen primitiven Variablen $u = (p, \vec{v}, T, \omega_i)$ ergibt sich zu

$$\int_{\Omega} \operatorname{div} \vec{v} \chi dx - \int_{\Omega} \frac{v}{T} \cdot \operatorname{grad} \omega_0 \chi dx + \int_{\Omega} \vec{v} \cdot \frac{\operatorname{grad} M}{M} \chi dx = 0 \quad (4.4)$$

$$\int_{\Omega} \rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \vec{v} \psi dx + \int_{\Omega} \mu \operatorname{grad} \vec{v} \operatorname{grad} \psi dx - \int_{\Omega} p \operatorname{div} \psi dx - \int_{\Omega} \rho \vec{g} \psi dx = 0 \quad (4.5)$$

$$\int_{\Omega} \rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \omega_i \pi_i dx + \int_{\Omega} \nu_i \operatorname{grad} \omega_i \operatorname{grad} \pi_i dx - \int_{\Omega} f_i \pi_i dx = 0, \quad i = 0, \dots, n, \quad (4.6)$$

wobei (χ, ψ, π_i) Testfunktionen sind und

$$\nu_i = \rho D_i \quad i = 1, \dots, n \quad (4.7)$$

$$\nu_0 = \frac{\lambda}{c_p} \quad (4.8)$$

$$f_0 = \frac{f_T}{c_p}. \quad (4.9)$$

Die Temperaturgleichung und die Speziesgleichung werden zusammengefasst, weil sie eine ähnliche Form haben. ω_0 bezeichnet die Temperatur und wird, was die numerische Behandlung betrifft, wie ein Massenbruch betrachtet.

Um ein algebraisches Gleichungssystem zu erhalten, wird jede kontinuierliche primitive Variable diskretisiert. Man erhält die numerischen Variablen $u_h = (p_h, \vec{v}_h, \omega_{0,h}, \dots, \omega_{n,h})$:

$$p_h = \sum_{j=1}^N \hat{p}_j \phi_j, \quad \vec{v}_h = \sum_{j=1}^N \hat{\vec{v}}_j \phi_j, \quad \omega_{i,h} = \sum_{j=1}^N \hat{\omega}_{i,j} \phi_j. \quad (4.10)$$

Dabei ist N die Anzahl von Knoten abzüglich der Anzahl von Knoten auf den Dirichlet-rändern; ϕ_i sind elementweise bilineare Funktionen und $(\hat{p}_j, \hat{\vec{v}}_j, \hat{\omega}_{i,j})$ sind die Knotenwerte der jeweils kontinuierlichen primitiven Variablen. Das Einfügen der numerischen Variablen in die Variationsform ergibt ein nichtlineares algebraisches System für die Knotenwerte. Dies ist das sogenannte primale Problem. Die Diskretisierung muss stabilisiert werden. Dazu wird eine Technik der kleinsten quadratischen Abweichung verwendet. Diese Methode ergänzt die Variationsform (Gleichung (4.4) bis (4.6)) um gewichtete Zusatzterme [43]. Die Variationsform wird dadurch in einer konsistenten Weise modifiziert, d. h. die kontinuierliche Lösung erfüllt die modifizierte Variationsform. Mehrere Größen müssen zu der Variationsform addiert werden: Eine für die Druckstabilisierung und jeweils eine für die Stabilisierung des konvektiven Anteils in der Impulsgleichung, der Temperaturgleichung und der Speziesgleichung bei höheren Reynolds-Zahlen.

4.3 Nichtlinearer Löser

Das nichtlineare algebraische System wird mit dem Quasi-Newton-Verfahren gelöst. Diese Methode ergibt eine schnelle Konvergenz, verlangt dafür aber eine Anfangslösung, die nicht zu weit von der gesuchten Lösung entfernt sein darf. Deshalb wird der nichtlineare Löser mit einem Homotopie-Verfahren stabilisiert. Im Programm GASCOIGNE ist dies ein implizites Zeitschritt-Verfahren. Zeitschrittmethoden sind sehr stabil, weil die Entwicklung der Lösung in der Zeit einem physikalischen Prozess folgt. Wenn der nichtlineare Löser konvergiert, werden die Zeitschritte größer bis sie ungefähr 0.1 s betragen. Dann wird die berechnete Lösung als die stationäre Lösung angesehen. Mit dem Quasi-Newton-Verfahren muss man ein lineares System für den Korrektur-Vektor $\Delta u^n = (\Delta p^n, \Delta \vec{v}^n, \Delta T^n, \Delta \omega_i^n)$ lösen, wobei n der Index der Iteration ist. Nach der Initialisierung ergibt sich der Iterationsprozess für einen Zeitschritt zur:

- Auswertung des Residuums R^n des nichtlinearen Systems.
- Auswertung der approximierten Jacobi-Matrix J^n .
Der größte Rechenaufwand ergibt sich beim Erstellen der Jacobi-Matrix. Deshalb werden nur die wichtigsten Kopplungen zwischen der Chemie und der Strömung betrachtet. Dies sind der Temperatureinfluss in der Kontinuitätsgleichung (siehe Gleichung (3.28)) und der Temperatureinfluss durch die Dichte in der Impulsgleichung (siehe Gleichung (3.29)).
- Auswertung des Korrektur-Vektors Δu^n (Korrektur-Gleichung):

$$J^n \Delta u^n = -R^n \quad (4.11)$$

Die Korrektur-Gleichung wird mit dem linearen Löser, der im nächsten Abschnitt beschrieben wird, gelöst. Der lineare Löser muss die approximierte Jacobi-Matrix invertieren.

- Auswertung der Lösung u^{n+1} für die Iteration $n + 1$:

$$u^{n+1} = u^n + \sigma \Delta u^n \quad (4.12)$$

wobei σ ein Dämpfungsparameter ist.

Der Prozess wird wiederholt bis das Residuum R^n kleiner als eine vorgegebene Toleranz ist.

4.4 Linearer Löser

Die "Generalized minimal residual" (GMRES) Methode [44] wird für die Invertierung der approximierten Jacobi-Matrix verwendet. Diese Methode wird mit einer Mehrgitter-Iteration [45, 46] vorkonditioniert. Die Anzahl der benötigten Iterationen der GMRES-Methode steigt wie die Kondition der Jacobi-Matrix, d. h. mit einem umgekehrt proportionalen Verhalten zum Quadrat der Maschenweite h_K der Zelle K:

$$\text{Anzahl Iterationen} \propto \text{Kond}(J) \propto \frac{1}{\min_K h_K^2}. \quad (4.13)$$

Das Mehrgitter-Verfahren macht die Kondition der Matrix unabhängig von der Maschenweite h . Im Fall eines adaptiven Gitters, bei dem die minimale Maschenweite sehr klein werden kann, benötigt die GMRES-Methode ohne Vorkonditionierung zu viele Iterationen. Die Mehrgitter-Iteration ergibt eine schnelle Konvergenz, weil das System auf geschachtelten Gittergrößen gelöst wird. Weiterhin nutzt sie die Hierarchie der lokalen verfeinerten Gitter und ist als ein V-Zyklus implementiert. Die Glättungsiteration, die den Fehler „glätten“ soll, wird mit einer unvollständigen Block-LU-Zerlegung realisiert. In dem vorkonditionierten Fall wird es auf jedem Gitterlevel nur approximativ gelöst. Die Lösung des vorkonditionierten linearen Systems wird mit die GMRES-Methode durchgeführt.

4.5 Adaptivität

In einem Verbrennungsproblem mit dünnen Flammenfronten ist ein adaptives Gitter unerlässlich, damit der benötigte Speicherplatz reduziert wird. Die Finite-Element-Methode gibt eine mathematische Begründung für die Schätzung des diskreten Fehlers $|j(u) - j(u_h)|$, wobei j ein beliebiges Funktional ist. Diese Schätzung ist die Basis für die Erzeugung eines adaptiven Gitters. Mehr Einzelheiten über die folgenden Adaptierungsstrategien sind in [47–51] zu finden.

4.5.1 Fehlerschätzung

- Die Fehlerschätzung wird durch ein beliebiges Funktional j kontrolliert. Dieses Funktional beschreibt beispielsweise eine physikalische Größe, an der man Interesse hat. Als Beispiel kann man die Mittelwerte von Spezieskonzentrationen, die Mittelwerte der Temperatur, die Punktwerte einer Spezies oder den Fluss einer Spezies durch einen Rand nennen. Das Funktional für den Fluss des NO durch den Ausflussrand Γ ergibt sich zu

$$j(u) = \int_{\Gamma} (\rho \vec{n} \cdot \vec{v} w_{\text{NO}} + j_{\text{NO}}) dx, \quad (4.14)$$

wobei jeweils j_{NO} die Diffusionsstromdichte und w_{NO} der Massenbruch der Spezies NO sind und \vec{n} die Normale des Ausflussrands Γ bezeichnet. In dieser Arbeit ist das gewählte Funktional der Mittelwert der Temperatur, um die Temperaturverteilung möglichst exakt zu berechnen. Dies ist wichtig für die Voraussage des thermischen NO. Dieses Funktional ergibt sich zu

$$j(u) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} T dx. \quad (4.15)$$

Der Fehlerschätzer $\eta(u_h)$ soll den tatsächlichen Diskretisierungsfehler $|j(u) - j(u_h)|$ nach oben abschätzen:

$$|j(u) - j(u_h)| \leq \eta(u_h). \quad (4.16)$$

- In der Finite-Element-Diskretisierung kann man aus dem bisher beschriebenen nichtlinearen Problem (das primale Problem) ein duales Problem ableiten. Die Lösung des dualen Problems ist ein wichtiger Schritt zum Auffinden einer oberen Schranke für die Größe $|j(u) - j(u_h)|$. Der Fehlerschätzer hat folgende Form:

$$\eta(u_h) = \sum_K \omega_K \rho_K, \quad (4.17)$$

wobei jeweils K eine Zelle, ω_K das Gewicht und ρ_K das Residuum der Zelle K repräsentiert. Das Gewicht ω_K beschreibt die Abhängigkeit des Fehlers $|j(u) - j(u_h)|$ auf das Residuum ρ_K . Dieses Gewicht ist eine Funktion der Lösung des dualen Problems. Das duale Problem ist bestimmt durch die linearisierte adjungierte Matrix des primalen Problems, durch eine rechte Seite und durch die Randbedingungen. Da das duale Problem ein linearisiertes Problem ist, benötigt seine Lösung nur eine Newton-Iteration, was im Vergleich zu der Lösung des primalen Problems sehr gering ist.

4.5.2 Optimierung des Gitters

Die Optimierungsstrategie, die für die Gittererzeugung verwendet wird, ist mit dem Fehlerschätzer verbunden: Für eine maximal gegebene Anzahl von Zellen muss der Fehlerschätzer minimal sein. Um dies zu erreichen, muss eine optimale Gitterweite h_{opt} berechnet werden. Wenn der Fehlerschätzer klein genug ist, ist die diskrete Lösung eine gute Näherung der gesuchten kontinuierlichen Lösung für das gegebene Funktional.

4.5.3 Beispiele adaptiver Gitter

Die Abbildung 4.2 stellt das berechnete adaptive Gitter und die dazugehörigen CH_3O -Profile für zwei verschiedene Luftzahlen $\lambda = 1.15$ und $\lambda = 1.40$ dar. Das Gitter im Fall $\lambda = 1.15$ (bzw. $\lambda = 1.40$) enthält 4244 Zellen (bzw. 4172 Zellen) und 6 Ebenen (bzw. 5 Ebenen). Die Verfeinerungen des Gitters entsprechen den Änderungen von Position und Form der Flammenfront infolge der Luftzahländerung. Das Gitter ist, wie erwartet, sowohl an der Flammenfront als auch am Anfang des Schlitzes verfeinert. Die Verfeinerung an der Flammenfront wird durch die Änderung der Temperatur an dieser Position verursacht. Die Verfeinerung am Anfang des Schlitzes wird durch die Änderung der Geschwindigkeit an dieser Position verursacht. Obwohl der Mittelwert der Temperatur als Funktional gewählt wird, ist das Gitter dort verfeinert, wo sich die Geschwindigkeit ändert. Daran ist festzustellen, wie stark die Adaptivitätsstrategie ist. Das duale Problem, das zur Erzeugung des Gitters gelöst wird, enthält Informationen des primalen Problems. Zum Beispiel sind die Kopplungen zwischen den verschiedenen primitiven Variablen, wie der Einfluss der Geschwindigkeit auf die Temperatur, im dualen Problem enthalten.

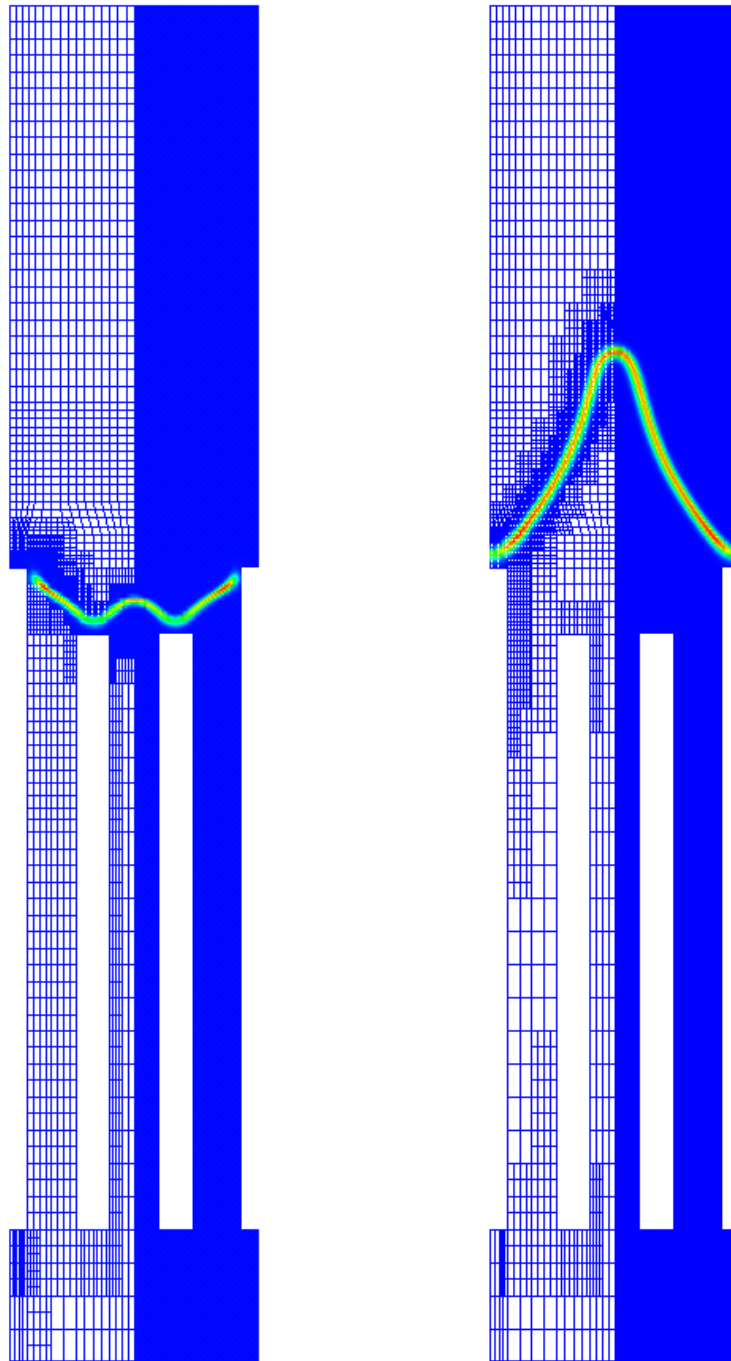


Abbildung 4.2: Beispiele berechneter adaptiver Gitter und Darstellung der dazugehörigen CH_3O -Profile. Links $\lambda = 1.15$, rechts $\lambda = 1.40$.

5 Überprüfung von Modellierungsannahmen

In diesem Kapitel wird geprüft, ob die Länge des Rechenbereichs und die Symmetriebedingungen an den Rändern des Rechenbereichs gerechtfertigt sind.

5.1 Größerer Bereich

Der Rechenbereich des Brenners wird verlängert, um die Emissionen und die Temperatur im Abgas weiter oberhalb der Lamelle zu berechnen. Der Rechenbereich wird um 56 mm verlängert, d. h. es wird bis 93 mm anstatt 37 mm gerechnet. Die Rechnungen für die

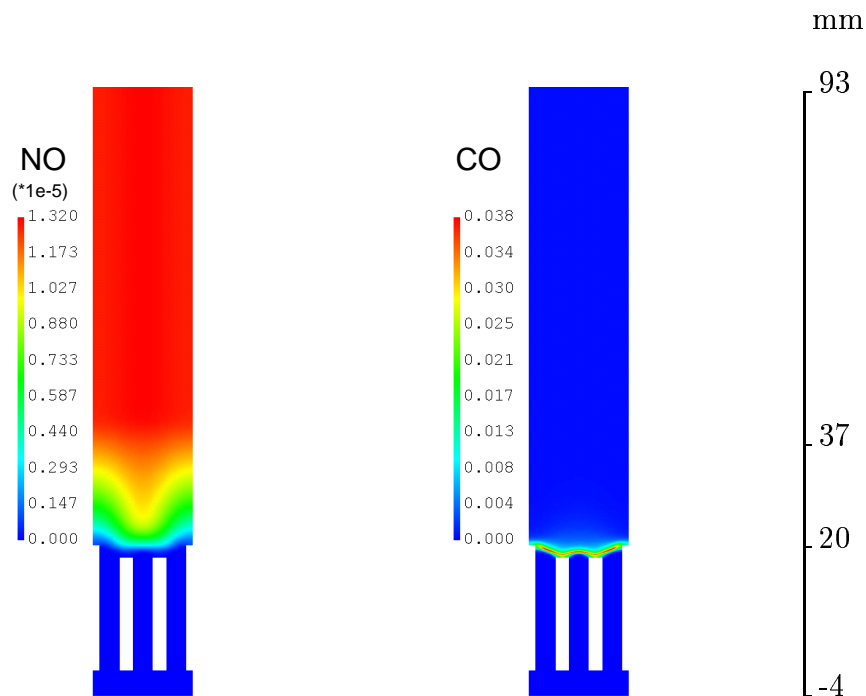


Abbildung 5.1: Darstellung der NO- (links) und der CO-Verteilung (rechts) in Massenbrüchen für einen größeren Rechenbereich ($\lambda = 1.15$, $\vec{v} = 0.254$ m/s, $T_{\text{Lam}} =$ linearer Fit und $T_{\text{Umg}} = 313$ K).

verlängerte Geometrie benötigen ungefähr doppelt so viele Zellen im Vergleich zu dem Fall, dass nur bis 37 mm gerechnet wird. Eine Rechnung wird für die Luftzahl $\lambda = 1.15$, die Eintrittsgeschwindigkeit $u = 0.254$ m/s und die Umgebungstemperatur $T_{\text{Umg}} = 313$ K durchgeführt. Die Temperatur an den Lamellen ist durch einen Linearfit gegeben. Mit diesem Linearfit steigt die Temperatur an der kurzen Lamelle von 368 K auf 413 K und an der langen Lamelle von 395 K auf 528 K. Die Ergebnisse der erhaltenen stationären Lösungen für die NO- und die CO-Verteilung sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Verlängerung des Rechenbereichs bringt keine Änderung in den NO und CO-Verteilungen oberhalb der Lamelle, was man aus den zweidimensionalen Ergebnissen erkennen kann.

Deshalb sind Rechnungen für das betrachtete Verbrennungsmodell bis 17 mm oberhalb der Lamelle ausreichend.

Aus diesen zweidimensionalen Ergebnissen werden für die Temperatur, die CO- und NO-Emissionen eindimensionale Ergebnisse entlang der Kanalmitte zwischen kurzer und langer Lamelle dargestellt (siehe Abbildungen 5.2 und 5.3).

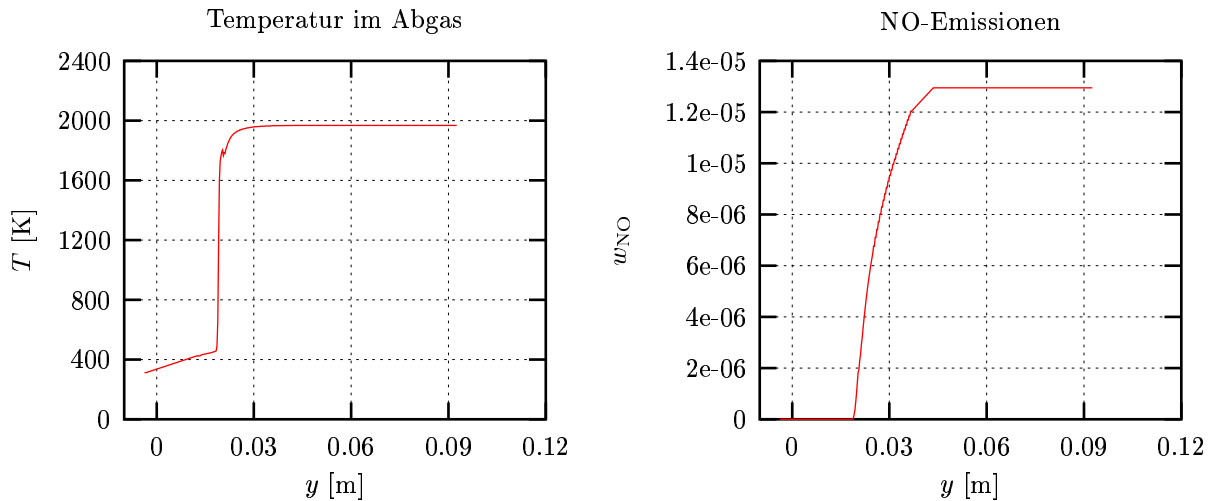


Abbildung 5.2: Temperatur und NO (thermische)-Emissionen als Funktion der y -Koordinate für einen längeren Rechenbereich ($\lambda = 1.15$, $\vec{v} = 0.254$ m/s, $T_{\text{Lam}} = \text{linearer Fit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313$ K).

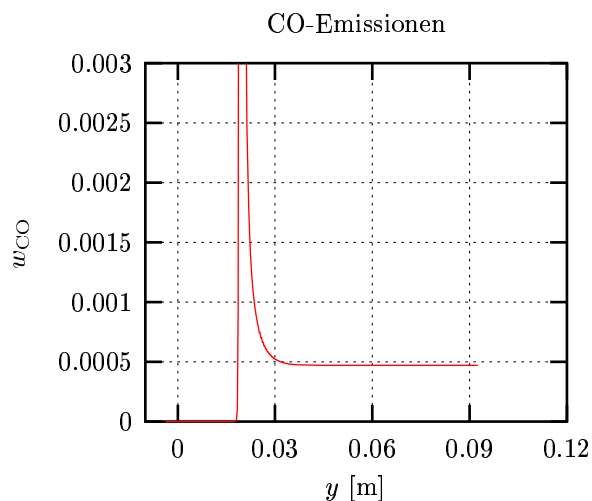


Abbildung 5.3: CO-Emissionen als Funktion der y -Koordinate für einen längeren Rechenbereich ($\lambda = 1.15$, $\vec{v} = 0.254$ m/s, $T_{\text{Lam}} = \text{linearer Fit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313$ K).

Diese ermöglichen eine Beobachtung von kleinen Änderungen in den Verteilungen. In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind die Temperatur sowie die NO- und CO-Emissionen als Funktion der y -Koordinate, die entlang der Kanalmitte zwischen kurzer und langer

Lamelle verläuft, dargestellt. Die Temperatur und die CO-Emissionen bleiben innerhalb des ergänzten Rechenbereichs konstant. Die NO-Emissionen steigen noch ungefähr 4% zwischen 17 mm und 23 mm oberhalb der langen Lamelle und bleiben anschließend konstant. Dieser Anstieg ist von der gewählten Linie abhängig. Für die Linie zwischen zwei kurzen Lamellen steigen die NO-Emissionen ungefähr 3% zwischen 17 mm und 20 mm oberhalb der langen Lamelle an. Nach 20 mm bleiben sie konstant. Aus den zweidimensionalen Ergebnissen (siehe Abbildung 5.1) lässt sich bereits erkennen, dass das Maximum der NO-Emissionen näher an den Lamellen auftritt, wenn man den Bereich zwischen den kurzen Lamellen und nicht den Bereich zwischen einer kurzen und einer langen Lamelle betrachtet. Eine analoge Rechnung wird für die Eintrittsgeschwindigkeit $u = 0.1127$ m/s durchgeführt. In diesem Fall sind die NO-Emissionen ab 17 mm oberhalb der langen Lamellen konstant. Für niedrigere Eintrittsgeschwindigkeiten tritt das NO-Maximum näher an den Lamellen auf als für höhere Eintrittsgeschwindigkeiten. Zusammenfassend kann man sagen, dass der Rechenbereich, der sich nur bis 17 mm oberhalb der Lamellen erstreckt, ausreicht, um die Temperatur im Abgas und die CO-Emissionen für die beiden untersuchten Eintrittsgeschwindigkeiten vorauszusagen. Dieser Rechenbereich reicht auch für die Voraussage der NO-Emissionen aus, wenn die Eintrittsgeschwindigkeit nicht zu hoch ist. Für höhere Eintrittsgeschwindigkeiten als $u = 0.254$ m/s, müsste der Rechenbereich verlängert werden, um die NO-Emissionen genauer zu modellieren.

5.2 Symmetrie-Annahme

Im Abschnitt 4.1 wurden Symmetrie-Bedingungen angenommen, d. h. das Ende des Brenners wird vernachlässigt und der Brenner wird als unendlich groß betrachtet. Das Ziel dieses Abschnitts ist es zu zeigen, dass die Symmetrieannahme gerechtfertigt ist. Dafür wird die Geometrie so geändert, dass vier Lamellen zusammen mit einem Rand des Rechenbereichs, der das Ende des Brenners modelliert, berechnet werden.

5.2.1 Beschreibung der Geometrie mit Rand

Die Geometrie mit Rand besteht aus zwei kurzen Lamellen und eineinhalb langen Lamellen. Der Rechenbereich dieser Geometrie ist ungefähr doppelt so groß wie derjenige der Geometrie, die in Abschnitt 2.2 beschrieben wird. Diese Geometrie wird ab jetzt Geometrie 1 genannt. Die gewählten Randbedingungen der Geometrie mit Rand im Vergleich zu denen der Geometrie 1 sind in der Abbildung 5.4 dargestellt. Die Symmetriebedingung, die am linken Rand der Geometrie 1 gilt, ist in der Geometrie mit Rand nicht mehr nötig. Die Randbedingungen der rechten Seite des Brenners werden nicht geändert, sondern bleiben eine Symmetrie- und eine Wand-Bedingungen. Eine Rechnung wird mit der Geometrie mit Rand durchgeführt, um festzustellen wie sich die unterschiedlichen Verteilungen ändern. Wichtige Fragen sind zum Beispiel, was am Rand passiert und welche Auswirkungen der Rand auf das Innere des Brenners hat. Wenn diese Auswirkungen klein sind, d. h. wenn die Ergebnisse mit Rand und ohne Symmetriebedingung ähnlich sind wie jene der Geometrie 1, so kann man behaupten, dass die Symmetrieannahme gerechtfertigt ist.

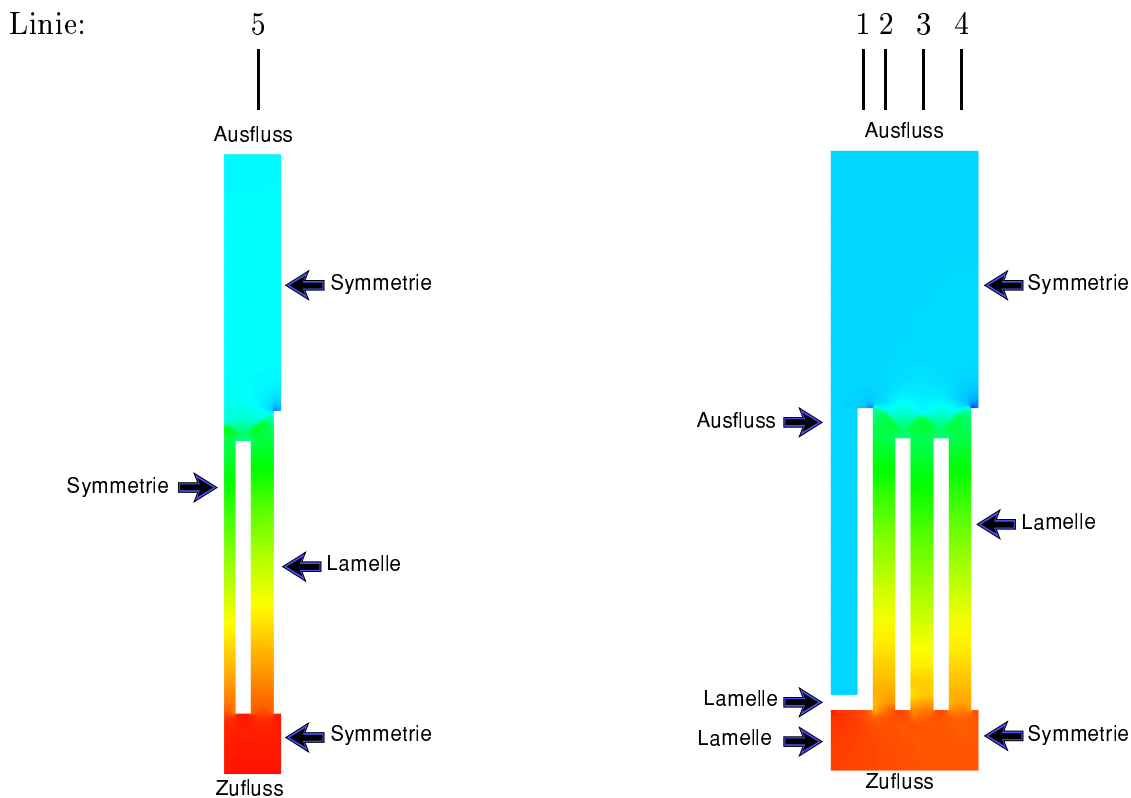


Abbildung 5.4: Vergleich der Randbedingungen bezüglich der Geometrie 1 und der Geometrie mit einem Rand und Definition von Analyse-Linie.

5.2.2 Ergebnisse

Die Luftzahl, die Eintrittsgeschwindigkeit und die Umgebungstemperatur der Rechnung bezüglich der Geometrie, die in Abschnitt 5.2.1 beschrieben ist, betragen $\lambda = 1.15$, $u = 0.2484$ m/s und $T_{Umg} = 313$ K. Die Temperatur an den Lamellen wird durch einen Polynomfit angenähert. Dieser Polynomfit ist bestimmt durch Experimente, die von der Robert Bosch GmbH durchgeführt worden sind, und wird im Abschnitt 6.2.2 präsentiert. Die zweidimensionalen Ergebnisse dieser Rechnung sind für die Temperatur und die CO-Verteilung in der Abbildung 5.5 zu sehen. Diese sind vergleichbar mit denjenigen der Geometrie 1: Form und Position der Flammenfront sind nicht verändert. Die Temperaturverteilung am Rand ist ebenfalls in Abbildung 5.5 zu sehen. Die Abgastemperatur am Rand nimmt deutlich ab. Dies hat aber nur geringe Auswirkungen auf die Struktur der Flamme im Inneren des Brenners. Es werden eindimensionale Auswertungen entlang verschiedener Linien im Vergleich zu Ergebnissen der Geometrie 1 für die gleichen Werte von Luftzahl, Eintrittsgeschwindigkeit, Umgebungstemperatur und Temperatur an den Lamellen durchgeführt (siehe Abbildung 5.6). Es strömt identisch viel Gas in der Geometrie 1 wie in der Geometrie mit Rand. Die Linien 1, 2, 3 und 4 sind in dem Bereich neben dem Rand (siehe Abbildung 5.4). Die Linie in der Mitte des Randes, der das Ende des Brenners modelliert, ist die Linie 1. Die Linie 2 ist in der Kanalmitte zwischen diesem

Rand und der ersten kurzen Lamelle. Linie 3 verläuft zwischen den zwei nächsten kurzen Lamellen und Linie 4 zwischen der nächsten kurzen und langen Lamelle. Die letzte Linie, Linie 5, ist zwischen kurzer und langer Lamelle der Geometrie 1, d. h. der Einfluss des Randes wird auf dieser Linie nicht betrachtet. Die Ergebnisse auf Linie 5 müssen den Ergebnissen in der Mitte des Brenners entsprechen, wenn der Einfluss des Randes in der Mitte vernachlässigt werden kann.

Die Ergebnisse der Linien 4 und 5 müssen verglichen werden, um den Einfluss des Randes abschätzen zu können. Die Ergebnisse bezüglich der Linie 1 zeigen, dass die maximale Temperatur oberhalb des Randes ca. 1500 K beträgt. Mit zunehmender Entfernung vom Rand steigt die Temperatur im Abgas auf 1915 K (vgl. Linie 4). Dieser Wert entspricht einer Verminderung der Temperatur im Abgas um etwa 1.8% im Vergleich zur Temperatur im Abgas in der Mitte des Brenners. Die mit der Geometrie 1 berechnete Temperatur im Abgas beträgt für die gleiche Parametereinstellung 1950 K (vgl. Linie 5). Die Abbildung 5.6 zeigt ebenfalls, dass diese Verminderung ca. 20% Verminderung in den NO-Emissionen verursacht. Eine kleine Verminderung in der Temperatur verursacht also eine deutlich größere Verminderung in den NO-Emissionen. Aus dieser eindimensionalen Auswertung kann man den Einfluss des Brenner-Randes sehen. Dieser Rand verursacht, wie erwartet, eine Verminderung in der Temperatur des Abgases. Drei Lamellen entfernt vom Rand ist der Einfluss des Randes mit einer Temperaturverringering um 1.8% kleiner. Deshalb kann man feststellen, dass in der Mitte des Brenners der Einfluss des Randes vernachlässigt werden kann, womit die Symmetrie-Annahme gerechtfertigt ist.

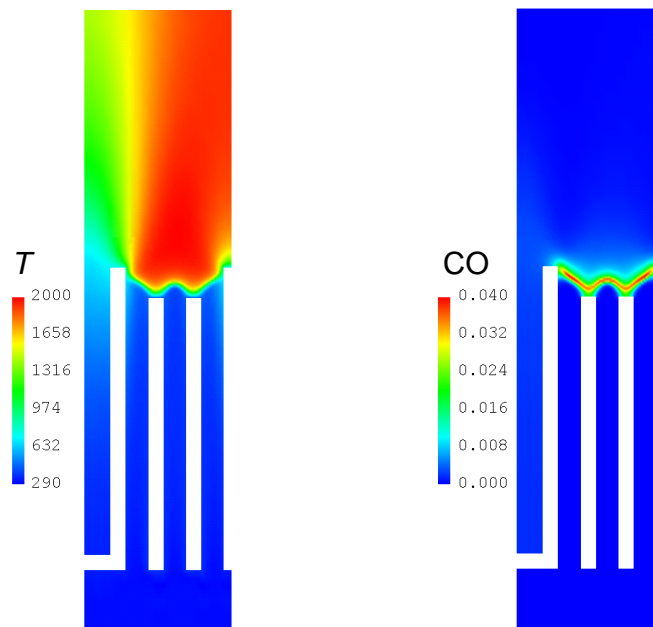


Abbildung 5.5: Darstellung der Temperatur in Kelvin (links) und der CO-Verteilung in Massenbrüchen (rechts) für die Geometrie mit einem Rand ($\lambda = 1.15$, $\vec{v} = 0.2484$ m/s, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $T_{\text{Umgebung}} = 313$ K).

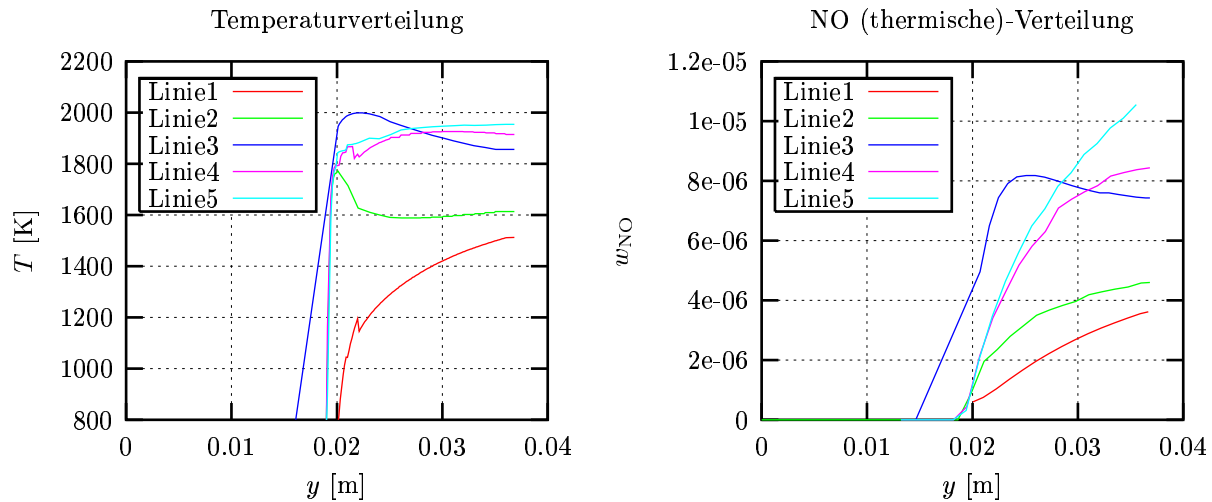


Abbildung 5.6: Temperatur (links) und NO-Profil (rechts) entlang der Linien 1, 2, 3, 4 und 5 ($\lambda = 1.15$, $\bar{v} = 0.2484$ m/s, $T_{Lam} = \text{Polynomfit}$ und $T_{Umg} = 313$ K).

6 Ergebnisse der Simulation

In diesem Kapitel werden verschiedene Ergebnisse vorgestellt. Zunächst wird ein Vergleich mit Messungen gezeigt, anschließend wird eine Parameterstudie durchgeführt. Das Kapitel enthält auch Überlegungen zur Optimierung des Brenners.

6.1 Vergleich mit Experimenten

In diesem Abschnitt werden die berechneten Emissionen mit Messungen verglichen. Es werden zweidimensionale Simulationen für verschiedene Eintrittsgeschwindigkeiten durchgeführt. Ein Vergleich mit eindimensionalen Simulationen wird ebenfalls gezeigt. Für die eindimensionalen Simulationen wird das Programm MIXFLAME [52] verwendet. Es kann im stationären Fall brennerstabilisierte vorgemischte flache Flammen darstellen. Eintrittsgeschwindigkeit, Umgebungstemperatur und Luftzahl der eindimensionalen Rechnungen werden identisch zu denen aus den zwei-dimensionalen Rechnungen gewählt.

Die CO-, CO₂- und NO-Emissionen werden von der Robert Bosch GmbH 18 mm oberhalb der langen Lamelle gemessen. Die NO-Messungen sind durch das Chemiluminiszenz-Verfahren [53, 54] gemessen worden. Die Ergebnisse werden in Molenbrüchen angegeben. Die CO- und CO₂-Emissionen sind mit nichtdispersiver Infrarotspektroskopie [55, 56] gemessen und in trockenen Molenbrüchen angegeben worden. Zwei verschiedene Belastungen werden untersucht: $B = 14.5$ kW und $B = 26.4$ kW. Mit konstanter Belastung fließt die Methan-mischung mit konstanter Energie in den Brenner, weshalb die Belastung anstelle der Eintrittsgeschwindigkeit als Parameter gewählt wird. Die Umrechnung der Belastung in die Eintrittsgeschwindigkeit ist durch die Berechnung des Volumenstroms im Normzustand V_{Norm} (Einheit m³/h) möglich:

$$V_{Norm} = \frac{B}{H_u} (1 + \lambda L_{min}). \quad (6.1)$$

Dabei ist $H_u = 9.971 \text{ kWh/m}^3$ der Heizwert für Methan, $L_{\min} = 9.52$ der Mindestluftbedarf und λ die Luftzahl. Die Umrechnung des so erhaltenen Volumenstroms im Normzustand in denjenigen im Betriebszustand V_b erfolgt über das ideale Gasgesetz:

$$\frac{V_b}{V_{\text{Norm}}} = \frac{T_{\text{Umgebung}}}{T_{\text{Norm}}}. \quad (6.2)$$

Die Eintrittsgeschwindigkeit $\vec{v} = (u, v)$ erhält man durch

$$u = \frac{V_b}{A}, \quad (6.3)$$

$$v = 0, \quad (6.4)$$

wobei A die Anströmfläche mit $A = 41472 \text{ mm}^2$ ist und u bzw. v die vertikale bzw. die horizontale Komponente der Eintrittsgeschwindigkeit \vec{v} ist. Die Belastungen $B = 14.5 \text{ kW}$ und $B = 26.4 \text{ kW}$ entsprechen jeweils den Eintrittsgeschwindigkeiten von $u = 0.1334 \text{ m/s}$ und $u = 0.2429 \text{ m/s}$. Die berechneten CO-, CO₂- und NO-Emissionen sowie die Temperatur im Abgas werden mit einer Luftzahl $\lambda = 1.15$, einer Umgebungstemperatur $T_{\text{Umgebung}} = 313 \text{ K}$ und einer Temperatur an den Lamellen als linearer Fit berechnet. Mit diesem linearen Fit kann man für die Simulation Dirichlet-Werte für die Temperatur vorgeben. Für $B = 12 \text{ kW}$ steigt die Temperatur an der kurzen Lamelle von 378 K auf 433 K und die Temperatur an der langen Lamelle von 400 K auf 513 K (in Tabelle 6.1 mit lin.1 bezeichnet). Für $B = 27 \text{ kW}$ steigt die Temperatur an der kurzen Lamelle von 368 K auf 413 K. Die Temperatur an der langen Lamelle steigt von 395 K auf 528 K (in Tabelle 6.1 mit lin.2 bezeichnet).

	Exp.	Exp.	Sim.	Sim.	Sim.	Sim.	Sim.
B (kW)	14.5	26.4	12.25	17.08	20.41	27.6	35.43
u (m/s)	0.1334	0.2429	0.1127	0.1572	0.1878	0.2540	0.326
λ	1.12	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
T_{Umgebung} (K)	313	313	313	313	313	313	313
T_{Lam}	lin.1	lin.2	lin.1	lin.1	lin.2	lin.2	lin.2

Tabelle 6.1: Parameter für Experiment und Simulation.

Die Abbildung 6.1 zeigt die berechneten CO- und CO₂-Emissionen 17 mm oberhalb der langen Lamelle und zwischen der langen und der kurzen Lamelle im Vergleich mit den Messungen. Zum Vergleich mit den Messungen werden die berechneten Emissionen von Massenbrüchen auf Molenbrüche oder trockene Molenbrüche nach der folgenden Formel umgerechnet:

$$x_i = \frac{\bar{M} w_i}{M_i} \quad x_i^{\text{trocken}} = \frac{x_i}{(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})}. \quad (6.5)$$

Die Abbildung 6.1 zeigt, dass die Messungen und die zweidimensional berechneten Emissionen in Übereinstimmung sind. Die eindimensionalen Simulationen überschätzen dagegen die CO-Emissionen besonders für höhere Eintrittsgeschwindigkeiten. Im Fall eines

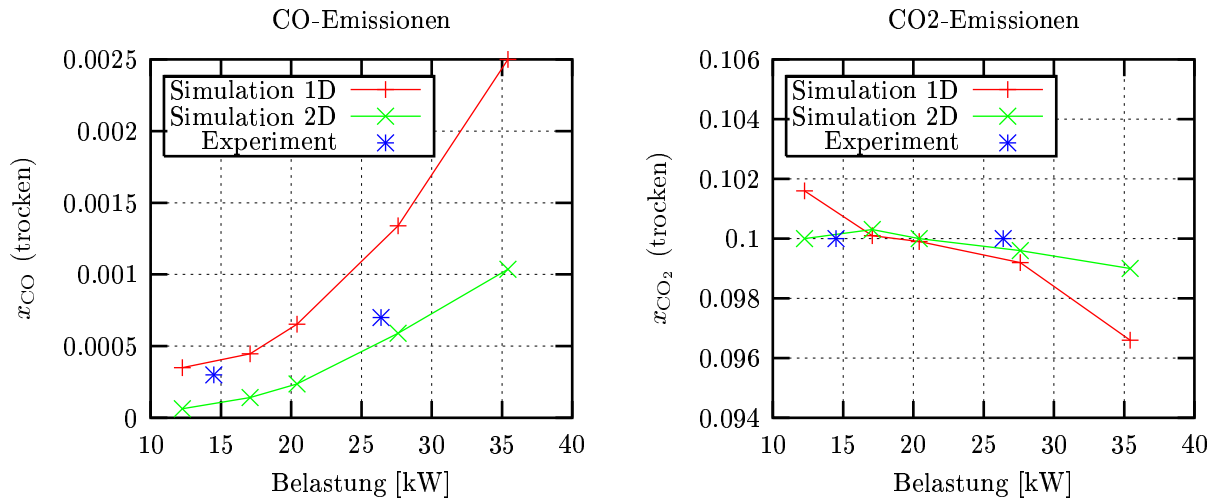


Abbildung 6.1: CO- (links) und CO₂-Emissionen (rechts) als Funktion der Belastung. Es sind eindimensionale und zweidimensionale Ergebnisse im Vergleich mit Messungen dargestellt. Simulationen: $\lambda = 1.15$, $T_{\text{Lam}} =$ linearer Fit und $T_{\text{Umg}} = 313$ K.

Lamellenbrenners sind folglich zweidimensionale Rechnungen notwendig, um die CO-Emissionen zu modellieren. Die CO-Emissionen steigen mit der Eintrittsgeschwindigkeit an. CO₂ ist ein Produkt des Verbrennungsprozesses, weshalb die CO₂-Emissionen unabhängig von der Eintrittsgeschwindigkeit sind. Die Änderungen der CO₂-Emissionen, die in der Abbildung 6.1 zu sehen sind, sind maximal für die eindimensionalen Rechnungen und betragen höchstens 5%. Für die CO₂-Emissionen würden eindimensionale Simulationen ausreichen (vgl. Skala der Grafik für CO₂-Emissionen in der Abbildung 6.1).

Die Abbildung 6.2 zeigt die NO-Emissionen in Molenbrüchen und die Abgastemperatur in Kelvin als Funktion der Belastung. Die berechneten totalen NO-Emissionen sind, wie im Abschnitt 3.2.1 erklärt, die Summe aus promptem NO aus der eindimensionalen Rechnung und dem thermischen NO aus der zweidimensionalen Rechnung. Die Messungen und die berechneten totalen NO-Emissionen sind in Übereinstimmung. Die NO-Emissionen steigen mit der Eintrittsgeschwindigkeit, da die Flamme des Brenners für höhere Eintrittsgeschwindigkeiten mit einer höheren Temperatur brennt. Position und Form der Flammenfront ändern sich mit der Eintrittsgeschwindigkeit. Dadurch ändert sich der Wärmetransport von der Flamme zu den Lamellen. Für höhere Eintrittsgeschwindigkeiten vermindert sich der Wärmetransport und die Flamme wird heißer. Die Temperatur wird mit Thermoelementen und Pyrometern 17 mm oberhalb der langen Lamelle gemessen. Die gemessenen Temperaturen sind deutlich niedriger (17% bis 10%) als die berechneten Temperaturen.

Da die berechneten NO-Emissionen in Übereinstimmung mit den NO-Messungen sind, liegt der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Temperaturen vermutlich an den Temperaturmessungen. Temperaturmessungen 17 mm oberhalb der Lamelle sind schwer zu realisieren. In der Abbildung 6.2 sind zwei Messungen der Temperatur für die Belastung $B = 26.4$ kW dargestellt. Die beiden gemessenen Werte unterscheiden sich um 90 K. Die Tendenzen der CO- und NO-Emissionen sowie diejenigen der Abgastempera-

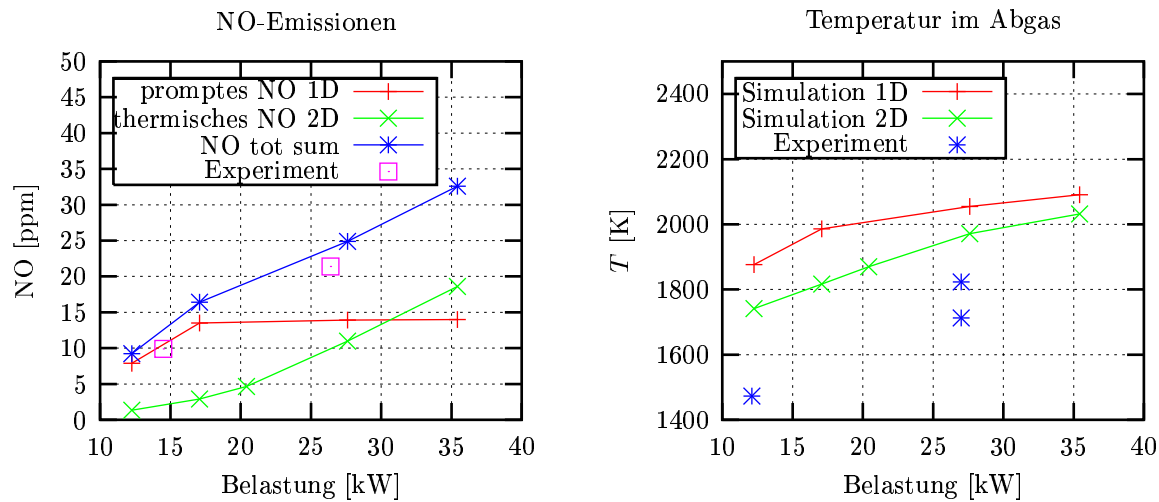


Abbildung 6.2: NO-Emissionen (links) und Temperatur in Kelvin (rechts) als Funktion der Belastung. Es sind eindimensionale und zweidimensionale Ergebnisse im Vergleich mit Messungen dargestellt. Simulationen: $\lambda = 1.15$, $T_{Lam} =$ linearer Fit und $T_{Umg} = 313$ K.

turen werden durch die Simulationen richtig reproduziert.

6.2 Parameterstudien

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Eintrittsgeschwindigkeit, der Luftzahl, der Temperatur an den Lamellen und der Umgebungstemperatur auf die Emissionen und auf die Form der Flammenfront untersucht.

6.2.1 Untersuchung des Einflusses der Eintrittsgeschwindigkeit

Der Einfluss der Eintrittsgeschwindigkeit auf die Emissionen ist schon im Abschnitt 6.1 untersucht worden. Die CO- und NO-Emissionen sowie die Temperatur im Abgas steigen, wenn die Eintrittsgeschwindigkeit steigt. Die CO₂-Emissionen sind von der Eintrittsgeschwindigkeit unabhängig. Die Spezies CH₂O wird für die Visualisierung der Flammenfront verwendet. Form und Position der Flammenfront ändern sich, wenn die Eintrittsgeschwindigkeit steigt. Um diese Änderungen festzustellen, werden zwei Rechnungen mit $\lambda = 1.15$, $T_{Umg} = 313$ K, einer Temperatur an der kurzen Lamelle, die von 368 K auf 413 K steigt, einer Temperatur an der langen Lamelle, die von 395 K auf 528 K steigt, und den beiden unterschiedlichen Geschwindigkeiten $u = 0.075$ m/s und $u = 0.45$ m/s durchgeführt. Die Flammenfront wird mit steigender Eintrittsgeschwindigkeit dünner und wellenförmig (siehe Abbildung 6.3). Die Konzentrationen der Radikale in der Flammenfront steigen, wenn die Eintrittsgeschwindigkeit steigt. Erhöht man die Eintrittsgeschwindigkeit auf $u = 0.652$ m/s hebt die Flamme von den Lamellen ab, so dass die Flamme erlöscht. Der minimale Wert der Eintrittsgeschwindigkeit, ab der die Flamme abhebt, wird nicht untersucht, da dieser Wert stark von der Temperatur an den Lamellen abhängt.

Die bisher vorgelegten Ergebnisse sind mit einer Temperatur an den Lamellen als Linearfit durchgeführt worden. Neue Messungen zeigen aber, dass der Temperaturverlauf

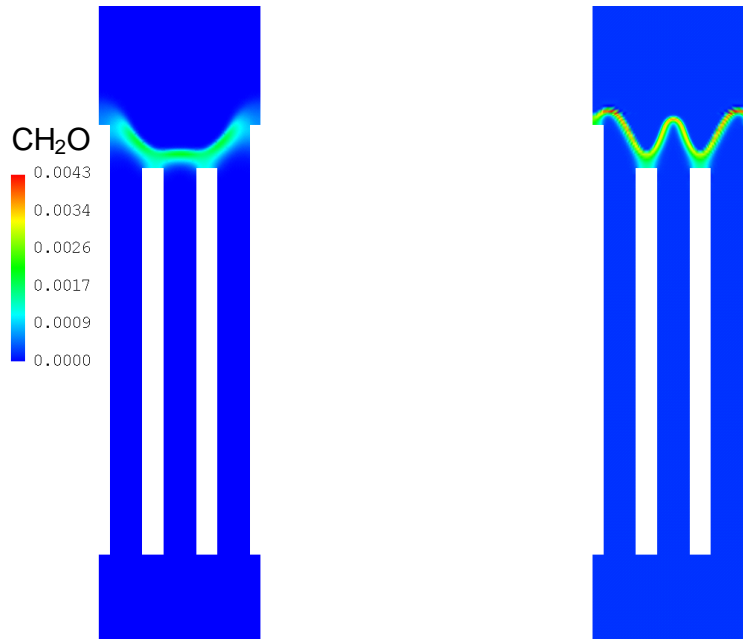


Abbildung 6.3: Darstellung der CH_2O -Verteilung in Massenbrüchen für $u = 0.075$ m/s (links) und $u = 0.45$ m/s (rechts). Parameter der Simulationen $\lambda = 1.15$, $T_{\text{Lam}} = \text{linearer Fit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313$ K. Die Farbskala gilt für beide Grafiken.

an den Lamellen im oberen Bereich der Lamellen stark nichtlinear ist. Dadurch ergeben sich im Bereich der oberen Lamellenkanten deutlich höhere Temperaturen als die bisher verwendeten. Der Einfluss dieser Änderung auf die Temperatur an den Lamellen wird im nächsten Abschnitt untersucht.

6.2.2 Untersuchung des Einflusses der Temperatur an den Lamellen

Um die starke Nichtlinearität, die im Bereich der oberen Lamellenkanten existiert, zu modellieren, wird die Temperatur (in $^{\circ}\text{C}$) an den Lamellen durch einen Polynomfit angenähert. Für den Fall $B = 27$ kW ergibt sich der Polynomfit zu:

$$T_{\text{lang}}(x) = 0.0505x^3 - 0.3635x^2 + 5.9189x + 68.301, \quad (6.6)$$

$$T_{\text{kurz}}(x) = 0.002x^4 - 0.0296x^3 + 0.0777x^2 + 1.4468x + 94.597. \quad (6.7)$$

Dabei stellen T_{lang} bzw. T_{kurz} die Temperaturen an der langen bzw. an der kurzen Lamelle und x die Koordinate in mm entlang der Lamellen dar. Damit steigt die Temperatur an der kurzen Lamelle von 368 K auf 456 K und die Temperatur an der langen Lamelle von 341 K bis 718 K (siehe Abbildung 6.4).

Diese Temperaturänderungen an den Lamellen haben keine Änderungen in den Emissionen zur Folge (siehe Abbildung 6.5). Die Temperatur an den Lamellen ist aber ein wichtiger Parameter für die Form der Flammenfront.

Zwei Rechnungen für $\lambda = 1.30$, $B = 27$ kW, $T_{\text{Umg}} = 313$ K mit verschiedenen linearen Temperaturverläufen an den Lamellen werden durchgeführt. Die erste mit dem Linearfit an den Lamellen, wodurch die Temperatur an der kurzen Lamelle von 368 K auf 413 K

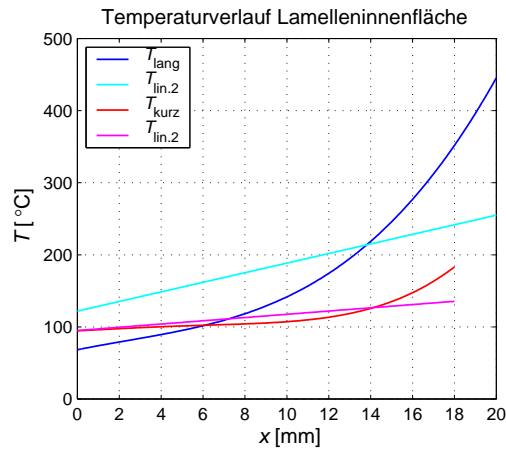


Abbildung 6.4: Polynomische Näherungen der Temperaturprofile für die langen und kurzen Lamellen im Vergleich zum Linearfit lin.2.

und an der langen Lamelle von 395 K auf 528 K steigt (lin.2). Die zweite mit einer am Ende der kurzen Lamelle künstlich erhöhten Temperatur von 413 K auf 528 K. Die Temperatur an den langen Lamellen wird nicht verändert.

Im ersten Fall trennt sich die Flammenfront von den kurzen Lamellen. Die lange Lamelle sichert die Stabilität der Flammenfront. Die Flamme kann nicht im Bereich gerade oberhalb der kurzen Lamelle brennen, da die Strömung nicht heiß genug ist. Wenn die Temperatur der kurzen Lamelle künstlich erhöht wird, trennt sich die Flammenfront nicht mehr von den kurzen Lamellen (siehe Abbildung 6.6). Die Temperatur an den Lamellen ist ein wichtiger Parameter für Form und Position der Flammenfront, d. h. für die Flammenstabilität.

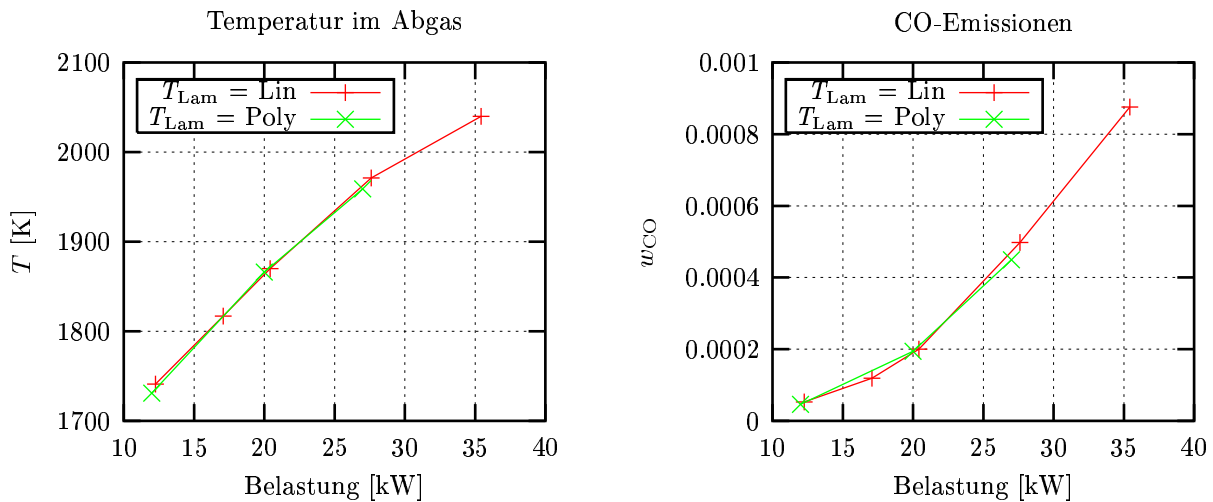


Abbildung 6.5: Abgastemperatur (links) und CO-Emissionen (rechts) als Funktion der Belastung für die Temperatur an den Lamellen als Linearfit und als Polynomfit ($\lambda = 1.15$ und $T_{\text{Umg}} = 313$ K).

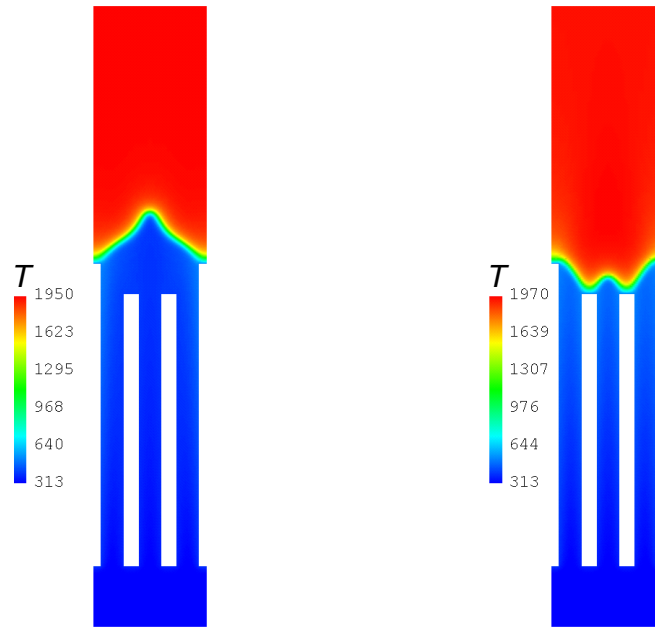


Abbildung 6.6: Temperaturverteilung in Kelvin für den Fall $\lambda = 1.30$, $T_{\text{Um}} = 313$ K und $B = 27$ kW mit dem im Text angesprochenen Linearfit lin.2 (links) und mit der künstlichen Erhöhung (rechts).

Die Position und die Form der Flammenfront sind auch von der Luftzahl abhängig. Im Gegensatz zu der Temperatur an den Lamellen, die einen sehr geringen Einfluss auf die Abgastemperatur und die Emissionen hat, ist die Luftzahl ein wichtiger Parameter bezüglich der Emissionen. Andererseits zeigt die Untersuchung der Luftzahl, dass die verschiedenen langen Lamellen zur Stabilität des Verbrennungsvorganges verhelfen. Der Einfluss dieses Parameters wird im nächsten Abschnitt untersucht.

6.2.3 Untersuchung des Einflusses der Luftzahl

Um den Einfluss der Luftzahl auf die Abgastemperatur und auf die Emissionen zu untersuchen, werden vier Rechnungen für verschiedene Luftzahlen ($\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.15$, $\lambda = 1.30$ und $\lambda = 1.60$) durchgeführt. Die Umgebungstemperatur, die Belastung und die Temperatur an den Lamellen werden konstant gehalten. Die Umgebungstemperatur beträgt 313 K und die Belastung 27 kW. Die Temperatur an den Lamellen wird durch die Gleichungen (6.6) und (6.7) gegeben. Die zweidimensionalen Ergebnisse für $\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.30$ und $\lambda = 1.60$ sind in der Abbildung 6.7 zu sehen. Die Abbildung 6.7 stellt den Einfluss der Luftzahl auf die Flammenfront dar. Für $\lambda = 1.60$ erhält man gerade noch eine stabilisierte Flamme: für $\lambda = 1.61$ hebt die Flamme von den Lamellen ab, so dass sich keine stationäre Verbrennung ergibt. Die benutzte Anfangslösung dieser Rechnung ist die stationäre Lösung des Falls $\lambda = 1.60$. Das in Abbildung 6.7 für $\lambda = 1.61$ gezeigte Ergebnis stellt die Momentaufnahme nach einer Zeit $\tau = 1.6 \times 10^{-1}$ s dar. Mit steigender Luftzahl trennt sich die Flammenfront zunächst von den kurzen Lamellen. Die Flamme wird dann ausschließlich durch die langen Lamellen am Brenner stabilisiert und besitzt

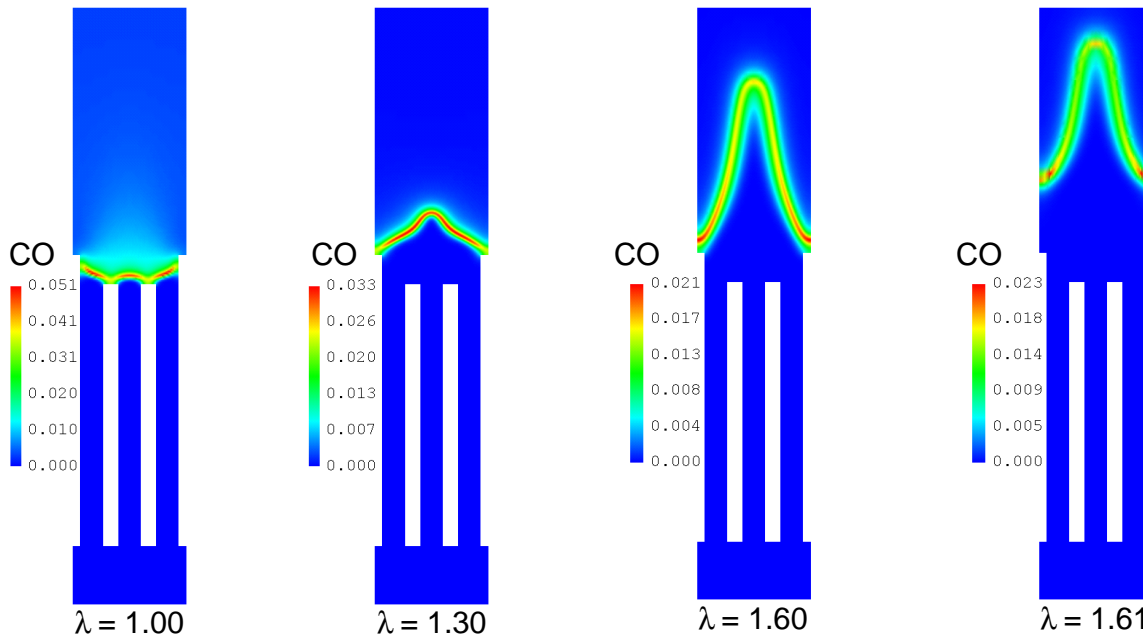


Abbildung 6.7: Darstellung der CO-Verteilung in Massenbrüchen für verschiedene Luftzahlen ($T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$, $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$ und $B = 27 \text{ kW}$).

dabei eine starke Krümmung. Bei magerer Verbrennung sichern die langen Lamellen des Brenners die Flammenstabilität.

Der Wert der Luftzahl, für den die Flamme abhebt, ist stark von der Temperatur an den Lamellen abhängig und ist auch für den entsprechenden Linearfit mit $B = 27 \text{ kW}$ (lin.2) (siehe Abschnitt 6.1) untersucht worden. Der mit dem Linearfit berechnete größtmögliche Wert von λ ist $\lambda = 1.43$. Ab einer Luftzahl von $\lambda = 1.44$ hebt die Flamme ab. Diese kritische Luftzahl ist damit ca. 10% niedriger als die entsprechende Luftzahl bei Verwendung des Polynomfits. Dies zeigt, wie stark der Einfluss der Temperatur an den Lamellen auf die Flammenstabilität ist.

Um die Ergebnisse quantitativ zu bewerten, werden im Folgenden aus den zweidimensionalen Rechnungen eindimensionale Ergebnisse entlang einer Schnittlinie dargestellt. In der Abbildung 6.8 sind für $\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.15$, $\lambda = 1.30$ und $\lambda = 1.60$ die Temperaturen und die NO-Emissionen als Funktion der y -Koordinate, die entlang der Kanalmitte zwischen kurzer und langer Lamelle verläuft, dargestellt. Die Abgastemperaturen steigen mit der Luftzahl bis $\lambda = 1.30$ an, danach vermindern sie sich (siehe auch Abbildung 6.9). Kurz vor ihrem Abheben vermindern sich ab einer gewissen Luftzahl die Temperaturen in der Flamme und im Abgas. Eine Rechnung für $\lambda = 1.40$ wird ebenfalls durchgeführt. Damit kann man feststellen, dass der Bereich, in dem sich die Temperatur vermindert, zwischen $\lambda = 1.30$ und $\lambda = 1.40$ liegt. Die Abbildung 6.8 zeigt auch, dass sich die Position der Flammenfront ändert, wenn die Luftzahl steigt. Die zweidimensionalen Darstellungen (siehe Abbildung 6.7) verdeutlichen die Änderung der Position der Flammenfront. Die thermischen NO-Emissionen zeigen das gleiche Verhalten wie die Abgastemperatur: Zunächst steigen die Emissionen mit der Luftzahl, dann vermindern sie sich. Ein ähnliches Verhalten zwischen dem thermischen NO und der Abgastemperatur ist zu erwarten,

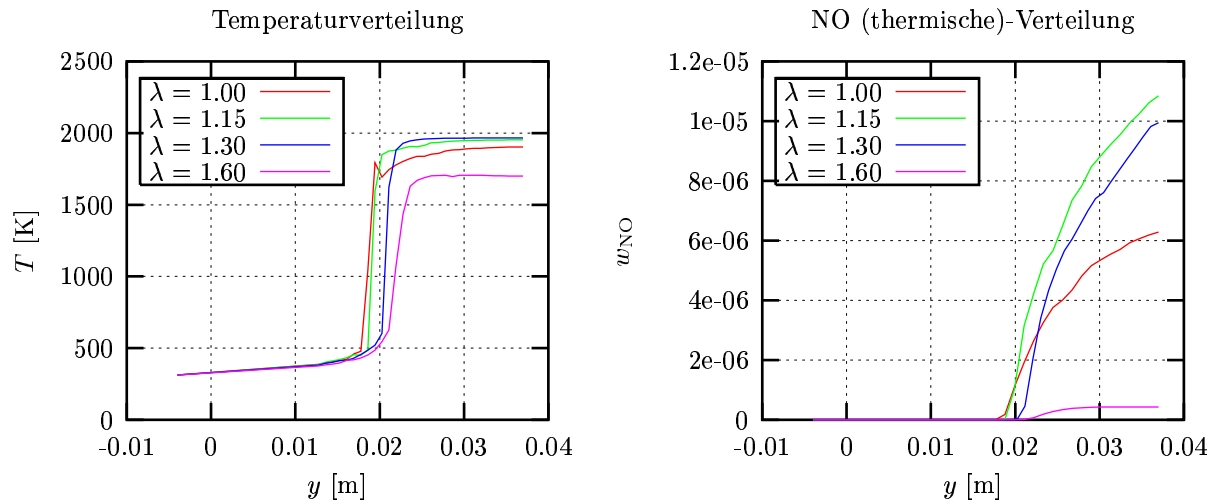


Abbildung 6.8: Temperatur und NO-Emissionen als Funktion der y -Koordinate für verschiedene Luftzahlen ($T_{Lam} = \text{Polynomfit}$, $T_{Umg} = 313 \text{ K}$ und $B = 27 \text{ kW}$).

weil das thermische NO exponentiell von der Temperatur abhängt. Überraschend ist, dass der Bereich, in dem das thermische NO mit steigender Luftzahl sich zu vermindern beginnt, früher auftritt als im Fall der Temperatur, bei dem er zwischen $\lambda = 1.15$ und $\lambda = 1.30$ zu beobachten ist (siehe Abbildung 6.9). Eine Erklärung für diesen Unterschied könnte sein, dass der Einfluss der Luftzahl für eine konstante Temperatur mit dem Einfluss der Temperatur konkurriert. Da eine Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der NO-Emissionen bedeutet, ist zu prüfen, ob eine Erhöhung der Luftzahl bei konstanter Temperatur eine Verminderung der NO-Emissionen zur Folge hat. In der Software GASCOIGNE wird das System voll gekoppelt gelöst, weshalb der Einfluss der Luftzahl bei konstanter Temperatur nicht untersucht werden kann. Diese Untersuchung wird mit dem Programm MIXFLAME durchgeführt. MIXFLAME enthält eine Option, die die Abgastemperatur vorgeben kann. Zwei eindimensionale Rechnungen für $B = 27 \text{ kW}$, $\lambda = 1.15$ und $\lambda = 1.30$ werden durchgeführt. Die berechnete Abgastemperatur für den Fall $\lambda = 1.15$ bzw. $\lambda = 1.30$ beträgt 2055 K bzw. 1919 K . Eine zusätzliche Rechnung, in der die Abgastemperatur für den Fall $\lambda = 1.15$ an den Wert 1919 K begrenzt wird, wird durchgeführt. Die thermischen NO-Emissionen betragen 5.6 ppm für $\lambda = 1.15$ und 3 ppm für $\lambda = 1.30$, was eine Verminderung der NO-Emissionen bei konstanter Temperatur und steigender Luftzahl bedeutet. Eine andere mögliche Erklärung könnte der Einfluss der Sauerstoffatome sein: Die Menge an Sauerstoffatomen in einem Reaktionssystem beeinflusst entscheidend die Bildung von thermischem NO. Mit der Annahme der Quasistationarität des Stickstoffatoms ergibt sich die NO-Bildung durch [7]:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_1[\text{O}][\text{N}_2], \quad (6.8)$$

wobei k_1 der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ ist. Die maximalen Werte der berechneten Sauerstoffatome (Massenbrüche) sind in der Tabelle 6.2.3 dargestellt. Für Luftzahlen größer als $\lambda = 1.15$ vermindert sich dieser maximale Wert. Die

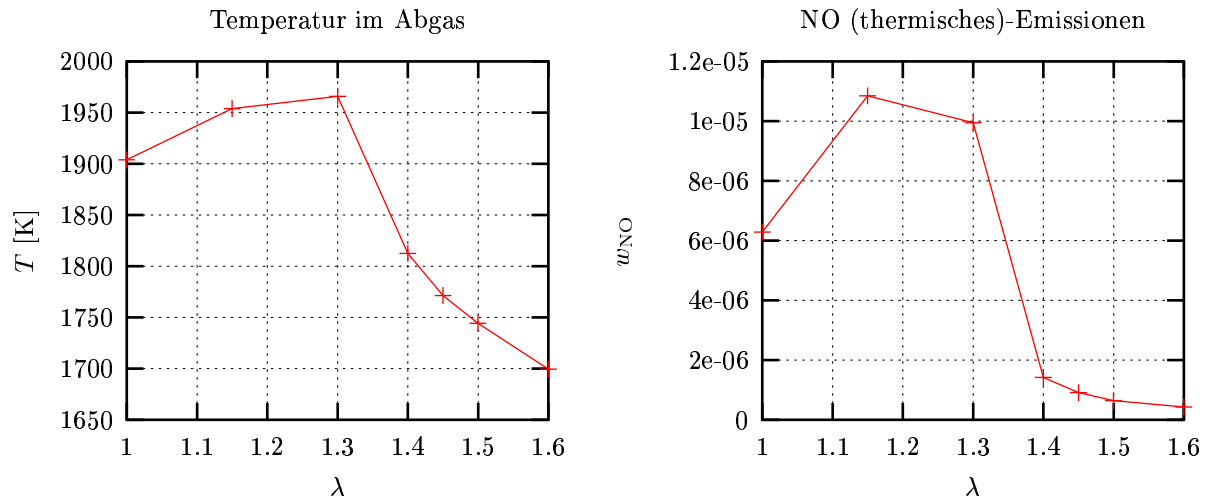


Abbildung 6.9: Temperatur und NO-Emissionen als Funktion der Luftzahl ($T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$, $T_{\text{Umg}} = 313$ K und $B = 27$ kW).

λ	1.00	1.15	1.30	1.40
$[\text{O}]_{\text{max}}$	$2,62 \times 10^{-3}$	$2,96 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{-3}$
$[\text{NO}]_{\text{therm}}$	$6,3 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-6}$

Tabelle 6.2.3: Maximale Werte der Sauerstoffatome (Massenbrüche).

Verminderung der Menge der Sauerstoffatome zwischen $\lambda = 1,15$ und $\lambda = 1,30$ könnte die Ursache der Verminderung der thermischen NO sein. Zwischen $\lambda = 1,15$ und $\lambda = 1,30$ konkurriert der Effekt der Sauerstoffatome ebenfalls mit dem Effekt der Temperatur.

In der Abbildung 6.10 ist zu sehen, dass sich die CO- und CO₂-Emissionen wie erwartet vermindern, wenn die Luftzahl steigt, d. h. wenn die Verbrennung magerer wird. In der Flammenfront vermindert sich der maximale Wert des CO-Radikals mit steigender Luftzahl. Die Darstellung der CO- und CO₂-Verteilung zeigt ebenfalls, dass die Flammenfront sich von den Lamellen entfernt, wenn die Luftzahl steigt. Die Frage, wie sich die Abgastemperatur und die Emissionen verhalten, wenn sich die Umgebungstemperatur ändert, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

6.2.4 Untersuchung des Einflusses der Umgebungstemperatur

Die Umgebungstemperatur ist die Temperatur unterhalb der Lamellen. Der gemessene Wert für die Umgebungstemperatur ist 313 K. Um den Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Abgastemperatur und auf die CO- und NO-Emissionen zu untersuchen, werden drei Rechnungen mit verschiedenen Umgebungstemperaturen durchgeführt. Die Luftzahl, die Belastung und die Temperatur an den Lamellen werden konstant gehalten. Die Luftzahl und die Belastung betragen jeweils $\lambda = 1,15$ und $B = 27$ kW. Die Temperatur an den Lamellen wird durch die Gleichungen (6.6) und (6.7) gegeben. Die Umgebungstemperatur wird um 15 K nach oben und nach unten variiert. Sie beträgt da-

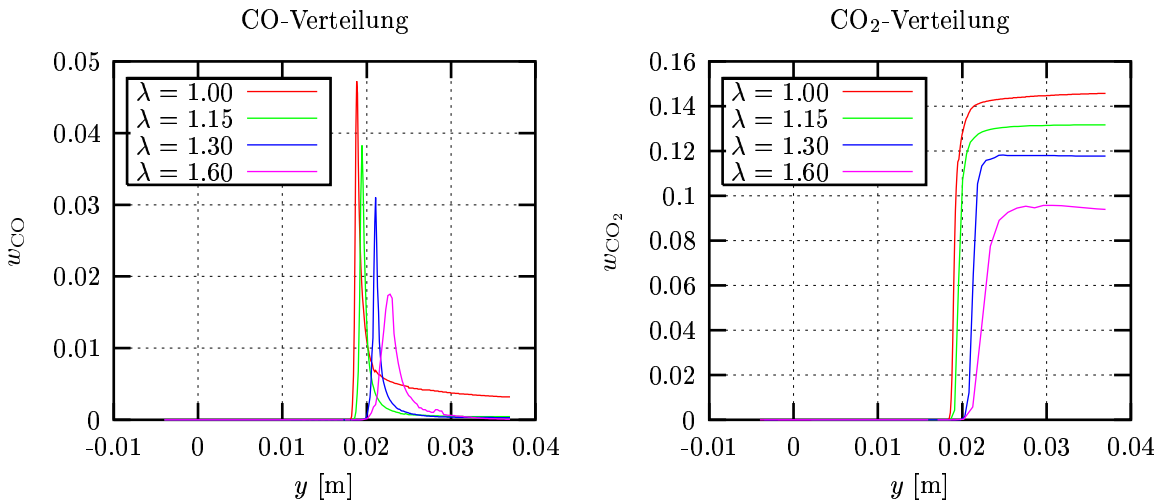


Abbildung 6.10: CO- und CO₂-Emissionen als Funktion der y -Koordinate für verschiedene Luftzahlen ($T_{Lam} = \text{Polynomfit}$, $T_{Umg} = 313$ K und $B = 27$ kW).

mit $T_{Umg} = 298$ K, 313 K oder 328 K. Die Eintrittsgeschwindigkeit wird entsprechend den Gleichungen (6.1) bis (6.4) angepasst. Aus diesen zweidimensionalen Rechnungen werden eindimensionale Ergebnisse entlang der Kanalmitte zwischen zwei kurzen Lamellen in den Abbildungen 6.11 und 6.12 dargestellt. In diesen Abbildungen ist die y -Koordinate die Koordinate entlang der Kanalmitte zwischen zwei kurzen Lamellen. Wählt man als untersuchte Linie die, die sich zwischen der kurzen und der langen Lamellen befindet, erhält man das gleiche Verhalten. In den Abbildungen 6.11 und 6.12 überdecken die blauen Kurven die roten Kurven.

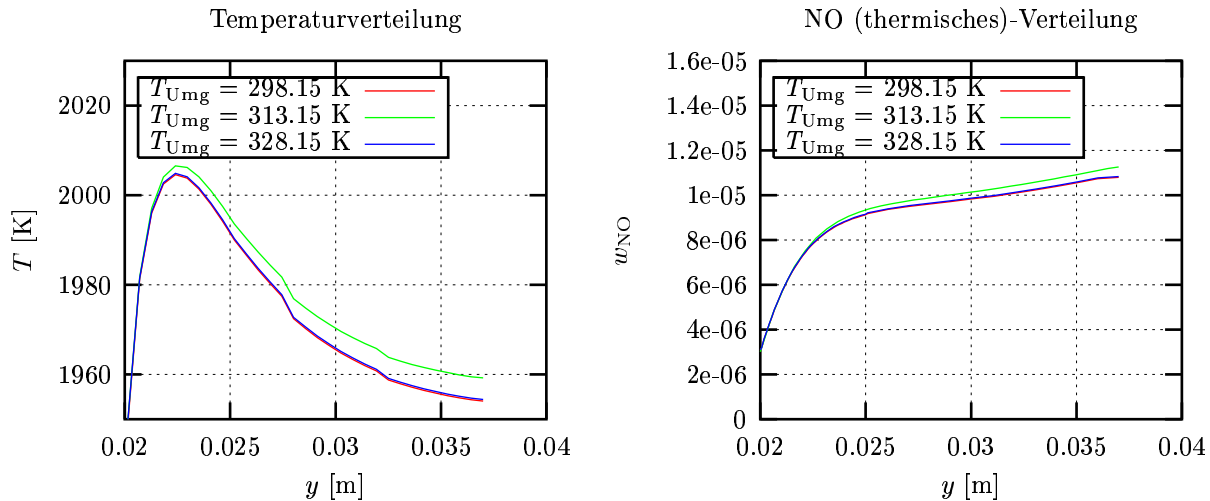


Abbildung 6.11: Abgastemperatur (links) und NO-Emissionen (rechts) als Funktion der y -Koordinate für drei verschiedene Umgebungstemperaturen $T_{Umg} = 298$ K, $T_{Umg} = 313$ K und $T_{Umg} = 328$ K ($\lambda = 1.15$, $T_{Lam} = \text{Polynomfit}$, und $B = 27$ kW).

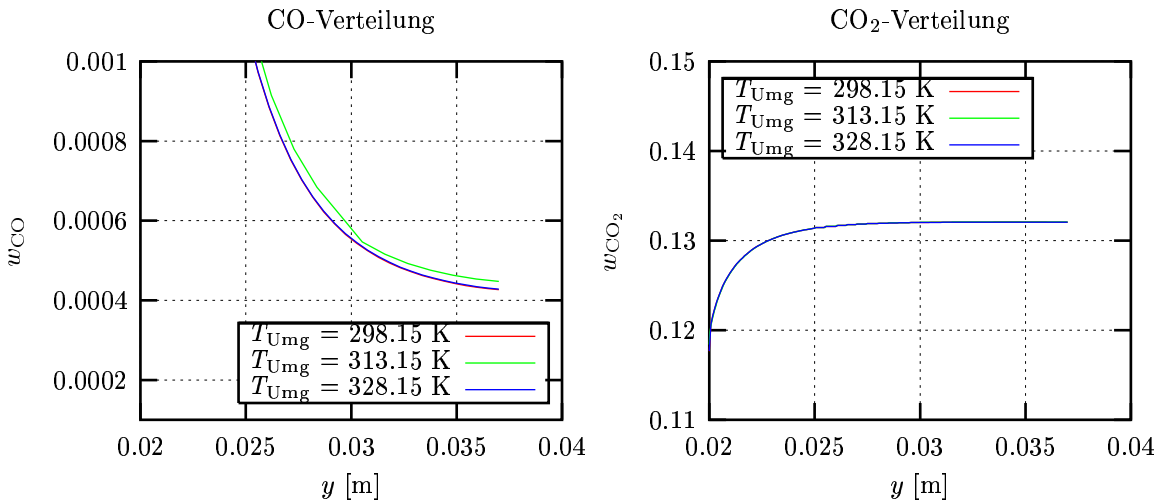


Abbildung 6.12: CO- (links) und CO₂-Emissionen (rechts) als Funktion der y -Koordinate für drei verschiedene Umgebungstemperaturen $T_{\text{Umg}} = 298 \text{ K}$, $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$ und $T_{\text{Umg}} = 328 \text{ K}$ ($\lambda = 1.15$, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $B = 27 \text{ kW}$).

Die Abgastemperatur, die NO-Emissionen und die CO-Emissionen verhalten sich ähnlich; sie zeigen bei einer bestimmten Umgebungstemperatur ein Maximum. Bei einer Umgebungstemperatur $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$ ergeben sich die höchsten Emissionen. In dem untersuchten Bereich hat die Umgebungstemperatur keinen Einfluss auf die CO₂-Emissionen. Der Einfluss der Umgebungstemperatur ist aber von der Temperatur an den Lamellen abhängig. Ähnliche Rechnungen mit dem Linearfit an den Lamellen anstatt des Polynomfits, gegeben durch die Gleichungen (6.6) und (6.7), zeigen, dass sich die Abgastemperatur sowie die NO- und CO-Emissionen vermindern, wenn die Umgebungstemperatur steigt. In allen untersuchten Fällen ist der Einfluss der Umgebungstemperatur sehr gering.

6.3 Optimierung

In diesem Abschnitt wird eine neue Geometrie untersucht. Diese Geometrie wird im Folgenden als Geometrie 2 bezeichnet. Für die Geometrie 2 wird zunächst ein Vergleich mit Messungen gezeigt. Anschließend werden die Abgastemperatur und die Emissionen der Geometrie 2 mit denen der Geometrie 1 verglichen und eine Parameterstudie für die Geometrie 2 bezüglich der Luftzahl und der Umgebungstemperatur durchgeführt. Schließlich wird die Geometrie 2 optimiert.

6.3.1 Beschreibung der Geometrie 2

Die Geometrie 2 enthält nur eine Art von Lamelle. Die Länge der Lamellen beträgt 19 mm. Die Geometrie 2 besteht aus dünneren Lamellen und kleineren Abständen zwischen den Lamellen im Vergleich zur Geometrie 1. Sie ist deswegen einfacher und günstiger herzustellen. Lamellenabstand und Lamellendicke betragen jeweils 1.4 mm und 0.6 mm. Die Anströmfläche, die für die Berechnung der Belastung notwendig ist, beträgt 43113.6 mm².

6.3.2 Vergleich mit Experimenten

Als weitere Validierung des Programmpakets GASCOIGNE werden die Emissionen der Geometrie 2 mit Messungen verglichen. Eine Rechnung bezüglich der Geometrie 2 für $\lambda = 1.24$ und der maximalen Belastung $B = 27$ kW wird durchgeführt. Die Umgebungstemperatur beträgt 313 K. Mit Hilfe von Thermografie wird festgestellt, dass die Temperaturen an den Lamellen der Geometrie 2 nur geringfügig geringer sind als an den hohen Lamellen der Geometrie 1. Der Unterschied ist aber so klein, dass man näherungsweise vom identischen Temperaturprofil ausgehen kann, das in der Geometrie 1 verwendet wird. Deshalb wird die Temperatur an den Lamellen durch die Gleichung (6.7) vorgegeben. Die Ergebnisse der Messungen und der Simulation sind in der Tabelle 6.3.2 dargestellt. Die Luftzahl ist von der Robert Bosch GmbH im Brenner gemessen worden und beträgt 1.24. Die Messungen der CO₂-Emissionen sind in trockenen Molenbrüchen angegeben. Die Umrechnung von trockenen Molenbrüchen in Molenbrüche wird mit Hilfe der Gleichung (6.5) durchgeführt. Der Wassergehalt wird mit dem Programm EQUILIB [57] berechnet und beträgt 15.47 %. Dieses Programm gibt die Gleichgewichtszusammensetzung einer Mischung an. Die CO₂-Emissionen sind am Wärmeübertrager gemessen worden, d. h. 120 mm oberhalb der Lamellen. Die Schadstoff-Messwerte, CO und NO, werden luftfrei (oder unverdünnt) angegeben. Sie sind bei überstöchiometrischer Verbrennung auf stöchiometrische Verbrennung bezogen, d. h. der Luftanteil wird rechnerisch eliminiert durch die Formel

$$x_{i,\text{Simulation}} = x_{i,\text{Messergebnis}} \cdot \frac{\text{CO}_{2,\text{Messergebnis}}}{\text{CO}_{2,\text{max}}} . \quad (6.9)$$

Dabei ist $\text{CO}_{2,\text{Messergebnis}} = 4.66$ der Wert bei der Messung im Abgasrohr und $\text{CO}_{2,\text{max}} = 11.73$ % bei Methan und $\lambda = 1$ [58].

Die berechneten NO-Emissionen sind die Summe aus promptem NO aus der eindimensionalen Rechnung (13.2 ppm) und aus dem thermischen NO aus der zweidimensionalen Rechnung (15.3 ppm). Im Gegensatz zu der Geometrie 1 ist der Anteil des thermischen NO größer als derjenige des prompten NO. Die CO- und NO-Emissionen sind im Abgasrohr, d. h. 1 m oberhalb der Lamelle, gemessen worden. Die Ergebnisse der Tabelle 6.3.2 zeigen eine gute Übereinstimmung für die CO₂-Emissionen. Die Abweichung der CO₂-Emissionen beträgt ca. 0.25 %. Die berechneten NO-Emissionen sind ca. 24 % größer als die gemessenen. Die berechneten CO-Emissionen sind 16-mal größer. Diese Unterschiede liegen wahrscheinlich an der Tatsache, dass der Abstand zwischen der Messstelle und den Lamellen ca. 60-mal größer ist als die 17 mm, die in den Rechnungen betrachtet werden.

	Messungen [58]	Messungen	Simulation
CO ₂	0.0921 (trockene Molenbrüche)	0.0778	0.0776
CO × 10 ⁻⁶	71.0 (unverdünnt)	28	460
NO × 10 ⁻⁶	58.6 (unverdünnt)	23	13.2+15.3=28.5

Tabelle 6.3.2: Vergleich Messungen-Simulationen (Molenbrüche).

6.3.3 Vergleich der Emissionen der Geometrie 1 und der Geometrie 2

Es werden Rechnungen mit der Geometrie 2 für drei verschiedene Belastungen $B = 12$ kW, $B = 20$ kW und $B = 27$ kW durchgeführt. Sie entsprechen Eintrittsgeschwindigkeiten von $u = 0.1062$ m/s, $u = 0.1770$ m/s und $u = 0.239$ m/s. Die Umgebungstemperatur, die Luftzahl und die Temperatur an den Lamellen werden konstant gehalten. Die Luftzahl beträgt $\lambda = 1.15$. Die Temperatur an den Lamellen wird durch die Gleichung (6.7) gegeben.

Die Ergebnisse entlang der Kanalmitte zwischen zwei kurzen Lamellen sind in den Abbildung 6.13 und 6.14 zu sehen.

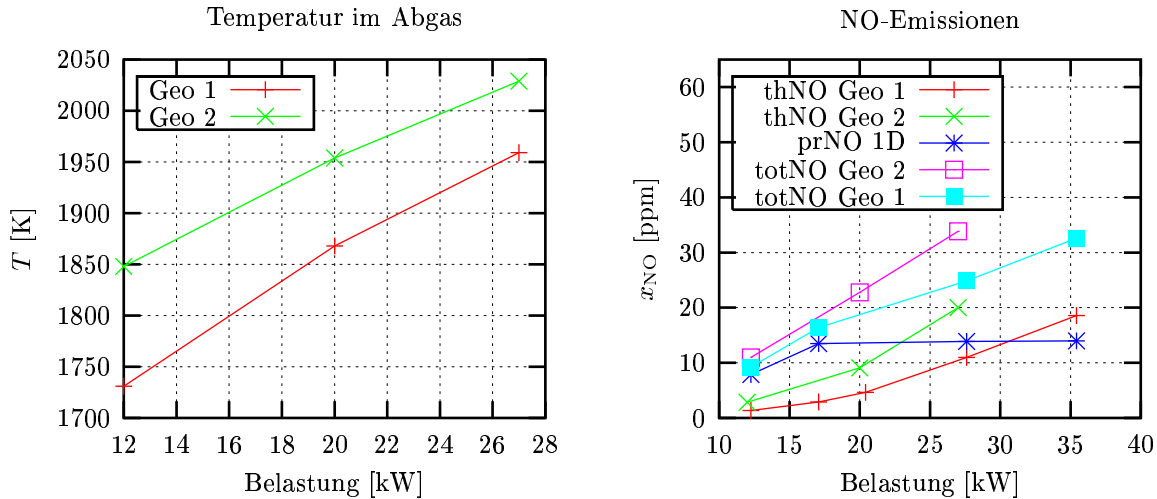


Abbildung 6.13: Abgastemperatur (links) und NO-Emissionen (rechts) als Funktion der Belastung. Vergleich zwischen Geometrie 2 und Geometrie 1 ($\lambda = 1.15$, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313$ K).

	Geo.2	Geo.2	Geo.2	Geo.1	Geo.1	Geo.1
B (kW)	12	20	27	12	20	27
u (m/s)	0.1062	0.1770	0.2390	0.1104	0.184	0.2484
λ	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
$T_{\text{Umg}}(K)$	313	313	313	313	313	313
T_{Lam}	poly	poly	poly	poly	poly	poly

Tabelle 6.3.3: Parametereinstellung.

In der Abbildung 6.13 sind die Abgastemperatur und die NO-Emissionen als Funktion der Belastung dargestellt. Die Abgastemperatur der Geometrie 2 ist für alle untersuchten Belastungen höher als die der Geometrie 1. Bei der minimalen Belastung $B = 12$ kW ist die Abgastemperatur der Geometrie 2 ca. 7% höher als diejenige der Geometrie 1. Bei der maximalen Belastung $B = 27$ kW ist sie ca. 4% höher. Deshalb ergibt die Verbrennung innerhalb der Geometrie 2 mehr thermische NO-Emissionen als die innerhalb

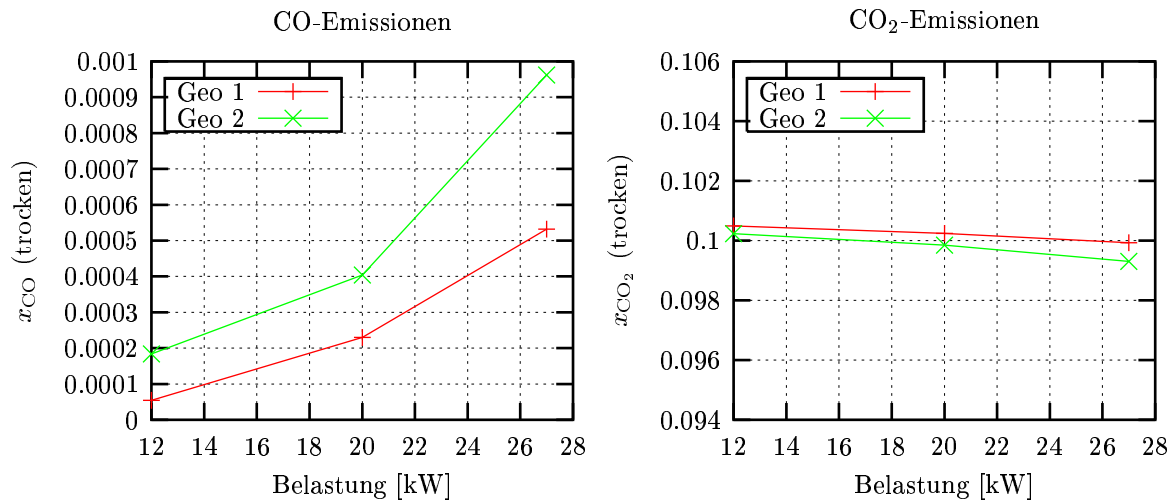


Abbildung 6.14: CO- (links) und CO₂-Emissionen (rechts) als Funktion der Belastung. Vergleich zwischen Geometrie 2 und Geometrie 1 ($\lambda = 1.15$, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $T_{\text{Um}} = 313 \text{ K}$).

der Geometrie 1. Die totale NO-Emission aus promptem NO aus der eindimensionalen Rechnung und aus dem thermischen NO aus der zweidimensionalen Rechnung sind daher ebenfalls innerhalb der Geometrie 2 höher als innerhalb der Geometrie 1. Für die minimale Belastung ist die totale NO-Emission der Geometrie 2 ca. 20% höher als diejenige der Geometrie 1. Für die maximale Belastung ist sie ca. 36% höher. Die Abgastemperatur und die NO-Emission der Geometrie 2 verhalten sich wie die der Geometrie 1: Sie steigen mit zunehmender Belastung.

In der Abbildung 6.14 sind die CO- und CO₂-Emissionen als Funktion der Belastung dargestellt. Die CO-Emissionen der Geometrie 2 verhalten sich wie die der Geometrie 1, d. h. sie steigen mit zunehmender Belastung. Sie sind jedoch ungefähr dreimal höher bei der minimalen Belastung $B = 12 \text{ kW}$ und zweimal höher bei der maximalen Belastung $B = 27 \text{ kW}$. Außerdem ist in der Abbildung 6.14 zu sehen, dass die CO₂-Emissionen von der Geometrie und, wie schon vorher gesagt, von der Belastung unabhängig sind.

6.3.4 Parameterstudien der Geometrie 2

Einfluss der Luftzahl: Um den Einfluss der Luftzahl auf die Abgastemperatur und auf die Emissionen zu untersuchen, werden vier Rechnungen für $\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.15$, $\lambda = 1.30$ und $\lambda = 1.40$ durchgeführt. Die Umgebungstemperatur, die Belastung und die Temperatur an den Lamellen werden konstant gehalten. Die Umgebungstemperatur und die Belastung betragen jeweils 313 K und 27 kW. Die Temperatur an den Lamellen wird durch die Gleichung (6.7) gegeben. Die zweidimensionalen Ergebnisse für $\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.15$, $\lambda = 1.30$ und $\lambda = 1.40$ sind in der Abbildung 6.15 zu sehen. Die Abbildung 6.15 stellt den Einfluss der Luftzahl auf die Flammenfront dar. Für $\lambda = 1.40$ erhält man gerade noch eine stabilisierte Flamme. Die Flammenfront ist etwas von den Lamellen getrennt. Für $\lambda = 1.41$ hebt die Flamme von den Lamellen ab und es ergibt sich keine stationäre Verbrennung. Wenn die Luftzahl steigt, wird die Flammenfront dünner und

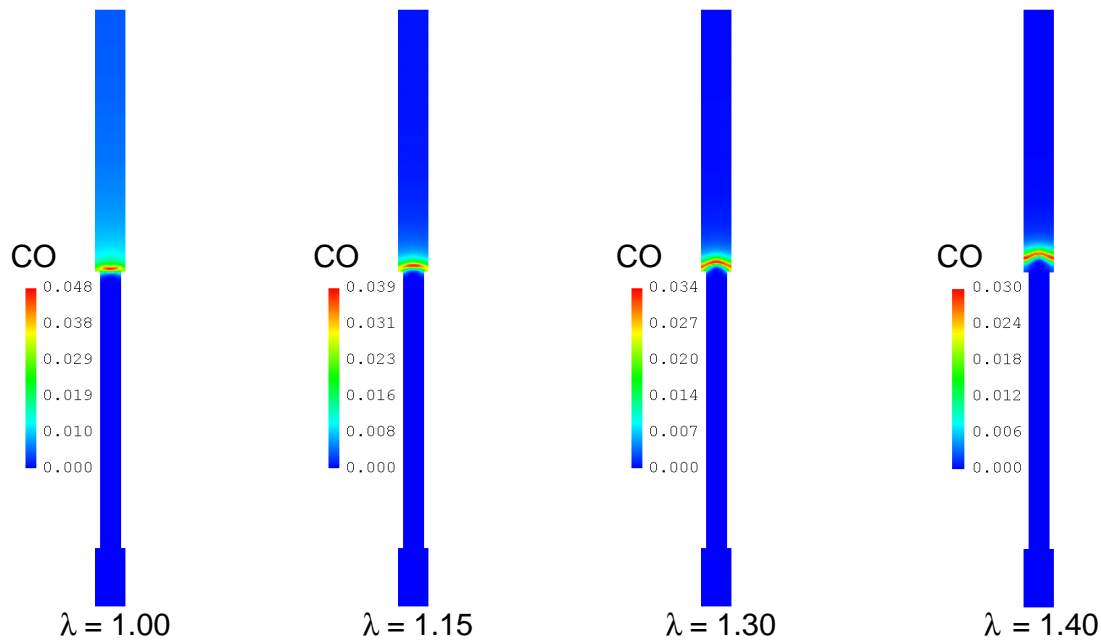


Abbildung 6.15: Darstellung der CO Verteilung in Massenbrüchen für verschiedene Luftzahlen ($B = 27 \text{ kW}$, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$); Geometrie 2.

leicht gekrümmt. Die Krümmung der Flammenfront der Geometrie 2 ist viel geringer als diejenige der Geometrie 1. Die Flamme hebt in der Geometrie 2 bei deutlich kleinerer Luftzahl ab als in der Geometrie 1. Die langen und kurzen Lamellen der Geometrie 1 sind wichtig für die Flammenstabilität bei mageren Verbrennungsbedingungen. Mit Hilfe dieser vier Rechnungen wird der Einfluss der Luftzahl auf die Abgastemperatur und auf die Emissionen untersucht.

In den Abbildungen 6.16 und 6.17 kann man die Abgastemperatur und die NO-, CO-, und CO₂-Emissionen als Funktion der y -Koordinate erkennen. Die y -Koordinate ist die Koordinate entlang der Kanalmitte zwischen zwei Lamellen für die Geometrie 2 und zwischen zwei kurzen Lamellen für die Geometrie 1. Die breiten Linien stellen die Ergebnisse für die Geometrie 2 dar, die dünnen Linien diejenigen für die Geometrie 1. Die Abgastemperaturen der Geometrie 2 verhalten sich wie diejenigen der Geometrie 1: Zunächst steigen sie mit der Luftzahl und vermindern sich ab einem bestimmten Wert der Luftzahl (siehe Abbildung 6.16). In dieser Abbildung ist zu sehen, dass die Temperatur im Abgas innerhalb der Geometrie 2 für alle untersuchten Luftzahlen höher ist als die Abgastemperatur innerhalb der Geometrie 1. Für $\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.15$ und $\lambda = 1.30$ beträgt die Erhöhung der Abgastemperatur jeweils 5.6%, 3.6% und 1.3%. In diesem Luftzahlbereich vermindert sich der Unterschied zwischen der Abgastemperatur bei Geometrie 1 und Geometrie 2 mit steigender Luftzahl. Für $\lambda = 1.40$ (nicht zu sehen in der Abbildung 6.16) ist dieser Unterschied größer und beträgt 7.2%, weil sich die Abgastemperatur der Geometrie 1 nach dem Durchschreiten des Maximums schneller als diejenige der Geometrie 2 vermindert.

Da die Flamme in der Geometrie 2 früher abhebt als in der Geometrie 1, tritt das Temperaturmaximum in der Geometrie 2 früher auf, d. h. für eine Luftzahl zwischen $\lambda = 1.15$

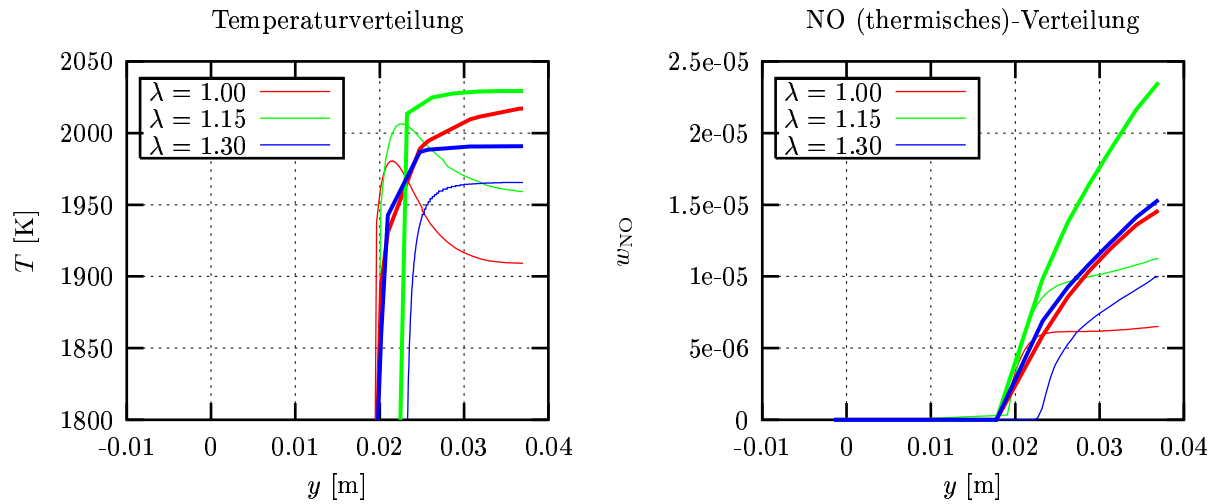


Abbildung 6.16: Abgastemperatur (links) und NO-Emissionen (rechts) als Funktion der y -Koordinate. Vergleich der Geometrie 2 (breite Linien) und Geometrie 1 (dünne Linien) bezüglich der Luftzahl ($B = 27 \text{ kW}$, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$).

und $\lambda = 1.30$. Die NO-Emissionen, die mit der Abgastemperatur verbunden sind, sind ebenfalls höher innerhalb der Geometrie 2 als innerhalb der Geometrie 1. Für $\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.15$ und $\lambda = 1.30$ sind die NO-Emissionen der Geometrie 2 jeweils um den Faktor 2.3, 2.1 und 1.5 größer als in der Geometrie 1. Die NO-Emissionen zeigen das gleiche Verhalten wie die Abgastemperatur: Zunächst steigen sie mit der Luftzahl und vermindern sich ab einem bestimmten Wert der Luftzahl. Das in Abschnitt 6.2.3 beschriebene Verhalten der NO-Emissionen bezüglich der Temperatur ist bei der Geometrie 2 nicht mehr zu beobachten. In der Tat steigen die NO-Emissionen, wenn die Temperatur steigt und umgekehrt. In der Tabelle 6.3.4 sind die maximalen Werte der Sauerstoffatome für die verschiedenen Luftzahlen dargestellt.

λ	1.00	1.15	1.30
$[\text{O}]_{\text{max}}$	1.45×10^{-3}	1.69×10^{-3}	1.64×10^{-3}
$T \text{ [K]}$	2017	2029	1991

Tabelle 6.3.4: Maximalwerte der Sauerstoffatome (Massenbrüche).

Der Einfluss der Sauerstoffatome kann nicht konkurrieren mit dem Einfluss der Temperatur, da die Temperatur und der Maximalwert der Sauerstoffatome das gleiche Verhalten zeigen.

In der Abbildung 6.17 sind die CO- und die CO₂-Emissionen als Funktion der y -Koordinate dargestellt. Die Verminderung der CO- und CO₂-Emissionen bei steigender Luftzahl ist geometrieunabhängig und wird verursacht durch die magere Verbrennung. Die CO-Emissionen der Geometrie 2 sind für alle untersuchten Luftzahlen höher als diejenigen der Geometrie 1. Der absolute Unterschied vermindert sich, wenn die Luftzahl steigt. Für $\lambda = 1.00$ beträgt die Erhöhung der CO-Emissionen mit der Geometrie 2 37%,

für $\lambda = 1.15$ und $\lambda = 1.30$ betragen sie jeweils 81% und 22%. Die CO_2 -Emission ist von der Geometrie unabhängig.

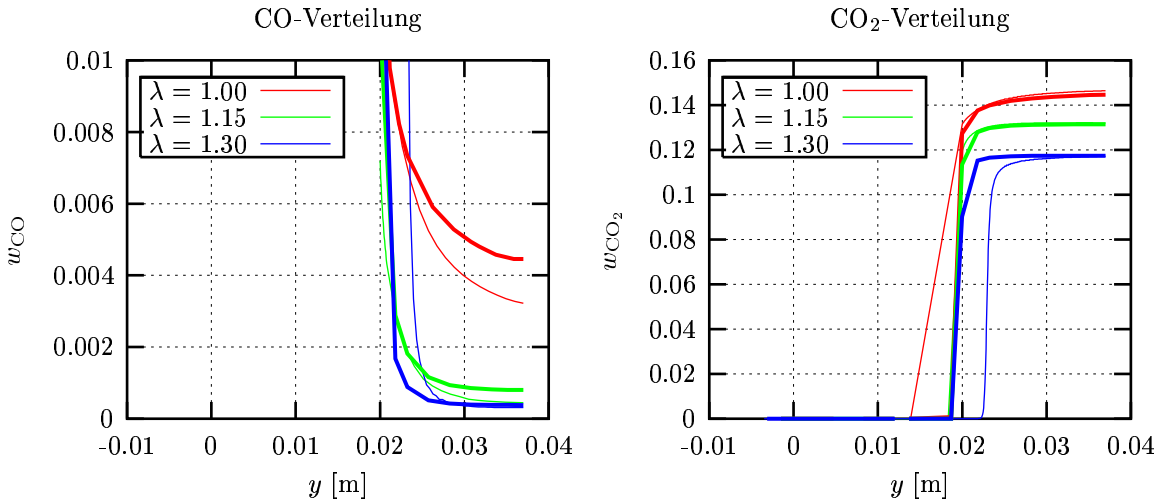


Abbildung 6.17: CO - (links) und CO_2 -Emissionen (rechts) als Funktion der y -Koordinate. Vergleich der Geometrie 2 (breite Linien) und Geometrie 1 (dünne Linien) bezüglich der Luftzahl ($B = 27 \text{ kW}$, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$).

Einfluss der Umgebungstemperatur: Der Einfluss der Umgebungstemperatur wird mit zwei zusätzlichen Rechnungen für die Geometrie 2 analysiert. In diesen Rechnungen werden die Luftzahl, die Belastung und die Temperatur an den Lamellen konstant gehalten. Die Luftzahl und die Belastung betragen jeweils $\lambda = 1.15$ und $B = 27 \text{ kW}$. Die Temperatur an den Lamellen wird durch die Gleichung (6.7) gegeben. Die Umgebungstemperatur wird um 15 K nach oben und unten variiert. Sie beträgt damit $T_{\text{Umg}} = 298 \text{ K}$, $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$ oder $T_{\text{Umg}} = 328 \text{ K}$.

Die eindimensionalen Darstellungen der Ergebnisse entlang der Kanalmitte zwischen zwei kurzen Lamellen sind in den Abbildungen 6.18 und 6.19 zu sehen. Die breiten Linien stellen die Ergebnisse für die Geometrie 2 dar. In der Darstellung von Temperatur, NO - und CO -Emissionen der Geometrie 2 überdeckt die grüne Kurve die rote. Für die Darstellungen der Geometrie 1 überdeckt die blaue Kurve die rote. Die Ergebnisse für die Geometrie 1 (dünne Linien) sind schon im Abschnitt 6.2.4 diskutiert worden. Die Umgebungstemperatur hat wie in dem Fall der Geometrie 1 nur einen geringen Einfluss auf die Abgastemperatur und auf die Emissionen.

Dieser geringe Effekt ist aber für die Abgastemperatur und für die NO - und CO -Emissionen bei den beiden Geometrien unterschiedlich: Im Fall der Geometrie 2 bleiben mit steigender Umgebungstemperatur die Abgastemperatur, die CO - und die NO -Emissionen zunächst konstant und vermindern sich anschließend ab einer bestimmten Umgebungstemperatur. Die CO_2 -Emissionen sind ebenfalls für die Geometrie 2 nicht von der Umgebungstemperatur abhängig. Alle Kurve überdecken sich. In der Abbildung 6.18 kann man aus der Darstellung der Temperatur den Einfluss der langen Lamellen sehen. Die Abgastemperatur der Geometrie 2 ist ungefähr 70 K höher als diejenige bei der Geometrie 2, bei der sich die Flamme auf den langen Lamellen abkühlt. Die langen Lamellen der

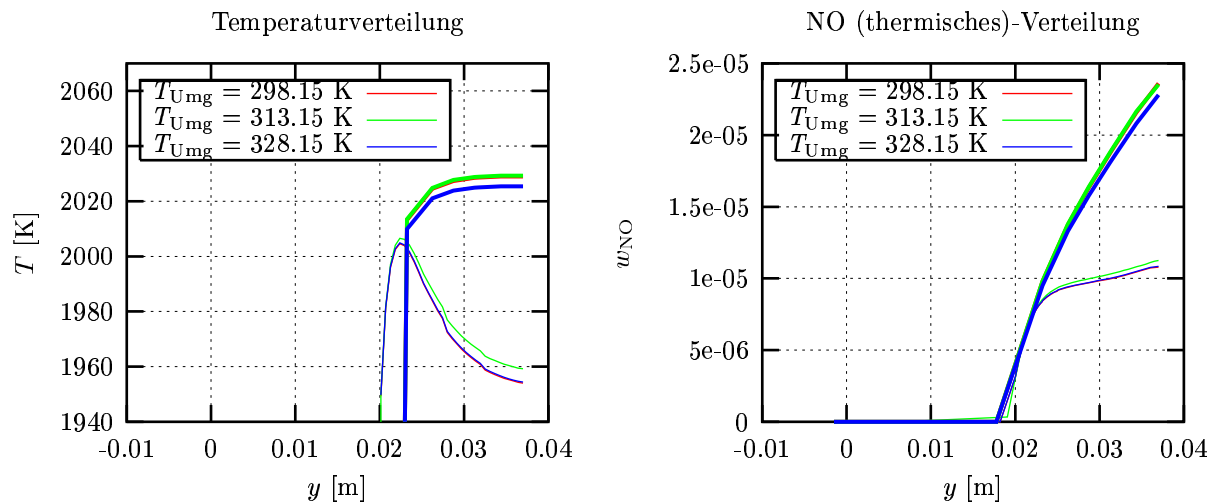


Abbildung 6.18: Abgastemperatur (links) und NO-Emissionen (rechts) als Funktion der y -Koordinate. Vergleich der Geometrie 2 (breite Linien, die grüne Kurve überdeckt die rote) und Geometrie 1 (dünne Linien, die blaue Kurve überdeckt die rote) bezüglich der Umgebungstemperatur ($\lambda = 1.15$, $B = 27$ kW und $T_{Lam} = \text{Polynomfit}$).

Geometrie 1 verursachen eine Verminderung in der Abgastemperatur und haben deshalb einen positiven Effekt auf die Schadstoff-Emissionen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Umgebungstemperatur einen kleinen aber komplexen Einfluss auf die Flamme hat. Dieser Einfluss ist von der Geometrie und der Temperatur an den Lamellen (siehe Abschnitt 6.2.4) abhängig.

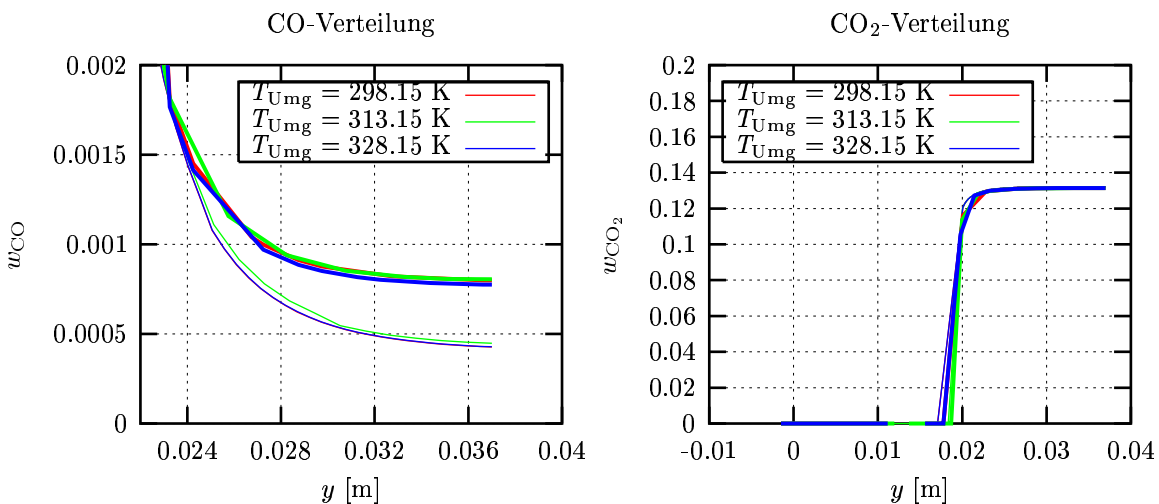


Abbildung 6.19: CO- (links) und CO₂-Emissionen (rechts) als Funktion der y -Koordinate. Vergleich der Geometrie 2 (breite Linien, die grüne Kurve überdeckt die rote) und Geometrie 1 (dünne Linien, die blaue Kurve überdeckt die rote) bezüglich der Umgebungstemperatur ($\lambda = 1.15$, $B = 27$ kW und $T_{Lam} = \text{Polynomfit}$).

6.3.5 Optimierung der Geometrie 2

In diesem Abschnitt wird die Geometrie 2 geändert. Der Einfluss dieser Änderungen auf die Abgastemperatur sowie auf die CO- und NO-Emissionen wird untersucht. Die betrachteten Parameter in Bezug auf die Geometrie sind der Abstand a zwischen den Lamellen, die Dicke d und die Länge l der Lamellen. Es werden Rechnungen mit konstanter Dicke $d = 0.6$ mm und variiertem Abstand $a = 1.2$ mm, $a = 1.4$ mm und $a = 1.6$ mm durchgeführt, um den Einfluss des Abstands zwischen den Lamellen zu untersuchen. Rechnungen mit konstantem Abstand $a = 1.4$ mm und variierender Dicke $d = 0.4$ mm, $d = 0.6$ mm und $d = 1$ mm werden durchgeführt, um den Einfluss der Dicke der Lamelle zu untersuchen. Diese Rechnungen werden für zwei verschiedene Längen der Lamelle durchgeführt. Die Längen betragen $l = 19$ mm und $l = 24$ mm. Für diese Rechnungen beträgt die Belastung $B = 27$ kW, was einer Eintrittsgeschwindigkeit von $u = 0.239$ m/s entspricht. Die Luftzahl beträgt $\lambda = 1.15$. Die Temperatur an den Lamellen wird für $l = 19$ mm durch die Gleichung (6.6) angenähert. Für $l = 24$ mm wird das Temperaturprofil an den Lamellen angenommen, da Brenner dieser Geometrie momentan nicht gebaut werden. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die obere und untere Kantentemperatur sowie der qualitative Verlauf dem Temperaturprofil der Lamelle mit $l = 19$ mm entsprechen (siehe Abbildung 6.20). Der Polynomfit (in °C) für die längere Lamelle ($l = 24$ mm) ergibt sich zu:

$$T_{24 \text{ mm}}(x) = 0.0292x^3 - 0.2524x^2 + 4.9324x + 68.301, \quad (6.10)$$

wobei x die Koordinate in mm entlang der Lamelle ist.

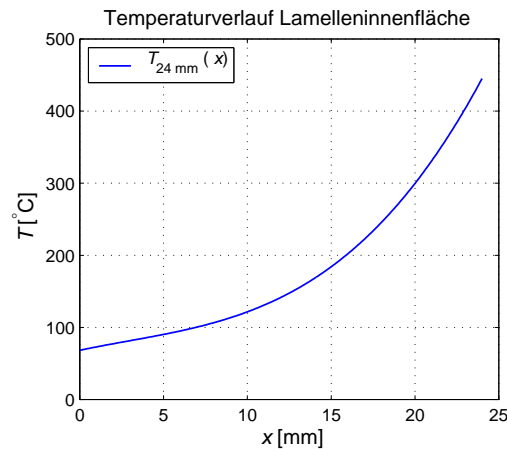


Abbildung 6.20: Polynomische Näherungen der Temperaturprofile für die Lamellen $l = 24$ mm.

In den Abbildungen 6.21, 6.22 und 6.23 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen dargestellt. Die Emissionen werden am Ende des Rechenbereichs und oberhalb der Kanalmitte zwischen den Lamellen abgelesen.

In Abbildung 6.21 sind die CO-Emissionen für $l = 19$ mm und $l = 24$ mm als Funktion des Abstands zwischen den Lamellen und als Funktion der Lamellendicke zu sehen. Für beide Längen und feste Lamellendicke ($d = 0.6$ mm) vermindern sich die CO-Emissionen mit steigendem Abstand. Mit $l = 24$ mm ergibt sich eine niedrigere CO-Emission als

mit $l = 19$ mm bei größerem Abstand ($a = 1.6$ mm). Wenn der Abstand $a = 1.4$ mm beibehalten wird und die Dicke der Lamelle zunimmt, steigen die CO-Emissionen für beide Längen der Lamelle. Dünnere Lamellen ($d \approx 0.4$ mm) ergeben für $l = 24$ mm bessere Ergebnisse in Bezug auf die CO-Emissionen als bei $l = 19$ mm.

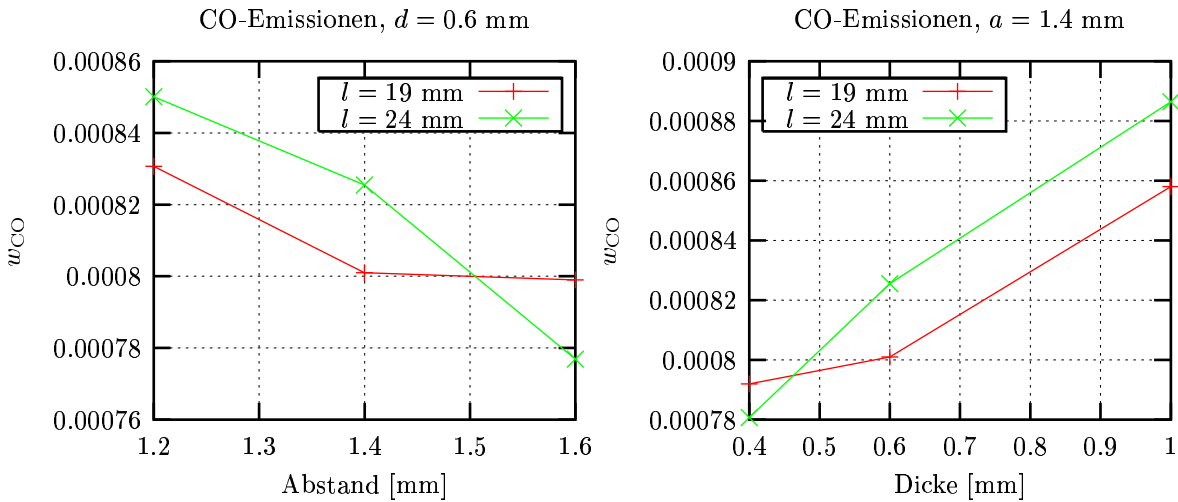


Abbildung 6.21: CO-Emissionen als Funktion des Abstands (links) und als Funktion der Dicke (rechts) für zwei verschiedene Längen der Lamelle ($\lambda = 1.15$, $B = 27$ kW, $T_{Lam} =$ Polynomfit und $T_{Umg} = 313$ K).

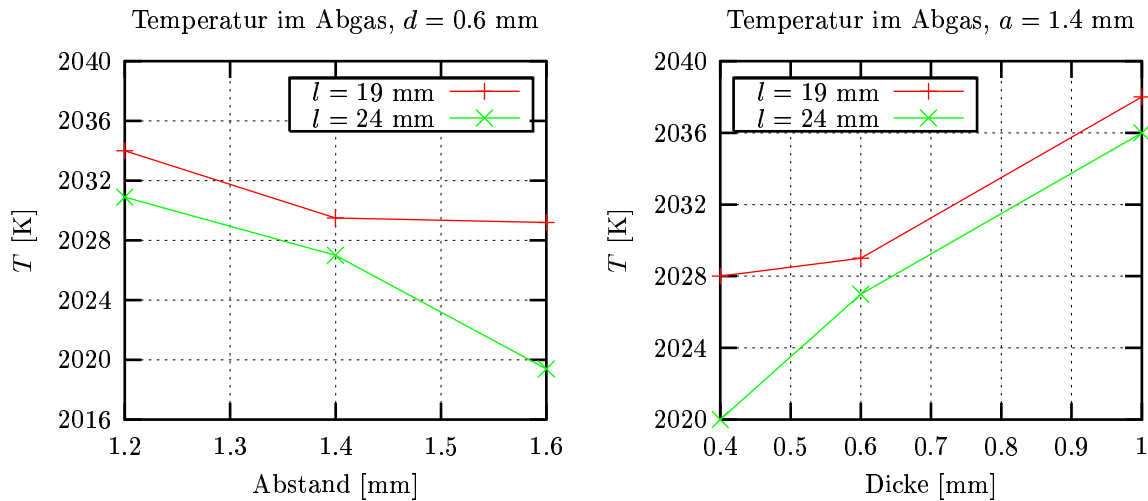


Abbildung 6.22: Abgastemperatur als Funktion des Abstands (links) und als Funktion der Dicke (rechts) für zwei verschiedene Längen der Lamelle ($\lambda = 1.15$, $B = 27$ kW, $T_{Lam} =$ Polynomfit und $T_{Umg} = 313$ K).

In Abbildung 6.22 und 6.23 sind in analoger Darstellungsart die Abgastemperatur und die NO-Emissionen zu sehen. Die Abgastemperatur und die NO-Emissionen zeigen das gleiche Verhalten. Der Unterschied ist, dass für die NO-Emissionen der Einfluss der

Lamellenlänge stärker ist. Die Abgastemperatur (bzw. die NO-Emissionen) vermindert sich bei einer konstanten Dicke, wenn der Abstand steigt. Die lange Lamelle ergibt eine geringere Abgastemperatur (bzw. NO-Emissionen) bei größerem Abstand. Bei konstantem Abstand steigt die Abgastemperatur, wenn die Dicke steigt. Bei dünneren Lamellen ($d \approx 0.4$ mm) und langen Lamellen ist die Abgastemperatur 8 K niedriger als bei $l = 19$ mm. Die durchgeführten Änderungen in der Geometrie verursachen kleine Änderungen in der Abgastemperatur.

Zusammenfassend ergibt die lange Lamelle (mit einer Temperatur an den Lamellen gegeben durch Gleichung (6.10)) bessere Ergebnisse bezüglich der Abgastemperatur und der NO-Emissionen als die kurze Lamelle. Für lange Lamellen mit größerem Abstand ($a \approx 1.6$ mm) und dünnere Lamellen ($d \approx 0.4$ mm) ergeben sich die niedrigsten NO- und CO-Emissionen.

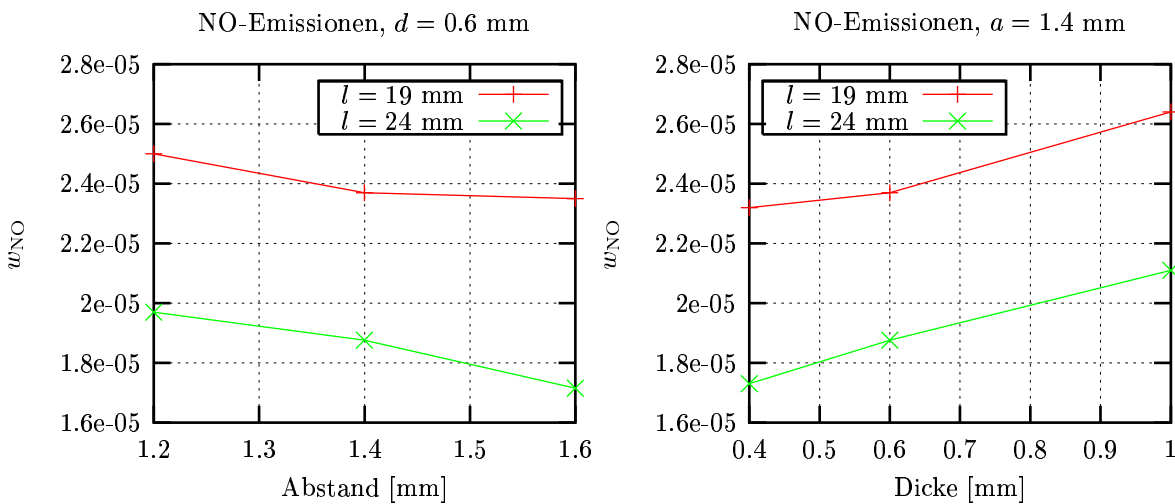


Abbildung 6.23: NO (thermisches)-Emissionen als Funktion des Abstands (links) und als Funktion der Dicke (rechts) für zwei verschiedene Längen der Lamelle ($\lambda = 1.15$, $B = 27$ kW, $T_{Lam} =$ Polynomfit und $T_{Umg} = 313$ K).

6.4 Empfehlungen zur Optimierung der Lamellengeometrie

In diesem Kapitel werden die Informationen der Kapitel 6.2 und 6.3 verwendet, um Kriterien für die Optimierung der Verbrennung des Lamellenbrenners anzugeben. Zwei Arten von Optimierungsparametern lassen sich unterscheiden: Änderungen des Gemisches (6.2) und Brennergeometrie (6.3).

6.4.1 Verbrennungsbedingungen

Die Eintrittsgeschwindigkeit kann nicht als ein Optimierungsparameter betrachtet werden, weil der Brenner unter verschiedenen Belastungen eingesetzt werden soll. Mit Hilfe der Ergebnisse, die im Abschnitt 6.2.3 dargestellt werden, kann man die Tabelle 6.4.1 erzeugen. Die zwei letzten Spalten der Tabelle 6.4.1 stellen die schädlichen Emissionen

λ	CO ₂ -Sim.	CO-Sim.	NO-Sim.
1.00	9.1×10^{-2}	3.2×10^{-3}	6.3×10^{-6}
1.15	8.3×10^{-2}	4.3×10^{-4}	1.1×10^{-5}
1.30	7.4×10^{-2}	3.1×10^{-4}	1.0×10^{-5}

Tabelle 6.4.1: berechnete CO- und thermische NO-Emissionen (Massenbrüche).

für verschiedene Luftzahlen dar. Die Verbrennung für $\lambda = 1.30$ ergibt die niedrigsten CO-Emissionen. Die thermischen NO-Emissionen sind ebenfalls niedriger als bei einer Verbrennung mit $\lambda = 1.15$. Das berechnete prompte NO (nicht in der Tabelle 6.4.1 zu sehen) aus den eindimensionalen Simulationen ist dagegen höher. Für eine Luftzahl von $\lambda = 1.30$ erhält man ca. 24 ppm promptes NO. Bei einer Luftzahl $\lambda = 1.15$ sinkt dieser Wert auf 13.5 ppm ab. Die stöchiometrische Verbrennung ergibt CO-Emissionen, die ca. 8 mal größer sind als bei einer Luftzahl $\lambda = 1.30$. Die thermischen und prompten NO-Emissionen dieser beiden Fälle sind aber vergleichbar. Das prompte NO beträgt in beiden Fällen ca. 13 ppm (nicht in der Tabelle 6.4.1 zu sehen). Eine Verbrennung mit einer Luftzahl von $\lambda = 1.00$ ist aufgrund zu hoher CO-Emissionen zu vermeiden. Eine Luftzahl zwischen 1.15 und 1.30 scheint geeignet zu sein, um einen Kompromiss zwischen Schadstoffen und Flammenstabilität zu finden. Eine Verbrennung mit $\lambda > 1.30$ ist nicht zu empfehlen, da die Flammenstabilität nur durch die langen Lamellen gesichert ist (siehe Abschnitt 6.2.3). Ein weiterer wichtiger Parameter für die Flammenstabilität ist die Temperatur an den Lamellen. Höhere Temperaturen am Ende der Lamelle erhöhen die Flammenstabilität. Die Umgebungstemperatur hat einen sehr geringen Effekt auf die CO- und NO-Emissionen. Dieser Effekt ist komplex: Er ist sowohl von der Temperatur an den Lamellen als auch von der Geometrie des Brenners abhängig.

6.4.2 Geometrie des Brenners

Lamellen mit zwei unterschiedlichen Längen: Zwei verschiedene Lamellenlängen erhöhen die Flammenstabilität. Bei einer Geometrie mit nur einer Lamellenlänge hebt die Flamme bereits bei kleineren Luftzahlen ab als bei einer Geometrie mit zwei verschiedenen Lamellenlängen. In den Abschnitten 6.2.3 und 6.3.4 wurde dargelegt, dass für die Geometrie 2 der Wert der Luftzahl, bei dem die Flamme abhebt, 1.41 beträgt, während er für die Geometrie 1 1.61 beträgt. Außerdem ergibt eine Geometrie mit zwei verschiedenen Lamellenlängen weniger giftige Emissionen, da die Abgastemperatur etwas niedriger ist. Für die beiden untersuchten Geometrien ist die Abgastemperatur in der Geometrie 1 ca. 70 K niedriger als in der Geometrie 2. Die Verminderung der Abgastemperatur wird durch die Abkühlung des Abgases am Ende der langen Lamelle verursacht. Die längeren Lamellen der Geometrie 1 ergeben einen positiven Effekt auf die Abgastemperatur und auf die Emissionen.

Lamellen mit einer Länge: Die Optimierung der Geometrie 2 ist in Abschnitt 6.3.5 dargestellt worden. Die Länge und die Dicke der Lamellen sowie der Abstand zwischen den Lamellen sind wichtige Parameter, um die giftigen Emissionen zu vermindern. Zwar

verursachen die Änderungen in der Geometrie nur kleine Änderungen in der Abgastemperatur (höchstens 20 K), die dadurch verursachten Änderungen in den thermischen NO- bzw. CO-Emissionen betragen aber jeweils ca. 40 % bzw. 7 %. Aus den verschiedenen Rechnungen ist festzustellen, dass eine Verlängerung der Lamellen, unter der Voraussetzung, dass sie identische Temperaturen an ihrem Ende haben, die Abgastemperatur und die NO-Emissionen vermindert. In dem untersuchten Bereich der Dicke und des Abstands der Lamelle erhält man bei einer festen Lamellenlänge bessere CO- und NO-Emissionen durch die Wahl eines größeren Abstands ($a \approx 1.6$ mm) und einer geringeren Dicke ($d \approx 0.4$ mm).

7 Untersuchung des Mechanismus

In diesem Abschnitt wird der Brenner mit dem C₂-Mechanismus, der im Abschnitt 3.2.1 beschrieben ist, berechnet. Diese Untersuchung wird beschränkt auf zwei Rechnungen, da Rechnungen für zwei-dimensionale Simulationen und mit einem C₂-Mechanismus (39 Spezies) sehr aufwändig sind. Der Einfluss des Mechanismus auf die Abgastemperaturen, die CO₂- und CO-Emissionen wird untersucht. Die Änderungen in der Flammenfront werden ebenfalls aufgezeigt.

7.1 Ergebnisse der Simulation

7.1.1 Temperatur und Emissionen

Die im Kapitel 6.1 mit dem C₁-Mechanismus berechneten Emissionen werden mit denen verglichen, die mit dem C₂-Mechanismus berechnet werden. Mit dem C₂-Mechanismus werden für zwei verschiedene Eintrittsgeschwindigkeiten, die den Belastungen $B = 12$ kW und $B = 27$ kW entsprechen, zwei Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden ebenfalls mit thermisch-chemischen Gleichgewichtsrechnungen verglichen, die mit dem Programm EQUILIB [57] berechnet werden. Das thermisch-chemische Gleichgewicht beschreibt, welche Ausbeute an Reaktionsprodukten bei bestimmten Reaktionsbedingungen maximal erwartet werden kann. Die Gleichgewichtszusammensetzung eines Stoffgemisches bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck und ebenfalls die adiabatische Gleichgewichtstemperatur ergeben sich allein aufgrund der thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Reaktionssystems.

Die mit dem C₁- und C₂-Mechanismus berechneten Abgastemperaturen und die CO₂- und CO-Emissionen sind in den Abbildungen 7.1 und 7.2 zu sehen. Das thermisch-chemische Gleichgewicht ist ebenfalls dargestellt. Die adiabatische Gleichgewichtstemperatur beträgt ca. 2124 K und ist, wie erwartet, größer als die Temperaturen aus den zweidimensionalen Rechnungen mit dem C₁- und dem C₂-Mechanismus. Die Abgastemperatur beträgt bei einer Belastung $B = 12$ kW mit beiden Mechanismen etwa 1750 K. Bei der Belastung $B = 27$ kW ist die Abgastemperatur mit dem C₂-Mechanismus ca. 10% niedriger als mit dem C₁-Mechanismus. Damit stimmt sie mit den Messungen überein. Die mit dem C₂-Mechanismus berechnete Abgastemperatur ist fast unabhängig von der Belastung. Der Einfluss der Eintrittsgeschwindigkeit auf die Abgastemperatur,

die mit dem C₂-Mechanismus berechnet ist, ist geringer als derjenige, der mit dem C₁-Mechanismus berechnet ist. Die größten Abweichungen in den CO₂-Emissionen, die zwischen C₂-Mechanismus und Gleichgewichtsrechnungen auftreten, betragen ca. 3%, die vernachlässigbar sind. Insofern stimmen die mit dem C₁- und C₂-Mechanismus berechneten CO₂-Emissionen mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsrechnungen.

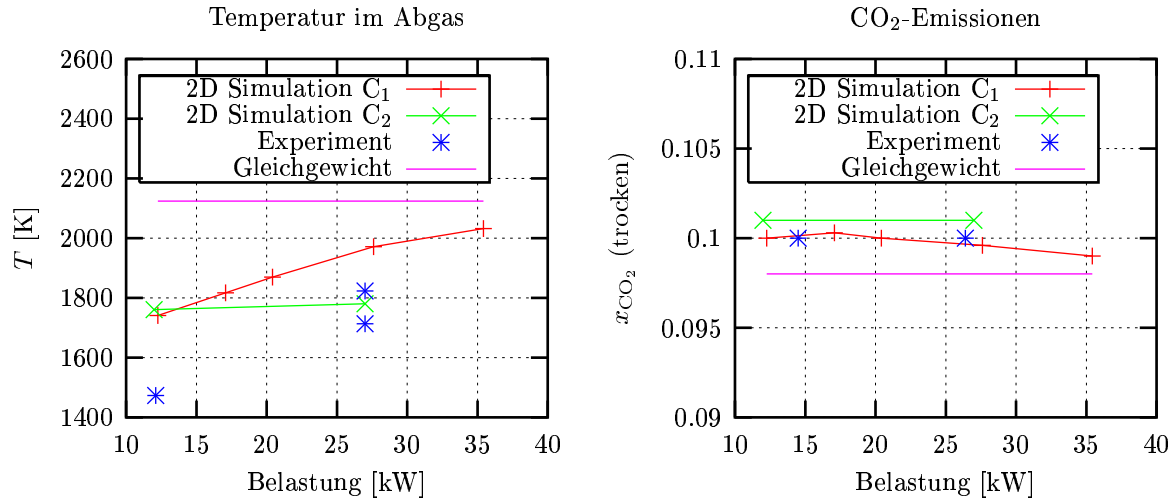


Abbildung 7.1: Abgastemperatur (links) und CO₂-Emissionen (rechts) als Funktion der Belastung. Es sind zweidimensionale Ergebnisse für den C₁-, C₂-Mechanismus und die Gleichgewichtsrechnungen dargestellt ($\lambda = 1.15$, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$).

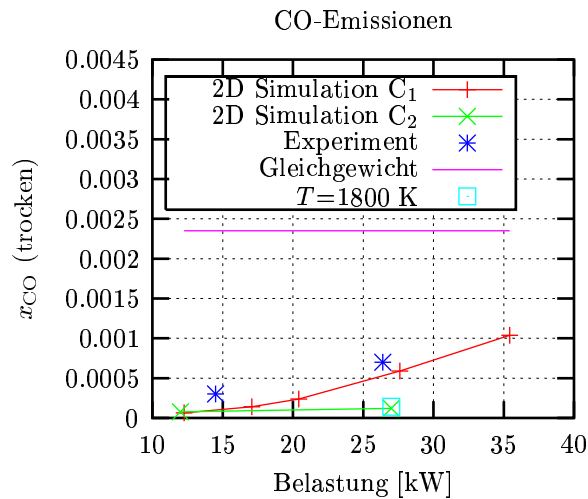


Abbildung 7.2: CO-Emissionen als Funktion der Belastung. Es sind zweidimensionale Ergebnisse für den C₁-, C₂-Mechanismus und für die Gleichgewichtsrechnungen dargestellt ($\lambda = 1.15$, $T_{\text{Lam}} = \text{Polynomfit}$ und $T_{\text{Umg}} = 313 \text{ K}$).

Die Ergebnisse der CO-Emissionen (siehe Abbildung 7.2) folgen den Tendenzen der Temperaturergebnisse: Für eine Belastung $B = 27 \text{ kW}$ sind die mit dem C₂-Mechanismus

berechneten CO-Emissionen ca. 5 mal niedriger als aus dem C_1 -Mechanismus. Für eine Belastung $B = 12$ kW sind die CO-Emissionen aus dem C_1 - und aus dem C_2 -Mechanismus in Übereinstimmung. Die Ergebnisse aus den Gleichgewichtsrechnungen für die CO-Emissionen sind, wie erwartet, größer als die entsprechenden zweidimensionalen Ergebnisse. Überraschend ist, dass die mit dem C_2 -Mechanismus berechneten CO-Emissionen besonders bei hoher Belastungen niedriger als die CO-Emissionen sind, die mit dem C_1 -Mechanismus berechnet werden, zumal die gemessenen CO-Emissionen etwas größer sind als die mit dem C_1 -Mechanismus berechneten. Der Grund dafür liegt darin, dass die mit dem C_2 -Mechanismus berechnete Abgastemperatur 10% niedriger ist als die mit dem C_1 -Mechanismus berechnete. Dieses lässt sich durch eine Gleichgewichtsrechnung überprüfen, die nicht bei der adiabatischen Temperatur durchgeführt wird sondern bei der Temperatur $T = 1800$ K. Die gewählte Temperatur entspricht der Abgastemperatur, die sich ungefähr bei hoher Belastung ($B = 27$ kW) unter Verwendung des C_2 -Mechanismus einstellt. Das Ergebnis ist in der Abbildung 7.2 dargestellt. Der Gleichgewichtswert der CO-Emissionen entspricht dem Maximalwert für eine bestimmte Temperatur. Dadurch wird deutlich, dass die niedrigeren CO-Emissionen eine Folge der niedrigeren Abgastemperatur bei Verwendung des C_2 -Mechanismus sind.

7.1.2 Flammenfront

In den Abbildungen 7.3 und 7.4 sind die CO-Verteilungen unter Verwendung des C_1 - und C_2 -Mechanismus und für die beiden untersuchten Belastungen dargestellt. Für beide Belastungen ergibt sich mit dem C_1 -Mechanismus eine stärkere Krümmung der Flammenfront, wobei die Krümmung mit steigender Belastung zunimmt. Diese etwas stärkere Krümmung unter Verwendung des C_1 -Mechanismus tritt aufgrund der dann etwas schnelleren Strömung auf. Die maximale Werte der Strömungsgeschwindigkeit im Brenner betragen mit dem C_1 -Mechanismus $u = 0.820$ m/s und $u = 1.95$ m/s für jeweils die Belastungen $B = 12$ kW und $B = 27$ kW. Mit dem C_2 -Mechanismus stellen sich unter den selben Belastungen mit $u = 0.729$ m/s und $u = 1.48$ m/s niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten ein. Aufgrund der verschiedenen Kopplungen zwischen den chemischen Variablen und der Strömung, ändert sich mit der Wahl des Mechanismus auch die Strömung. In den Abbildungen 7.3 und 7.4 ist es ebenfalls zu sehen, dass der maximale Wert der CO-Emissionen in der Flammenfront mit dem C_1 -Mechanismus größer ist als mit dem C_2 -Mechanismus. Zusammenfassend kann man sagen, dass mit dem C_1 -Mechanismus die Flamme heißer brennt und die Strömung schneller fließt, weshalb die CO-Emissionen größer sind als mit dem C_2 -Mechanismus.

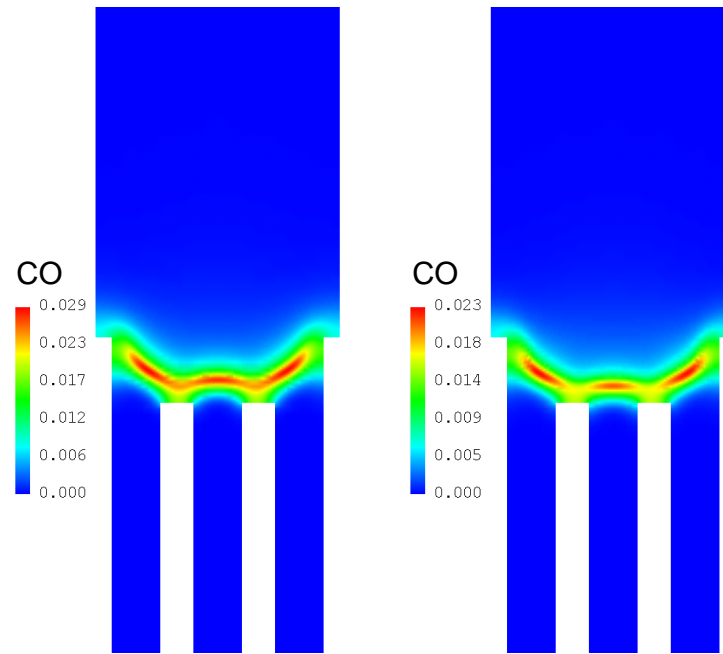


Abbildung 7.3: Darstellung der CO-Verteilung in Massenbrüchen für den C_1 -(links) und C_2 -Mechanismus (rechts) ($T_{Lam} = \text{Polynomfit}$, $T_{Umg} = 313 \text{ K}$ und $B = 12 \text{ kW}$).

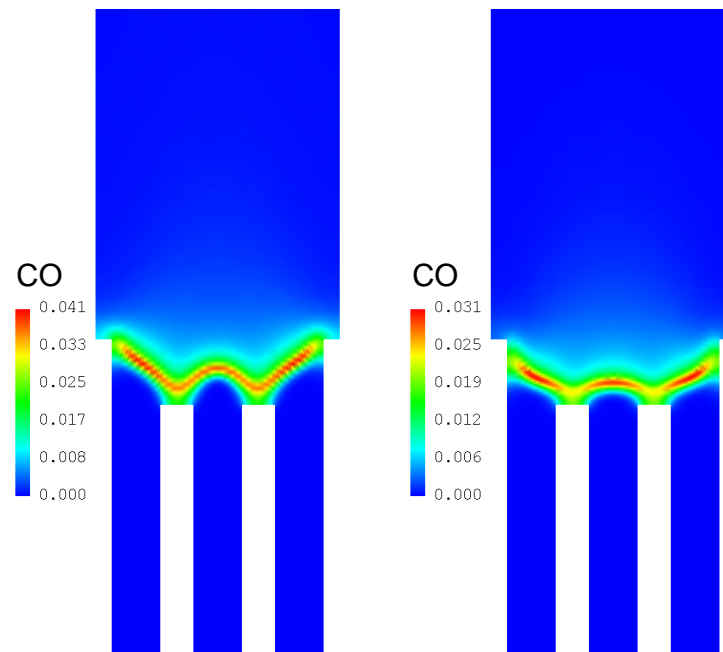


Abbildung 7.4: Darstellung der CO-Verteilung in Massenbrüchen für den C_1 -(links) und C_2 -Mechanismus (rechts) ($T_{Lam} = \text{Polynomfit}$, $T_{Umg} = 313 \text{ K}$ und $B = 27 \text{ kW}$).

8 Modellierung eines Diffusionsreaktors

Inhalt dieses Kapitels ist die Untersuchung von Mischungseffekten auf die Ammoniakoxidation. Wenn sich Brennstoff und Oxidationsmittel erst während chemischer Reaktionen mischen, liegen Bedingungen vor, bei denen chemische Reaktionen unter Mischungslimitierung ablaufen. Sie werden i. Allg. in einem Diffusionsreaktor untersucht. Beispiele dazu stellen Reaktionen in Diffusionsflammen dar, da sie durch die Mischung von Brennstoff und Oxidationsmittel limitiert werden. Um die Temperaturen innerhalb eines Reaktors bestimmen zu können, werden in der Literatur [59,60] Ammoniak-Mischungen betrachtet, die unter isothermischen Bedingungen reagieren. Diese erhält man durch eine hinreichende Verdünnung des Gemisches, z. B. durch einen hohen Stickstoffanteil. Im Gegensatz zu Diffusionsflammen entsteht unter diesen Bedingungen durch Ammoniakoxidation keine Flamme.

Im vorliegenden Kapitel soll diese isotherme Oxidation von Ammoniak (NH_3) durch Mischungslimitierung in einem Diffusionsreaktor untersucht werden. Das Ziel dabei ist die Modellierung der Stickoxid-Bildung mit verschiedenen Parametereinstellungen. Stickoxide stellen ein Hauptprodukt der NH_3 -Oxidation dar. Dazu werden für vorgegebene Eintrittsgeschwindigkeiten der Einfluss der NH_3 -Konzentration und der Temperatur auf die Stickoxid-Bildung untersucht.

8.1 Motivation

Kohle enthält mindestens 1 % gebundenen Stickstoff [7]. Bei ihrer Verbrennung wird dieser sogenannte Brennstoff-Stickstoff in NO umgewandelt. Die stickstoffhaltigen Verbindungen entweichen zum größten Teil durch Entgasung und führen anschließend in der Gasphase zur NO-Bildung. Die Umwandlung des Brennstoff-Stickstoffs in NH_3 und Blausäure (HCN) erfolgt sehr schnell [61, 62]. Die NO-Bildung läuft durch NH_3 - und HCN-Oxidation nach Reaktionsschema 8.1 ab [63]. Wenn der Brennstoff-Stickstoff als Amin in der Kohle gebunden ist, ist Ammoniak das Hauptprodukt, das wiederum durch die Umwandlung von Brennstoff-Stickstoff zu NO reagiert. Generell geht man davon aus, dass die NH_3 -Oxidation bei der NO-Produktion durch Kohleverbrennung eine dominante Rolle spielt [20].

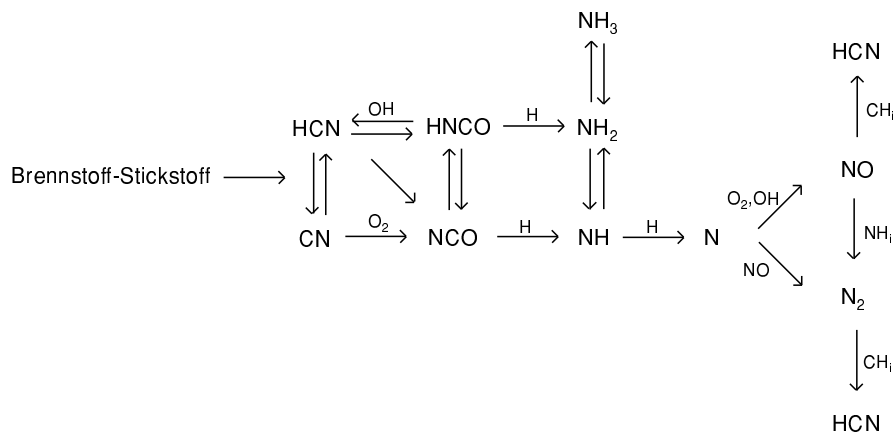


Abbildung 8.1: Reaktionsschema für die NO-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff [63].

8.2 Beschreibung des Reaktors

Der Reaktor enthält zwei konzentrische Röhren unterschiedlicher Länge, so dass zwei Ströme miteinander gemischt werden. Das innere Rohr ist 330 mm lang und sein Durchmesser beträgt 11 mm. Das äußere Rohr ist 730 mm lang, sein Durchmesser beträgt 28 mm. Die Temperatur des Reaktors ist durch einen Ofen vorgegeben. Diese Temperatur wird konstant gehalten und ist ein bedeutender Parameter bezüglich der NO-Entstehung durch Ammoniak-Oxidation. Die so erhaltene isothermische Zone erstreckt sich zwischen 100 mm oberhalb des Ofens und bis 250 mm oberhalb des inneren Rohrendes. Sie ist damit 360 mm lang (siehe Abbildung 8.2).

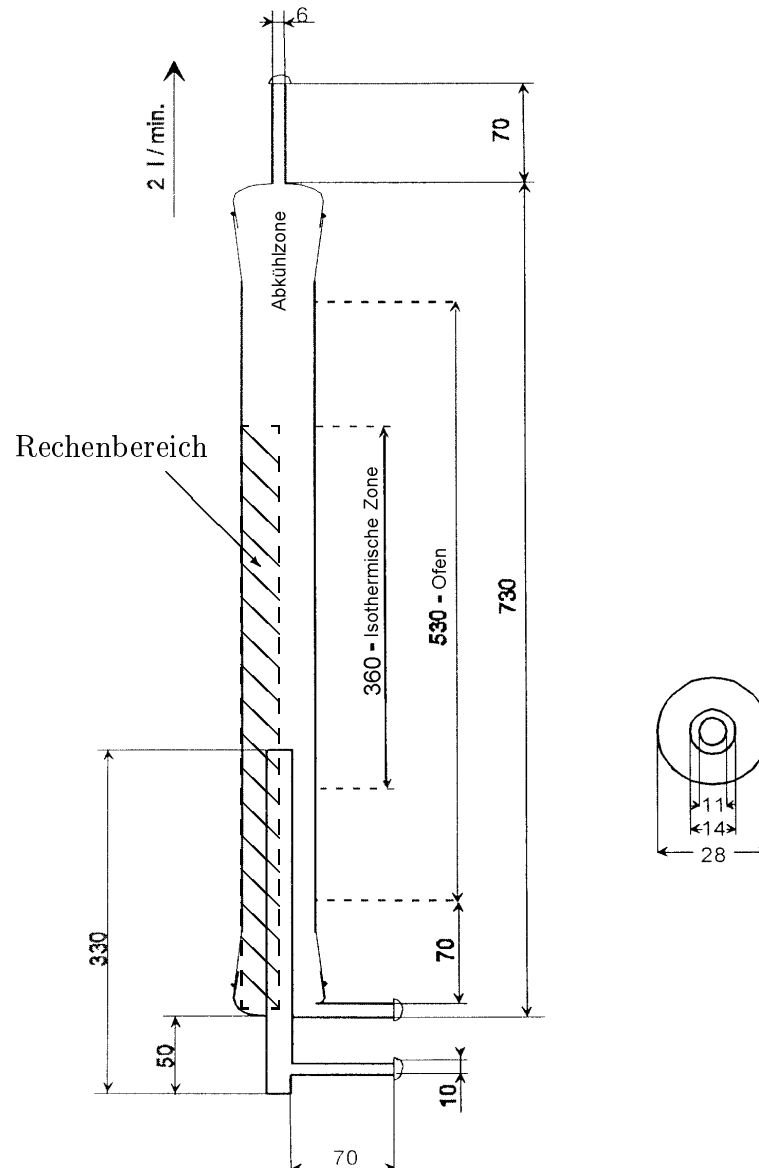


Abbildung 8.2: Schematische Abbildung des Reaktors (Abmessungen in mm).

Im inneren Rohr fließen Ammoniak und Stickstoff, im äußeren Sauerstoff, Wasser und Stickstoff. Um die Temperatur im Reaktor konstant zu halten, werden verdünnte Ammoniak-Mischungen verwendet. Damit ist die Erhöhung der Temperatur, die durch die chemischen Reaktionen verursacht wird, vernachlässigbar. Dies wird durch die durchgeführten Simulationen im vorliegenden Kapitel bestätigt.

8.3 Vorläufige Ergebnisse

Um eine Anfangslösung für die Berechnung der NH_3 -Oxidation im Reaktor zu erzeugen, wird ein Zweischnitt-Mechanismus [64] verwendet.

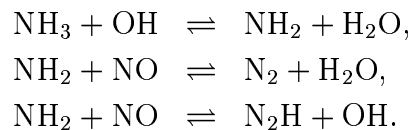
8.3.1 Zweischnitt-Mechanismus

Dieser Mechanismus besteht aus den sechs Spezies NH_3 , O_2 , NO , H_2O , H und N_2 und zwei irreversiblen Reaktionen (siehe Tabelle 8.3.1 [64]). N_2 ist eine inerte Spezies. Dieser

Reaktionen	A [cm, mol, s]	β [-]	E_a [kJ/mol]
1. $\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	4.24×10^8	5.30	349.7
2. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	3.50×10^5	7.65	524.1

Tabelle 8.3.1: Reaktionsmechanismus mit zugehörigen Arrhenius-Parametern.

Mechanismus ist bekannt [64] aus der Untersuchung der Einflüsse von thermischen und Mischungseffekten auf den SHR-Prozess (Selektive Homogene Reduktion)³. Der SHR-Prozess ist eine sekundäre Maßnahme, um die NO -Emissionen zu vermindern. Dazu werden dem Abgas stickstoffhaltige Verbindungen zugefügt. Z. B. wird zugesetztes NH_3 durch vorhandenes OH bei genügend hoher Temperatur zu NH_2 abgebaut, welches anschließend NO zu Wasser und N_2 (bzw. N_2H , das letztlich auch N_2 bildet) umsetzt [65]. Die entsprechenden Elementarreaktionen sind:



8.3.2 Anfangslösung

In diesem Abschnitt wird der Reaktor mit dem Zweischnitt-Mechanismus, der im Abschnitt 8.3.1 dargestellt ist, berechnet. Hinter der isothermischen Zone fällt die Temperatur des Ofens schnell ab, weshalb die chemischen Reaktionen in dieser Zone vernachlässigbar sind. Folglich wird die Abkühlzone des Reaktors nicht modelliert und der gewählte Rechenbereich erstreckt sich bis zum Ende der isothermischen Zone. Dieser Rechenbereich ist in der Abbildung 8.2 eingezeichnet.

³engl.: SNCR Selective Noncatalytic Reduction

Die Parameter der Untersuchung sind die NH_3 -Konzentration, die Temperatur im Ofen und die Eintrittsgeschwindigkeit. Die NH_3 -Konzentration beträgt 500 ppm. Die untersuchte Temperatur im Ofen $T = 1300$ K liegt innerhalb des zu untersuchenden Parameterbereichs. Der Volumenstrom in beiden Rohren beträgt zusammen 2 l/min. Das Verhältnis von äußerem und innerem Volumenstrom wird gleich Eins gesetzt. Dies entspricht einer Eintrittsgeschwindigkeit von $u_i = 0.175$ m/s im inneren und $u_o = 0.0319$ m/s im äußeren Rohr. Im äußeren Rohr fließen 4 % Sauerstoff und 2 % Wasser. Die zweidimensionalen Ergebnisse für die Verteilung von NH_3 , NO und Temperatur sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Um die zylindrische Form des Reaktors zu modellieren, werden die Navier-Stokes-Gleichungen für reaktive Strömungen mit zylindrischen Koordinaten berechnet.

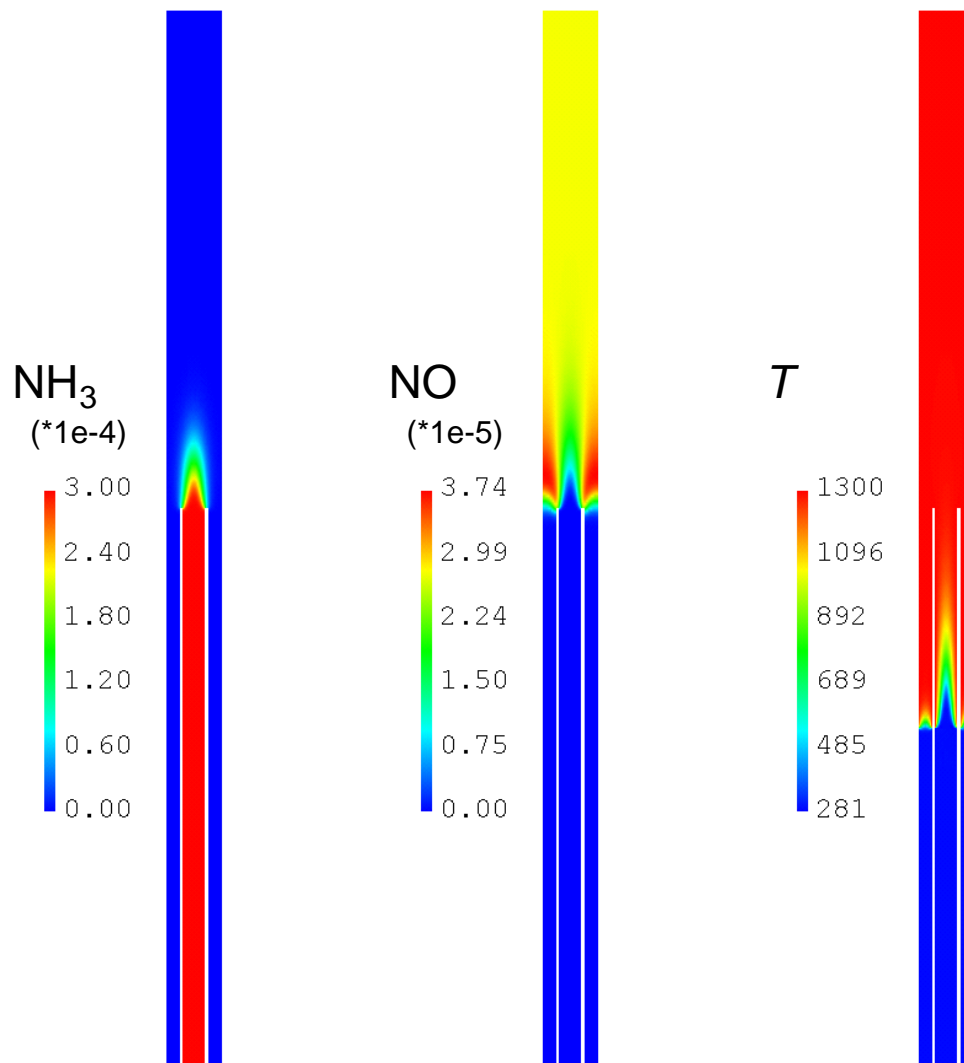


Abbildung 8.3: Darstellung der NH_3 -, NO- (in Massenbrüchen) und Temperatur-Verteilung (in Kelvin) für den Zweischritt-Mechanismus. Die Anfangsbedingungen betragen $\text{NH}_3 = 500$ ppm, 4 % O_2 , 2 % H_2O , $u_i = 0.175$ m/s, $u_o = 0.0319$ m/s und $T = 1300$ K.

Das Ammoniak wird komplett in der Mischungszone verbraucht, da es sich um eine verdünnte Mischung handelt. NO entsteht in der NH_3 -Reaktionszone und diffundiert in den oberen Teil des Reaktors. Wie erwartet behält die Temperatur im Ofen ungefähr den Anfangswert 1300 K. Am Anfang des Ofens ändert sich die Temperatur sehr schnell, da die kalte Strömung dort in den Ofen fließt. Die Temperatur hat sogenannte „Unterschwinger“, d. h. der minimale Wert der Temperatur ist mit 281 K geringer als die Umgebungstemperatur 293 K. Um diesen numerischen Artefakt zu vermindern, muss das Gitter in dem Bereich, in dem sich die Temperatur ändert, sehr fein aufgelöst sein. In dem berechneten Beispiel enthält das Gitter 6081 Zellen und besteht aus 9 Ebenen.

Das Erzeugen des Anfangsgitters ist infolge der anisotropen Geometrie des Reaktors eine komplexe Aufgabe. Die modellierte Länge des Reaktors beträgt 530 mm und sein äußerer Durchmesser 28 mm. Die Anisotropie der Zellen muss beschränkt werden, um die Konvergenz des linearen Lösers zu gewährleisten. In dieser Arbeit beträgt der maximal erlaubte Wert des Quotienten aus Länge und Breite der Zellen ca. 10 (siehe Abbildung 8.4).

Die NO-Emissionen, die mit dem Zweischnitt-Mechanismus entstehen, betragen ca. 24 ppm. Die gemessenen Werte für diese Parameter betragen ca. 22 ppm. Da der Zweischnitt-Mechanismus für SHR-Prozesse und nicht für NH_3 -Oxidation geeignet sein sollte, wird der Reaktor mit einer detaillierten Chemie berechnet. Die gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen NO-Emissionen unterstützt die Wahl der bisher berechneten Lösung als Anfangslösung. Die Konzentrationsverteilungen der Spezies des Zweischnitt-Mechanismus werden als Anfangslösung für die Rechnungen mit detaillierter Chemie verwendet. Die für das detaillierte Modell zu ergänzenden Spezies werden als Gleichgewichtswerte zu der mit dem Zweischnitt-Mechanismus berechneten Temperaturen initialisiert, d. h. für jede neue Spezies und jeden Gitterpunkt werden die Produktions-terme ausgewertet und als Anfangswert verwendet.

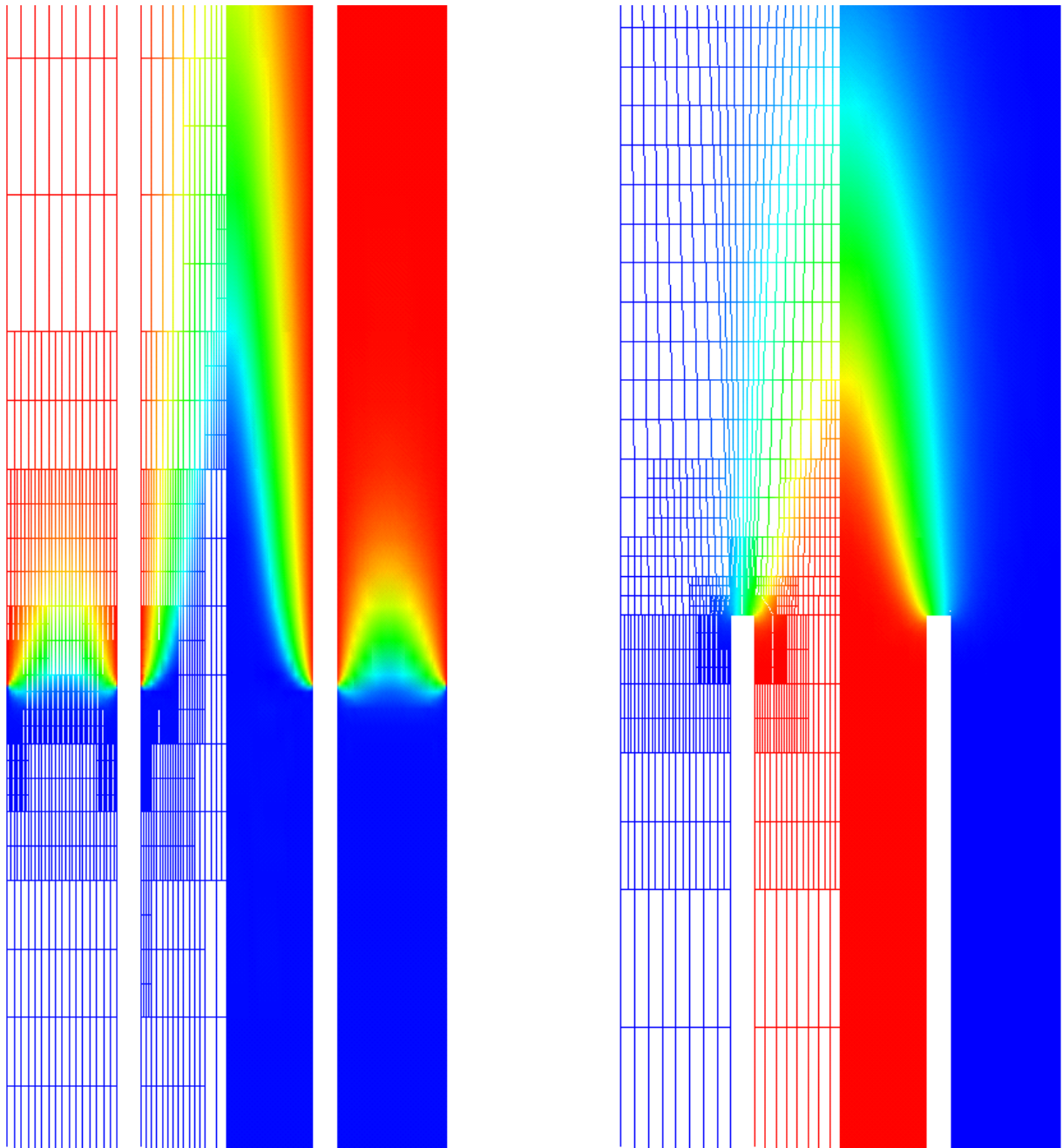


Abbildung 8.4: Beispiele berechneter adaptiver Gitter und Darstellung des dazugehörigen Temperatur-Profiles am Anfang des Ofens (links) und NH_3 -Verteilung in der Mischungszone (rechts).

8.4 Ergebnisse mit detaillierter Chemie

8.4.1 Vergleich mit Messungen

Reaktionsmechanismus von Glarborg Die NO-Emissionen werden mit dem reduzierten Reaktionsmechanismus von Glarborg [66] (vgl. Anhang) berechnet. Dieser Mechanismus ist gültig für die Oxidation von Ammoniak bei Temperaturen von ca. 1300 K. Er enthält 16 Spezies und 65 reversible Reaktionen. Die betrachteten Spezies sind NH_3 , O_2 , NO , H_2O , O , OH , H_2 , HO_2 , H , H_2O_2 , NH_2 , NH , NNH , HNO , H_2NO und N_2 .

Die Messungen der NO-Emissionen werden an der Technical University of Denmark durchgeführt [67]. In diesem Abschnitt werden diese experimentellen Ergebnisse mit Simulationen, die mit dem Reaktionsmechanismus von Glarborg durchgeführt werden, verglichen.

Die berechneten NO-Emissionen werden am Ende des Rechenbereichs und in der Mitte der konzentrischen Röhren abgelesen. Der Volumenstrom in beiden Rohren ist der gleiche wie im Fall des Zweischritt-Mechanismus (siehe Abschnitt 8.3.1) und beträgt zusammen 2 l/min. Die Konzentrationen von Sauerstoff und Wasser im äußeren Rohr werden ebenfalls nicht geändert und betragen somit 4 % Sauerstoff und 2 % Wasser. Die NH_3 -Konzentration und die Temperatur im Ofen werden variiert. Die untersuchten NH_3 -Konzentrationen betragen 100, 500 und 1000 ppm. Die untersuchten Temperaturen im Ofen betragen 1300 K, 1400 K und 1500 K.

Die experimentellen und simulierten Ergebnisse sind in Abbildung 8.5 zu sehen. Die breiten Linien stellen die Ergebnisse für die Simulationen dar, die dünnen Linien diejenigen für die Messungen. Zum Vergleich mit den Messungen werden die berechneten Emissionen von Massenbrüchen auf ppm umgerechnet. Der Anstieg der NO-Emissionen wird durch die durchgeführten Simulationen sowohl für zunehmende Temperatur als auch für zunehmende NH_3 -Konzentration korrekt vorausgesagt. Das Experiment und die Rechnung zeigen beide, dass sich die Ammoniak-Oxidation selbst hemmt, d. h. die NH_3 -Konversion vermindert sich, wenn die NH_3 -Konzentration steigt. Mit dem gewählten Modell können die Veränderungen der NO-Emissionen mit der Temperatur im Ofen und mit der NH_3 -Konzentration durch Simulationen qualitativ richtig reproduziert werden.

In allen untersuchten Fälle sind jedoch die NO-Emissionen niedriger als diejenige der Messungen. Für eine Temperatur im Ofen von $T = 1500$ K und für die drei verschiedenen untersuchten NH_3 -Konzentration beträgt die Abweichung der NO-Emissionen ca. 25 %. Die kleinste Abweichung zwischen Simulationen und Messungen bekommt man für eine Temperatur $T = 1400$ K und eine NH_3 -Konzentration von 500 oder 1000 ppm. Die Diskrepanz beträgt in diesen Fällen ca. 15 %. Für diese Temperatur und eine NH_3 -Konzentration von 100 ppm ist die Abweichung zwischen Simulationen und Messungen größer und beträgt ca. 30 %. Die größten Abweichungen treten für $T = 1300$ K auf. Die berechneten NO-Emissionen sind für alle untersuchten NH_3 -Konzentration ca. 50 % kleiner als die gemessenen.

Eine Erklärung für die Abweichungen der NO-Emissionen zwischen 15 % und 55 % könnte sein, dass durch den reduzierten Reaktionsmechanismus von Glarborg zu wenig NO entsteht. Um diese Aussage zu stützen, werden im nächsten Abschnitt die Rechnungen mit einem anderen reduzierten Mechanismus durchgeführt.

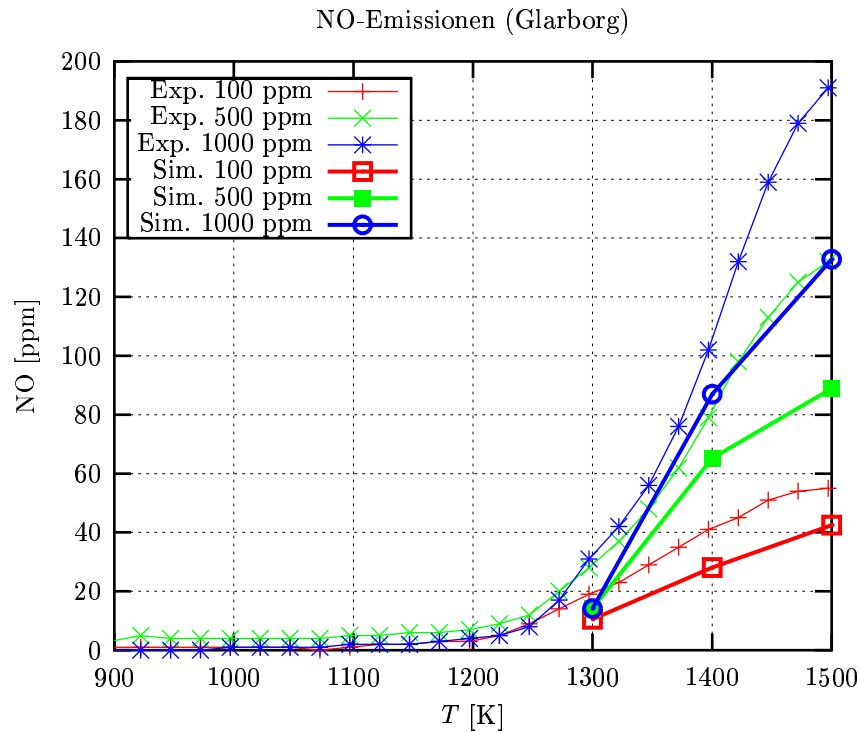


Abbildung 8.5: NO-Emissionen als Funktion der Temperatur im Ofen. Dargestellt sind die Experimente im Vergleich zu den Simulationen für drei verschiedene NH_3 -Konzentration 100, 500 und 1000 ppm. Die Anfangsbedingungen sind 4 % O_2 , 2 % H_2O , $u_i = 0.175$ m/s, $u_o = 0.0319$ m/s.

Reaktionsmechanismus von Dean Der Reaktionsmechanismus von Dean ist gültig für die Oxidation von NH_3 bei Temperaturen von ca. 1300 K. Er enthält 15 Spezies und 31 reversible Reaktionen (vgl. Anhang) [60]. Damit ist dieser Mechanismus um 1 Spezies kleiner als der von Glarborg. Die betrachteten Spezies sind NH_3 , O_2 , NO , H_2O , O , OH , H_2 , HO_2 , H , NO_2 , NH_2 , NH , NNH , HNO und N_2 . Die Spezies H_2O_2 und H_2NO werden im Vergleich zum Reaktionsmechanismus von Glarborg nicht verwendet, die Spezies NO_2 dagegen ist eine zusätzliche Spezies.

Wie im Fall des Reaktionsmechanismus von Glarborg werden in der Abbildung 8.6 die simulierten und experimentellen Ergebnisse dargestellt. Der Anstieg der NO-Emissionen wird durch den Mechanismus von Dean nur in einem kleineren Parameterbereich korrekt dargestellt. Bei einer NH_3 -Konzentration von 100 ppm stimmen Experiment und Simulation im gesamten untersuchten Temperaturbereich gut überein. Die Abweichungen sind insgesamt kleiner als die, die bei Verwendung des Glarborg-Mechanismus auftreten.

Bei höheren Konzentrationen (500 ppm und 1000 ppm) ergeben sich dagegen für den untersuchten Temperaturbereich insgesamt größere Abweichungen. Während sich bei Temperaturen von 1300 K und 1400 K noch Resultate ergeben, die sich in der Größenordnung der Ergebnisse bewegen, die mit Hilfe des Glarborg-Mechanismus berechnet werden, ergibt sich bei der Maximaltemperatur (1500 K) ein qualitativ abweichendes Verhalten. Hier fällt die NO-Konzentration mit steigender Temperatur ab. Dazu muss gesagt wer-

den, dass der Reaktionsmechanismus von Dean nur für Temperaturen zwischen 1279 K und 1323 K und für NH_3 -Konzentration von 900 ppm [60] getestet wurde. In dieser Arbeit wird ein Versuch unternommen, den Mechanismus auf höheren Temperaturen (> 1400 K) anzuwenden. Die berechneten Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Reaktionsmechanismus von Dean nicht für Temperaturen von über 1400 K erweitern werden kann.

Vergleicht man insgesamt die numerischen Ergebnisse der beiden Reaktionsmechanismen, kommt man zu dem Schluss, dass der Mechanismus von Glarborg über einem weiten Parameterbereich Ergebnisse erzielt, die besser sind als die, die mit Hilfe des Dean-Mechanismus berechnet werden, und dass diese Ergebnisse im gesamten Parameterbereich qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

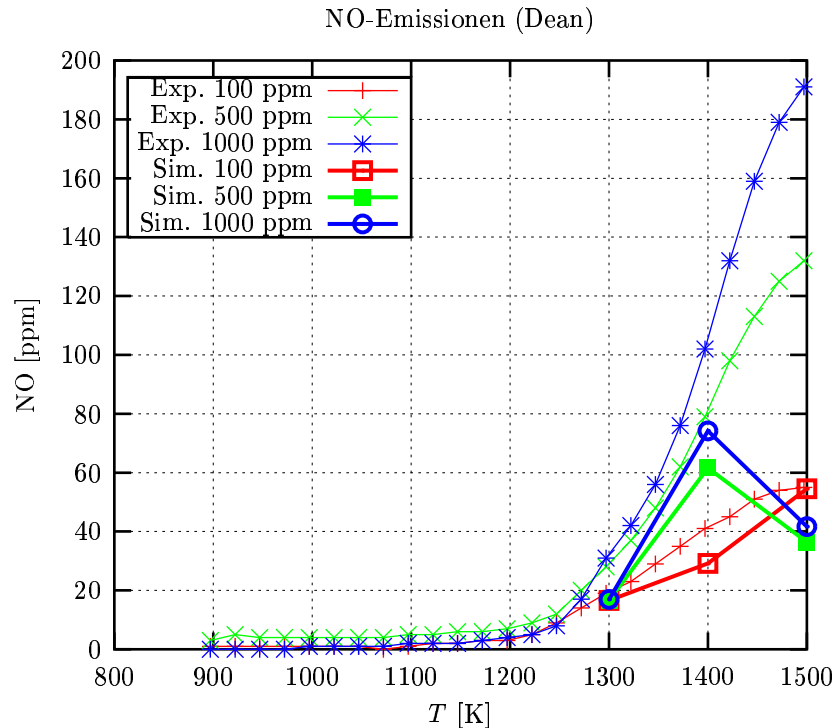


Abbildung 8.6: NO-Emissionen als Funktion der Temperatur im Ofen. Dargestellt sind die Experimente im Vergleich zu den Simulationen für drei verschiedene NH_3 -Konzentration 100, 500 und 1000 ppm. Die Anfangsbedingungen sind 4 % O_2 , 2 % H_2O , $u_i = 0.175$ m/s, $u_o = 0.0319$ m/s.

8.4.2 Zweidimensionale Ergebnisse

Reaktionsmechanismus von Glarborg In den Abbildungen 8.7 und 8.8 sind die zweidimensionalen Ergebnisse für die NH_3 - und NO-Verteilungen dargestellt. Der Teil des Reaktors, in dem sich Ammoniak und Sauerstoff mischen, wird vergrößert, da die Mischungszone von besonderem Interesse ist.

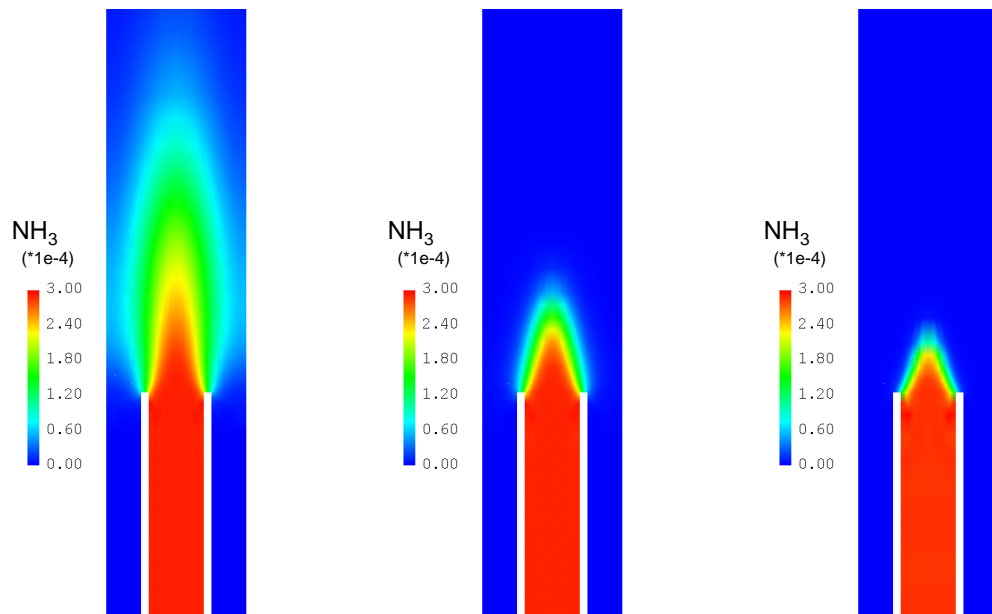


Abbildung 8.7: Darstellung der NH_3 -Verteilung (Reaktionsmechanismus nach Glarborg) in Massenbrüchen für drei verschiedene Temperaturen im Ofen von links nach rechts $T = 1300 \text{ K}$, 1400 K und 1500 K . Die Anfangsbedingungen sind 500 ppm NH_3 , 4 \% O_2 , $2 \text{ \% H}_2\text{O}$, $u_i = 0.175 \text{ m/s}$, $u_o = 0.0319 \text{ m/s}$.

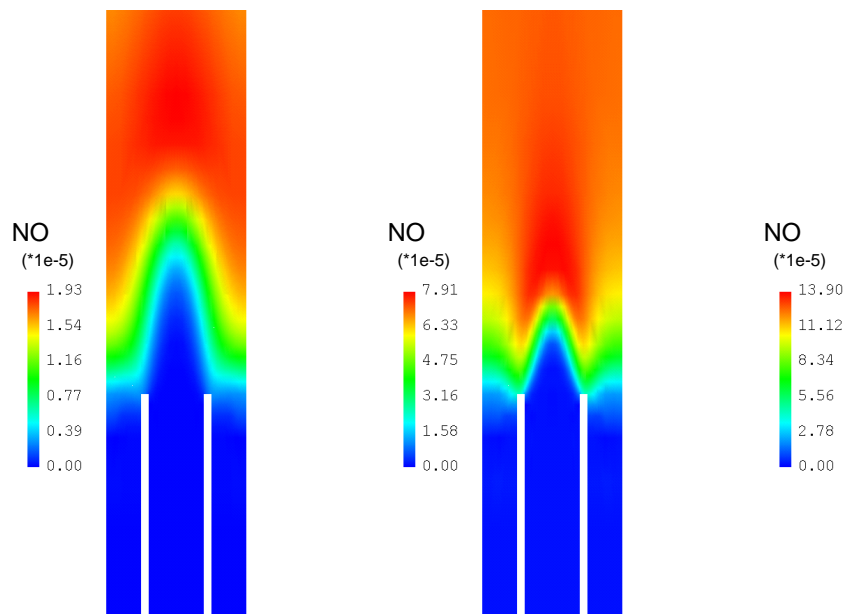


Abbildung 8.8: Darstellung der NO -Verteilung (Reaktionsmechanismus nach Glarborg) in Massenbrüchen für verschiedene Temperaturen im Ofen von links nach rechts $T = 1300 \text{ K}$, 1400 K und 1500 K . Die Anfangsbedingungen sind 500 ppm NH_3 , 4 \% O_2 und $2 \text{ \% H}_2\text{O}$, $u_i = 0.175 \text{ m/s}$, $u_o = 0.0319 \text{ m/s}$.

Die NH_3 -, O_2 -, H_2O -Konzentration und die Eintrittsgeschwindigkeit werden konstant gehalten. Die Temperatur im Ofen ist der untersuchte Parameter und wird auf 1300 K, 1400 K und 1500 K gesetzt.

In der Abbildung 8.7 ist zu sehen, dass die Mischungszone mit steigender Temperatur im Ofen dünner wird, d. h. das NH_3 reagiert schneller zu NO. Dazu ändert sich die Position der Mischungszone, die in Richtung des inneren Rohrs verschoben wird, wenn die Temperatur im Ofen steigt.

Im Abschnitt 8.4.1 wurde gezeigt, dass die NO-Emissionen steigen, wenn die Temperatur im Ofen steigt. In der Abbildung 8.8 sind die entsprechenden zweidimensionalen NO-Verteilungen für eine NH_3 -Konzentration von 500 ppm dargestellt. Die NO-Entstehung durch NH_3 -Oxidation ist größer, wenn die Temperatur im Ofen steigt. Einige NO-Radikale werden hinter der Mischungszone abgebaut, so dass der maximale Wert der NO-Radikale nicht dem Wert der NO-Emissionen entspricht. Durch den reduzierten Reaktionsmechanismus von Glarborg werden einige NO-Radikale in N_2 umgewandelt. Dies ist eine bekannte Eigenschaft der NH_3 -Oxidation und begründet den SHR-Prozess (siehe Abschnitt 8.3.1). Eine integrale Reaktionsflussanalyse des Reaktionsmechanismus von Glarborg bestätigt diese Eigenschaft. Aus der Abbildung 8.9 erkennt man, dass die NH_3 -Radikale zu NH_2 -Radikalen oxidiert werden. Anschließend werden diese NH_2 -Radikale zu ca. 60 % in NH umgewandelt. NH wird weiter zu NO umgesetzt. Das gebildete NO kann jedoch wieder mit NH_2 zu N_2 reagieren. Diese Reaktion verläuft direkt oder über NNH .

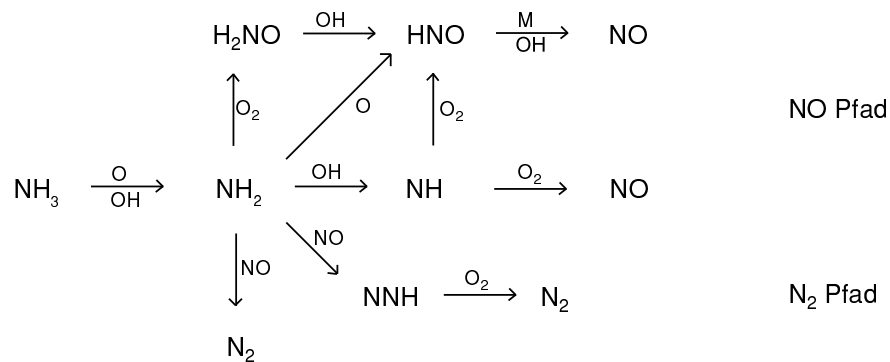


Abbildung 8.9: Vereinfachtes Reaktionsschema der NH_3 -Oxidation bei Temperaturen von ca. 1500 K und mit dem Reaktionsmechanismus von Glarborg.

Um Änderungen der Form und der Position der Mischungszone sowie die Reduzierung der NO-Radikale hinter der Mischungszone zu verdeutlichen, werden eindimensionale Darstellungen der NH_3 - und NO-Verteilungen entlang der Linie, die in der Mitte des inneren Rohrs verläuft, dargestellt (siehe Abbildung 8.10). Das Ende der Mischungszone wird definiert als der Ort, in dem die NH_3 -Konzentration Null ist. Für eine Temperatur im Ofen von 1300 K erstreckt sich die Mischungszone bis ca. 400 mm und ist damit ca. 110 mm lang. Wenn die Temperatur im Ofen 1400 K bzw. 1500 K beträgt, ist die Mischungszone dünner und ist jeweils 20 bzw. 10 mm lang. Der Anfang der Mischungszone wird definiert als der Ort, in dem NH_3 beginnt, sich zu vermindern. Sie verschiebt sich in Richtung des inneren Rohrs. Zwischen $T = 1300$ K und $T = 1500$ K nähert sich die Mischungszone ca. 10 mm dem inneren Rohr. In der Abbildung 8.10 (rechts) ist

die Verminderung der NO-Radikale hinter der Mischungszone ebenfalls zu sehen. Diese Verminderungen betragen für $T = 1300$ K, $T = 1400$ K bzw. $T = 1500$ K ca. 25 %, 12 % bzw. 32 %.

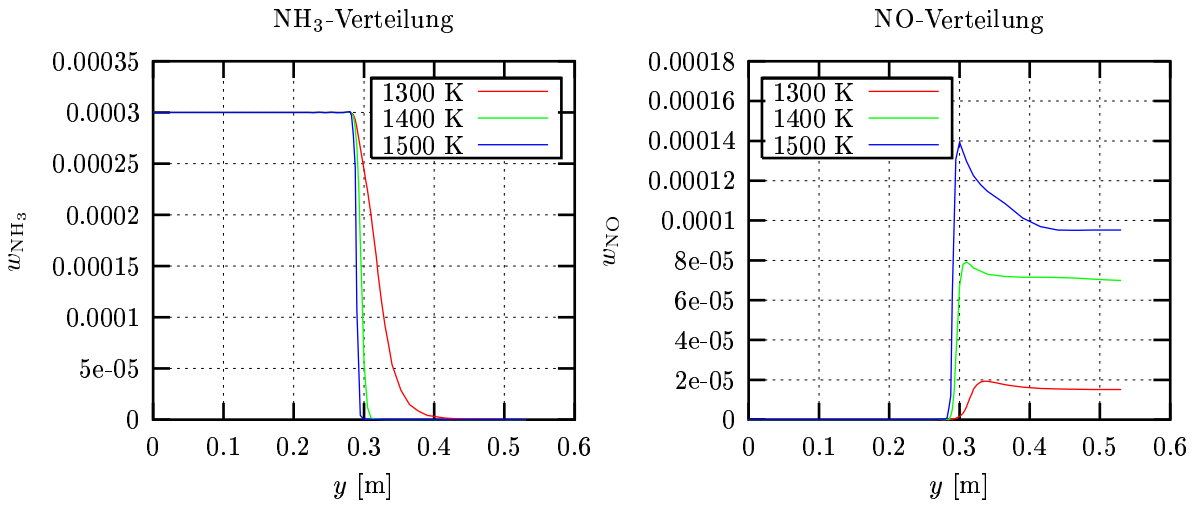


Abbildung 8.10: NH_3 - (links) und NO-Verteilung (rechts) als Funktion der y -Koordinate für verschiedene Temperatur im Ofen (Reaktionsmechanismus nach Glarborg). Die Anfangsbedingungen sind 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 und 2 % H_2O , $u_i = 0.175$ m/s, $u_o = 0.0319$ m/s.

Reaktionsmechanismus von Dean In diesem Paragraph sind analog zum Reaktionsmechanismus von Glarborg zweidimensionale Darstellungen der NH_3 - und NO-Verteilungen abgebildet. Die NH_3 -Verteilung ist in Abbildung 8.11 zu sehen.

Große Veränderungen in der NH_3 -Verteilung zwischen den beiden Mechanismen treten nicht auf. Form und Position der Mischungszone werden kaum verändert (siehe Paragraph 8.4.2). Der größte Unterschied tritt für eine Temperatur im Ofen von 1400 K auf und ist eine breitere Mischungszone, die weiter stromab beginnt als in den Ergebnissen mit dem Reaktionsmechanismus von Glarborg (vgl. Abbildung 8.10 und Abbildung 8.13 (links)).

Sowohl für den Reaktionsmechanismus von Glarborg als auch bei dem von Dean, verursacht eine Erhöhung der Temperatur im Ofen eine Erhöhung des Maximalwertes der NO-Radikale. Jedoch sehen die NO-Verteilungen mit dem Reaktionsmechanismus von Dean deutlich anders aus (siehe Abbildung 8.12).

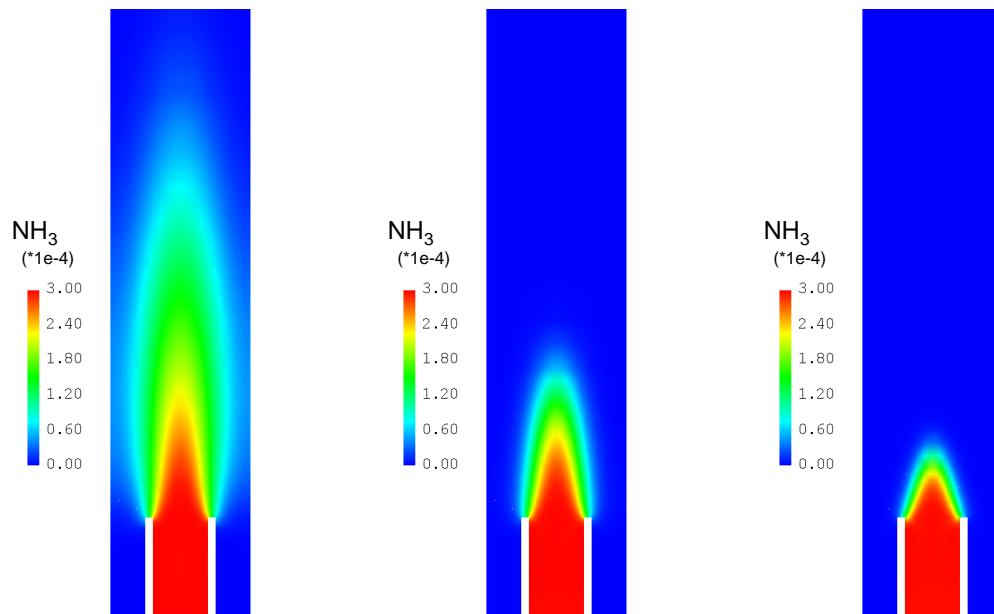


Abbildung 8.11: Darstellung der NH_3 -Verteilung (Reaktionsmechanismus nach Dean) in Massenbrüchen für drei verschiedene Temperaturen im Ofen von links nach rechts $T = 1300$ K, 1400 K und 1500 K. Die Anfangsbedingungen sind 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , 2 % H_2O , $u_i = 0.175$ m/s, $u_o = 0.0319$ m/s.

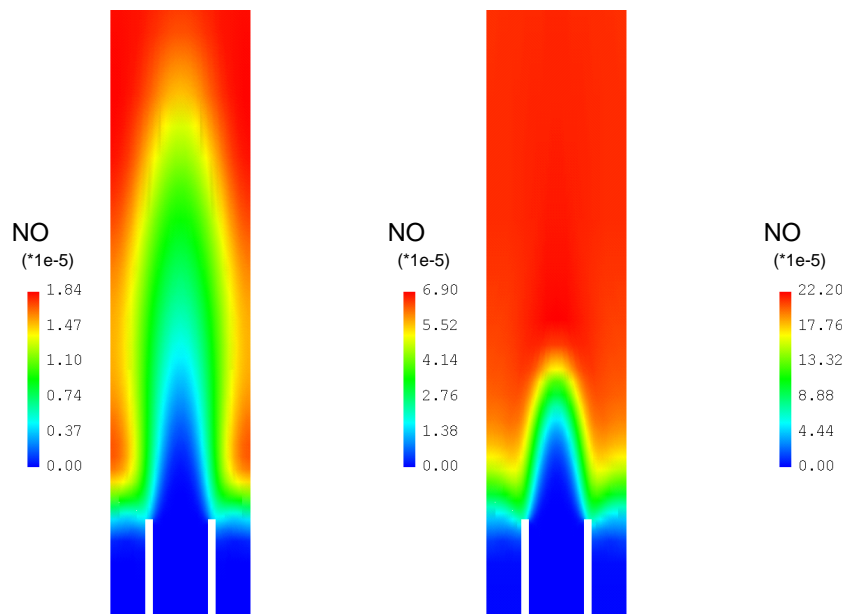


Abbildung 8.12: Darstellung der NO -Verteilung (Reaktionsmechanismus nach Dean) in Massenbrüchen für verschiedene Temperaturen im Ofen von links nach rechts $T = 1300$ K, 1400 K und 1500 K. Die Anfangsbedingungen sind 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 und 2 % H_2O , $u_i = 0.175$ m/s, $u_o = 0.0319$ m/s.

Für $T = 1300$ und 1400 K ist die NO-Entstehung progressiver, d. h. der Maximalwert der NO-Radikale tritt weiter hinter der Mischungszone auf. Für diese beiden Fälle werden NO-Radikale hinter der Mischungszone nur schwach abgebaut. Im Gegensatz dazu ist der NO-Abbau für eine Temperatur von 1500 K größer als mit dem Reaktionsmechanismus von Glarborg. Der Maximalwert der NO Radikale ist ebenfalls größer. In der Abbildung 8.13 (rechts) wird der Abbau der NO-Radikale hinter der Mischungszone mit eindimensionalen Darstellungen der NO-Verteilungen verdeutlicht. Die Reduzierung der NO-Radikale ist für $T = 1300$ K vernachlässigbar. Für $T = 1400$ K bzw. $T = 1500$ K beträgt sie 6% bzw. 83% .

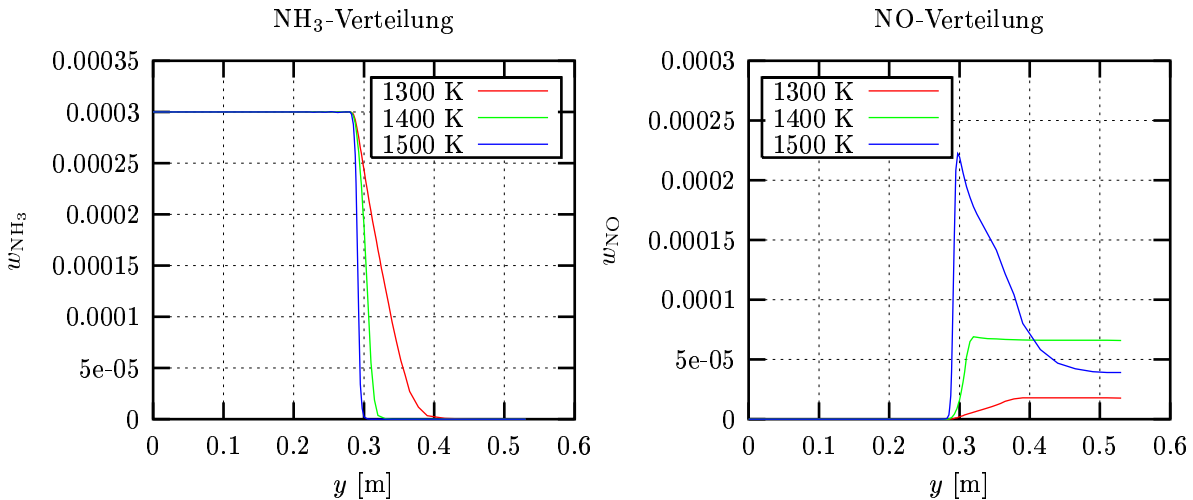


Abbildung 8.13: NH_3 - (links) und NO-Verteilung (rechts) als Funktion der y -Koordinate für verschiedene Temperatur im Ofen (Reaktionsmechanismus nach Dean). Die Anfangsbedingungen sind 500 ppm NH_3 , 4% O_2 und 2% H_2O , $u_i = 0.175$ m/s, $u_o = 0.0319$ m/s.

Um die NO-Emissionen, die durch Mischungslimitierung und unter isothermischer Oxidation von Ammoniak entstehen, besser quantitativ modellieren zu können, scheint es notwendig zu sein, einen detaillierteren Ammoniak-Reaktionsmechanismus zu nutzen. Die Berechnung des Reaktors mit einem nichtreduzierten NH_3 -Reaktionsmechanismus, der ca. 29 Spezies enthält, ist zwar möglich, aber rechenaufwändig. Um der Rechenaufwand zu vermindern, wäre es möglich, nur einen Teil des Reaktors zu modellieren. Die Modellierung des Anfangs des Ofens benötigt viele Gitterpunkte, um die „Unterschwinger“ zu vermindern (siehe Abbildung 8.4). Wenn ausschließlich der Teil des Reaktors, der im Ofen ist, modelliert würde, vermindert sich deutlich der Rechenaufwand. Dies ist aber eine weitere Vereinfachungsannahme der Modellierung, die vor ihrem Einsatz zunächst geprüft werden müsste.

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Modellierung und die Simulation von zwei Problemen aus dem komplexen Themengebiet der reaktiven Strömung. Beide Fälle wurden mit Hilfe von detaillierten Reaktionsmechanismen und Transportmodellen behandelt. Zunächst wurde eine laminare Flamme in einem industriellen Lamellenbrenner untersucht. Der zweite Schwerpunkt der Arbeit stellt die Oxidation von Ammoniak in einem Diffusionsreaktor dar. Gemeinsames Ziel beider Themen ist die Reduzierung von Schadstoff-Emissionen durch Optimierung von Reaktionsbedingungen. Unterschiede liegen in dem untersuchten Brennstoff, der Verbrennungsart und der Geometrie. Während der Lamellenbrenner ein Beispiel einer vorgemischten Methan-Flamme mit großen Temperaturgradienten darstellt, zeichnet sich der Diffusionsreaktor durch ein Mischungsproblem von verdünntem Ammoniak unter isothermischen Bedingungen aus. Weiterhin unterscheiden sich beide Probleme in der Größenordnung der Geometrie, da der Lamellenbrenner ca. 25 mal kleiner als der Diffusionsreaktor ist.

Im Folgenden werden zunächst die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung des Lamellenbrenners zusammengefasst. Die Resultate der Modellierung des Diffusionsreaktors werden anschließend beschrieben.

Mit den Navier-Stokes-Gleichungen für reaktive Strömungen ist es möglich, den Lamellenbrenner zu modellieren. Vereinfachungen in der Geometrie des Brenners müssen getroffen werden, um den Rechenaufwand zu begrenzen. Der Brenner wird als eine Wiederholung von Lamellen, die mit zweidimensionalen Simulationen beschrieben werden können, betrachtet.

Die Navier-Stokes Gleichungen für reaktive Strömungen werden unter Benutzung primitiver Variablen umgeformt, da diese Formulierung für Verbrennung mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten geeignet ist. Die Diskretisierung der Gleichungen kann so besser implementiert werden. Mit der Näherung für kleine Mach-Zahlen ist das Gleichungssystem in primitiven Variablen gut konditioniert.

Für den Brenner wird die Modellierung der Chemie mit einem detaillierten C_1 -Mechanismus durchgeführt. Dieser C_1 -Mechanismus besteht aus 17 Spezies und 42 reversiblen Reaktionen. Er enthält die Bildung des thermischen NO. Die Modellierung des prompten NO benötigt größere Mechanismen mit C_2 -Spezies, weshalb das Prompt-NO nur mit eindimensionalen Simulationen berechnet wird. Die molekularen Transportprozesse Diffusion, Wärmeleitung und Viskosität werden in der Modellierung detailliert berücksichtigt.

Die nichtlinearen Gleichungssysteme, die aus der Modellierung resultieren, werden mit der Finite-Elemente-Methode diskretisiert. Diese Methode ist für die Modellierung komplexer Geometrien und zur Erzeugung von unstrukturierten Gittern geeignet. Das mit einem Zeitschritt-Verfahren stabilisiert Quasi-Newton-Verfahren löst die nichtlinearen Gleichungssysteme. Die erhaltenen linearen Gleichungssysteme werden mit der GMRES-Methode gelöst. Eine stationäre Lösung erhält man nur durch das Verwenden eines adaptiven Gitters.

Die berechneten Ergebnisse werden mit Experimenten verglichen. Für die Geometrie 1 sind die CO-, CO₂- und NO-Emissionen in Übereinstimmung mit den Messungen. Auf dieser Basis wird der Einfluss der Eintrittsgeschwindigkeit, der Temperatur an den Lamellen, der Luftzahl und der Umgebungstemperatur auf die Schadstoff-Emissionen und

auf die Flammenfront untersucht. Folgende wichtige Ergebnisse werden herausgearbeitet:

- Die Flammenfront wird dünner und wellenförmiger mit zunehmender Eintrittsgeschwindigkeit. Die Schadstoff-Emissionen steigen mit steigender Eintrittsgeschwindigkeit.
- Die Temperatur an den Lamellen und die Luftzahl sind wichtige Parameter für die Flammenstabilität: Höhere Temperaturen an den oberen Lamellenkanten erhöhen die Flammenstabilität. Für eine Luftzahl $\lambda > 1.30$ ist die Flamme ausschließlich durch die langen Lamellen am Brenner stabilisiert. Die Krümmung der Flamme steigt mit zunehmender Luftzahl.
- Die optimale Luftzahl bezüglich der Schadstoff-Emissionen liegt zwischen $\lambda = 1.15$ und $\lambda = 1.30$.
- Die Umgebungstemperatur hat einen geringen aber komplexen Effekt auf die Schadstoff-Emissionen.

Zur Optimierung des Brenners wird eine neue Lamellengeometrie untersucht. Dabei besitzen alle Lamellen eine identische Länge. Die neue Geometrie (Geometrie 2) ergibt größere Schadstoff-Emissionen als die Geometrie 1, da die Abgastemperatur der Geometrie 2 höher ist. Unterschiedliche Lamellenlängen haben einen positiven Effekt auf die Abgastemperatur und auf die Schadstoff-Emissionen. Weiterhin erhöht sich damit die Flammenstabilität: Die Flamme hebt in der Geometrie 2 früher ab als in der Geometrie 1.

Für die Geometrie 2 wurden Länge und Dicke der Lamelle sowie der Lamellenabstand variiert. Diese Variationen verursachen nur kleine Änderungen in der Abgastemperatur. Da die Abgastemperatur aber ein sehr sensitiver Parameter bezüglich der chemischen Reaktionen ist, werden die Schadstoff-Emissionen dadurch deutlich geändert. Eine Verminderung der Schadstoff-Emissionen kann durch längere und dünnere Lamellen sowie durch größere Abstände erzielt werden.

Anschliessend wird der Brenner mit einem C_2 -Mechanismus berechnet, um die aus diesem Mechanismus berechneten CO-Emissionen mit denen aus dem C_1 -Mechanismus zu vergleichen. Für eine Belastung von ca. 12 kW sind die berechneten CO-Emissionen für beide Mechanismen vergleichbar. Für eine Belastung von ca. 27 kW sind die CO-Emissionen aus dem C_2 -Mechanismus ca. 5 mal niedriger als diejenigen aus dem C_1 -Mechanismus. Diese Abweichung in den CO-Emissionen ergibt sich aus der ca. 10 % niedriger berechneten Temperatur mit dem C_2 -Mechanismus.

Der Diffusionsreaktor wird ebenfalls mit den Navier-Stokes Gleichungen für reaktive Strömungen modelliert. Jedoch müssen diese Gleichungen mit zylindrischen Koordinaten berechnet werden, um die Form des Reaktors zu modellieren.

Die Modellierung der Chemie wird mit zwei vereinfachten detaillierten Ammoniak-Mechanismen durchgeführt. Der erste stammt von Glarborg und enthält 16 Spezies und 65 reversible Reaktionen und der zweite stammt von Dean und enthält 15 Spezies und 31 reversible Reaktionen.

Die berechneten Ergebnisse aus den Reaktionsmechanismen von Glarborg und Dean werden mit Experimenten verglichen. Mit dem Reaktionsmechanismus von Glarborg werden die NO-Emissionen durch die Simulationen qualitativ richtig reproduziert. Sie sind

aber um 15 % bis 55 % niedriger als die gemessenen. Der Einfluss der Temperatur im Ofen und der NH_3 -Konzentration auf die NO-Emissionen und auf die Mischungszone wird untersucht. Die NO-Emissionen steigen und die Mischungszone wird dünner, wenn die Temperatur im Ofen steigt. Wenn die NH_3 -Konzentration steigt, steigen die NO-Emissionen ebenfalls. Dabei vermindert sich die NH_3 -Konversion. Die ist eine bekannte Eigenschaft der NH_3 -Oxidation und wird als so genannte Selbsthemmung bezeichnet.

Der Reaktionsmechanismus von Dean ergibt in einem weiten Parameterbereich deutlich schlechtere Ergebnisse als der Reaktionsmechanismus von Glarborg. Bei dem untersuchten Maximalwert von 1500 K ergeben sich sogar große qualitative Unterschiede zu den Experimenten. Dieser Mechanismus ist nicht geeignet für die Untersuchung von Temperatureffekten auf die NH_3 -Oxidation.

Eine mögliche Verbesserung der Übereinstimmung mit gemessenen und berechneten NO-Emissionen könnte durch Verwendung eines detaillierteren NH_3 -Reaktionsmechanismus erzielt werden.

Andere Parameter der NH_3 -Oxidation, wie die Eintrittsgeschwindigkeit, die Gegenwart von CH_4 oder der Einfluss der Sauerstoff-Konzentration, sind ebenfalls von Interesse und sollten im zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

A Reaktionsmechanismus

Das Symbol (\rightleftharpoons) zeigt an, dass die Rückreaktion mit berechneten Reaktionsparametern berücksichtigt wird. Angegeben sind jeweils die Arrhenius Parameter der Hinreaktion. Einheiten sind cm, mol, s (A_r) und kJ/mol (E_{ar}).

A.1 C₁-Reaktionsmechanismus [6]

Die erste Tabelle enthält den detaillierten C₁-Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von Methan (Stoß-Effektivitäten: $[M']=21.0 \cdot [\text{H}_2\text{O}] + 3.3 \cdot [\text{H}_2]$, $[M'']=6.0 \cdot [\text{H}_2\text{O}] + 3.0 \cdot [\text{H}_2]$, $M'''=20.0 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$).

						A_r	β_r	E_{ar}
CH ₄	+	M	\rightleftharpoons	CH ₃	+ H + M	6.30×10^{14}	0.00	435.14
CH ₄	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃	+ HO ₂	7.90×10^{13}	0.00	234.30
CH ₄	+	H	\rightleftharpoons	CH ₃	+ H ₂	2.20×10^{04}	3.00	36.61
CH ₄	+	O	\rightleftharpoons	CH ₃	+ OH	1.60×10^{06}	2.36	30.96
CH ₄	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₃	+ H ₂ O	1.60×10^{06}	2.10	10.29
CH ₂ O	+	OH	\rightleftharpoons	HCO	+ H ₂ O	7.53×10^{12}	0.00	0.70
CH ₂ O	+	H	\rightleftharpoons	HCO	+ H ₂	3.31×10^{14}	0.00	43.93
CH ₂ O	+	M	\rightleftharpoons	HCO	+ H + M	3.31×10^{16}	0.00	338.90
CH ₂ O	+	O	\rightleftharpoons	HCO	+ OH	1.81×10^{13}	0.00	12.90
HCO	+	OH	\rightleftharpoons	CO	+ H ₂ O	5.00×10^{12}	0.00	0.00
HCO	+	M	\rightleftharpoons	CO	+ H + M	7.14×10^{14}	0.00	70.29
HCO	+	H	\rightleftharpoons	CO	+ H ₂	4.00×10^{13}	0.00	0.00
HCO	+	O	\rightleftharpoons	OH	+ CO	1.00×10^{13}	0.00	0.00
HCO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO	+ HO ₂	3.00×10^{12}	0.00	0.00
CO	+	O + M	\rightleftharpoons	CO ₂	+ M	7.10×10^{13}	0.00	-19.00
CO	+	OH	\rightleftharpoons	CO ₂	+ H	1.51×10^{07}	1.30	-3.17
CO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂	+ O	1.60×10^{13}	0.00	171.54
CH ₃	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ O	+ O	7.00×10^{12}	0.00	107.33
CH ₃ O	+	M	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ H + M	2.40×10^{13}	0.00	120.55
CH ₃ O	+	H	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ H ₂	2.00×10^{13}	0.00	0.00
CH ₃ O	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ H ₂ O	1.00×10^{13}	0.00	0.00
CH ₃ O	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ OH	1.00×10^{13}	0.00	0.00
CH ₃ O	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ HO ₂	6.30×10^{10}	0.00	10.88
CH ₃	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ OH	5.20×10^{13}	0.00	144.66
CH ₃	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ H	6.80×10^{13}	0.00	0.00
CH ₃	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ H ₂	7.50×10^{12}	0.00	0.00
HO ₂	+	CO	\rightleftharpoons	CO ₂	+ OH	5.80×10^{13}	0.00	95.96
H ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	OH	+ OH	1.70×10^{13}	0.00	199.91
OH	+	H ₂	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ H	1.17×10^{09}	1.30	15.17
H	+	O ₂	\rightleftharpoons	OH	+ O	2.00×10^{14}	0.00	70.29

							A_r	β_r	E_{ar}
O	+	H ₂	\rightleftharpoons	OH	+	H	1.80×10^{10}	1.00	36.93
H	+	O ₂	+	M'	\rightleftharpoons	HO ₂ + M'	2.30×10^{18}	-0.80	0.00
H	+	O ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	HO ₂ + O ₂	6.70×10^{19}	-1.42	0.00
H	+	O ₂	+	N ₂	\rightleftharpoons	HO ₂ + N ₂	6.70×10^{19}	-1.42	0.00
OH	+	HO ₂	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O ₂	5.00×10^{13}	0.00	4.18
H	+	HO ₂	\rightleftharpoons	OH	+	OH	2.50×10^{14}	0.00	7.95
O	+	HO ₂	\rightleftharpoons	O ₂	+	OH	4.80×10^{13}	0.00	4.18
OH	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O	6.00×10^{08}	1.30	0.00
H ₂	+	M''	\rightleftharpoons	H	+	H + M''	6.99×10^{18}	-1.00	436.08
O ₂	+	M	\rightleftharpoons	O	+	O + M	6.91×10^{18}	-1.00	496.41
H	+	OH	+	M'''	\rightleftharpoons	H ₂ O + M'''	2.10×10^{22}	-2.00	0.00
H	+	HO ₂	\rightleftharpoons	H ₂	+	O ₂	2.50×10^{13}	0.00	2.93
N	+	NO	\rightleftharpoons	N ₂	+	O	3.27×10^{12}	0.30	0.00
N	+	O ₂	\rightleftharpoons	NO	+	O	6.40×10^{09}	1.00	26.10

A.2 C₂-Reaktionsmechanismus [32]

Die nachfolgende Tabelle enthält den detaillierten C₂-Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von Methan. Die geschätzte Unsicherheit ($\pm A_r \times F$) jeder Reaktionsgeschwindigkeit wird – soweit bekannt – ebenfalls gegeben. Bei druckabhängigen Reaktionen sind die Arrhenius Parameter für 1 bar angegeben.

						A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$			
<u>Reaktionen des Knallgassystems</u>												
O ₂	+	H	\rightleftharpoons	OH	+	O	2.0×10^{14}	0.00	70.3	± 0.2		
H ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	H	5.1×10^{04}	2.67	26.3	± 0.2		
H ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	H	1.0×10^{08}	1.60	13.8	± 0.3		
OH	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O	1.5×10^{09}	1.14	0.4	± 0.2		
H	+	H	+	M	\rightleftharpoons	H ₂	+	M	1.8×10^{18}	-1.0	0.0	± 0.5
O	+	O	+	M	\rightleftharpoons	O ₂	+	M	2.9×10^{17}	-1.0	0.0	± 0.3
H	+	OH	+	M	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	M	2.2×10^{22}	-2.0	0.0	± 0.3
H	+	O ₂	+	M	\rightleftharpoons	HO ₂	+	M	2.3×10^{18}	-0.8	0.0	± 0.5
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	OH	+	OH	1.5×10^{14}	0.00	4.2	± 0.3		
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂	+	O ₂	2.5×10^{13}	0.00	2.9	± 0.3		
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O	3.0×10^{13}	0.00	7.2	± 0.3		
HO ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	O ₂	1.8×10^{13}	0.00	-1.7	± 0.5		
HO ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O ₂	6.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5		
HO ₂	+	HO ₂	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂	+	O ₂	2.5×10^{11}	0.00	-5.2	± 0.3		
OH	+	OH	+	M	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂	+	M	3.3×10^{22}	-2.0	0.0	± 0.5
H ₂ O ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂	+	HO ₂	1.7×10^{12}	0.00	15.7	± 0.3		
H ₂ O ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	OH	1.0×10^{13}	0.00	15.0	± 0.3		
H ₂ O ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	HO ₂	2.8×10^{13}	0.00	26.8	± 0.3		
H ₂ O ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	HO ₂	5.4×10^{12}	0.00	4.2	± 0.2		

					A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von CO und CO₂</u>								
CO	+	OH	\rightleftharpoons	CO ₂ + H	6.0×10^{06}	1.50	-3.1	± 0.5
CO	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CO ₂ + OH	1.5×10^{14}	0.00	98.7	± 0.3
CO	+	O	+ M	\rightleftharpoons CO ₂ + M	7.1×10^{13}	0.00	-19.0	± 0.5
CO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂ + O	2.5×10^{12}	0.00	200.0	± 0.5

<u>Reaktionen von CH</u>								
CH	+	O	\rightleftharpoons	CO + H	4.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
CH	+	O ₂	\rightleftharpoons	CHO + O	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
CH	+	CO ₂	\rightarrow	CHO + CO	3.4×10^{12}	0.00	2.9	± 1.0
CH	+	H ₂ O	\rightarrow	³ CH ₂ + OH	1.9×10^{12}	0.00	-3.2	± 1.0
CH	+	H ₂ O	\rightarrow	CH ₂ O + CHO	3.8×10^{12}	0.00	-3.2	± 1.0
CH	+	OH	\rightarrow	CHO + H	3.0×10^{13}	0.00	0.0	

<u>Reaktionen von CHO</u>								
CHO	+	M	\rightleftharpoons	CO + H + M	7.1×10^{14}	0.00	70.3	± 0.5
CHO	+	H	\rightleftharpoons	CO + H ₂	9.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
CHO	+	O	\rightleftharpoons	CO + OH	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
CHO	+	O	\rightleftharpoons	CO ₂ + H	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
CHO	+	OH	\rightleftharpoons	CO + H ₂ O	1.0×10^{14}	0.00	0.0	± 0.3
CHO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO + HO ₂	3.0×10^{12}	0.00	0.0	± 0.3
CHO	+	CHO	\rightleftharpoons	CH ₂ O + CO	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3

<u>Reaktionen von CH₂</u>								
³ CH ₂	+	H	\rightleftharpoons	CH + H ₂	6.0×10^{12}	0.00	-7.5	± 0.7
³ CH ₂	+	O	\rightarrow	CO + H + H	8.4×10^{12}	0.00	0.0	± 0.7
³ CH ₂	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂ + H ₂	1.2×10^{13}	0.00	3.4	± 0.5
³ CH ₂	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂ + H + H	1.1×10^{14}	0.00	3.4	± 0.5
³ CH ₂	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄ + H	4.2×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
³ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO + OH + H	1.3×10^{13}	0.00	6.2	± 0.3
³ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂ + H ₂	1.2×10^{13}	0.00	6.2	± 0.3
¹ CH ₂	+	M	\rightleftharpoons	³ CH ₂ + M	1.2×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
¹ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO + OH + H	3.1×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
¹ CH ₂	+	H ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ + H	7.2×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3

					A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$	
<u>Reaktionen von CH₂O</u>									
CH ₂ O	+	M	\rightleftharpoons	CHO + H	+ M	5.0×10^{16}	0.00	320.0	± 0.3
CH ₂ O	+	H	\rightleftharpoons	CHO + H ₂		3.2×10^{10}	1.05	13.7	± 0.5
CH ₂ O	+	O	\rightleftharpoons	CHO + OH		4.2×10^{11}	0.57	11.6	± 0.3
CH ₂ O	+	OH	\rightleftharpoons	CHO + H ₂ O		3.4×10^{09}	1.18	-1.9	± 0.5
CH ₂ O	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CHO + H ₂ O ₂		3.0×10^{12}	0.00	54.7	± 0.5
CH ₂ O	+	CH ₃	\rightleftharpoons	CHO + CH ₄		1.0×10^{11}	0.00	25.5	± 0.3
CH ₂ O	+	O ₂	\rightleftharpoons	CHO + HO ₂		6.0×10^{13}	0.00	170.7	± 0.5

Reaktionen von CH₃

CH ₃	+	M	\rightleftharpoons	³ CH ₂ + H	+ M	1.0×10^{16}	0.00	379.0	± 0.5
CH ₃	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ O + H		8.4×10^{13}	0.00	0.0	± 0.2
CH ₃	+	H	\rightleftharpoons	CH ₄		1.9×10^{36}	-7.0	38.0	± 0.5
CH ₃	+	OH	\rightarrow	CH ₃ O + H		2.3×10^{14}	0.00	64.8	± 0.7
CH ₃ O	+	H	\rightarrow	CH ₃ + OH		4.8×10^{16}	-0.13	88.0	± 0.7
CH ₃	+	O ₂	\rightarrow	CH ₂ O + OH		3.4×10^{11}	0.00	37.4	± 0.5
CH ₃	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ O + OH		1.8×10^{13}	0.00	0.0	± 0.7
CH ₃	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CH ₄ + O ₂		3.6×10^{12}	0.00	0.0	± 0.7
CH ₃	+	CH ₃	\rightarrow	C ₂ H ₄ + H ₂		1.0×10^{16}	0.00	134.0	± 0.5
CH ₃	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₆		1.7×10^{53}	-12.0	81.2	± 0.3
CH ₃	+	M	\rightleftharpoons	CH + H ₂	+ M	6.9×10^{14}	0.0	345.03	

Reaktionen von CH₃O

CH ₃ O	+	M	\rightleftharpoons	CH ₂ O + H	+ M	5.0×10^{13}	0.00	105.0	± 1.0
CH ₃ O	+	H	\rightleftharpoons	CH ₂ O + H ₂		1.8×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
CH ₃ O	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₂ O + HO ₂		4.0×10^{10}	0.00	8.9	± 0.3
CH ₂ O	+	CH ₃ O	\rightarrow	CH ₃ OH + CHO		6.0×10^{11}	0.00	13.8	± 0.5
CH ₃ OH	+	CHO	\rightarrow	CH ₂ O + CH ₃ O		6.5×10^{09}	0.00	57.2	± 0.5
CH ₃ O	+	O	\rightleftharpoons	CH ₃ + O ₂		1.1×10^{13}	0.00	0.0	± 0.7
CH ₃ O	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ O + OH		1.4×10^{12}	0.00	0.0	± 0.7

Reaktionen von CH₂OH

CH ₂ OH	+	M	\rightleftharpoons	CH ₂ O + H	+ M	5.0×10^{13}	0.00	105.0	± 1.0
CH ₂ OH	+	H	\rightleftharpoons	CH ₂ O + H ₂		3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
CH ₂ OH	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₂ O + HO ₂		1.0×10^{13}	0.00	30.0	± 1.0

					A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von CH₃O₂</u>								
CH ₃ O ₂	+	M	→	CH ₃ + O ₂ + M	7.2×10^{16}	0.00	111.1	±0.3
CH ₃	+	O ₂	+	M → CH ₃ O ₂ + M	1.4×10^{16}	0.00	-4.6	±0.5
CH ₃ O ₂	+	CH ₂ O	→	CH ₃ O ₂ H + CHO	1.3×10^{11}	0.00	37.7	±0.5
CH ₃ O ₂ H	+	CHO	→	CH ₃ O ₂ + CH ₂ O	2.5×10^{10}	0.00	42.3	±0.5
CH ₃ O ₂	+	CH ₃	→	CH ₃ O + CH ₃ O	3.8×10^{12}	0.00	-5.0	±0.5
CH ₃ O	+	CH ₃ O	→	CH ₃ O ₂ + CH ₃	2.0×10^{10}	0.00	0.0	±0.5
CH ₃ O ₂	+	HO ₂	→	CH ₃ O ₂ H + O ₂	4.6×10^{10}	0.00	-10.9	±0.5
CH ₃ O ₂ H	+	O ₂	→	CH ₃ O ₂ + HO ₂	3.0×10^{12}	0.00	163.3	±0.5
CH ₃ O ₂	+	CH ₃ O ₂	→	CH ₂ O + CH ₃ OH + O ₂	1.8×10^{12}	0.00	0.0	±0.5
CH ₃ O ₂	+	CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + CH ₃ O + O ₂	3.7×10^{12}	0.00	9.2	±0.5

Reaktionen von CH₄

CH ₄	+	H	⇌	H ₂ + CH ₃	1.3×10^{04}	3.00	37.6	±0.2
CH ₄	+	O	⇌	OH + CH ₃	6.9×10^{08}	1.56	35.5	±0.2
CH ₄	+	OH	⇌	H ₂ O + CH ₃	1.6×10^{07}	1.83	11.6	±0.15
CH ₄	+	HO ₂	⇌	H ₂ O ₂ + CH ₃	1.1×10^{13}	0.00	103.1	±0.3
CH ₄	+	CH	⇌	C ₂ H ₄ + H	3.0×10^{13}	0.00	-1.7	±1.0
CH ₄	+	³ CH ₂	⇌	CH ₃ + CH ₃	1.3×10^{13}	0.00	39.9	±0.5

Reaktionen von CH₃OH

CH ₃ OH			⇌	CH ₃ + OH	9.5×10^{29}	-4.3	404.1	±0.5
CH ₃ OH	+	H	⇌	CH ₂ OH + H ₂	4.0×10^{13}	0.00	25.5	±0.3
CH ₃ OH	+	O	⇌	CH ₂ OH + OH	1.0×10^{13}	0.00	19.6	±0.4
CH ₃ OH	+	OH	⇌	CH ₂ OH + H ₂ O	1.0×10^{13}	00.0	7.1	±0.5
CH ₃ OH	+	HO ₂	→	CH ₂ OH + H ₂ O ₂	6.3×10^{12}	00.0	81.1	±0.5
CH ₂ OH	+	H ₂ O ₂	→	HO ₂ + CH ₃ OH	1.0×10^{07}	1.70	47.9	±0.5
CH ₃ OH	+	CH ₃	⇌	CH ₄ + CH ₂ OH	9.0×10^{12}	0.00	41.1	±1.0
CH ₃ O	+	CH ₃ OH	→	CH ₂ OH + CH ₃ OH	2.0×10^{11}	0.00	29.3	±0.5
CH ₂ OH	+	CH ₃ OH	→	CH ₃ O + CH ₃ OH	2.2×10^{04}	1.70	45.4	±0.5
CH ₃ OH	+	CH ₂ O	→	CH ₃ O + CH ₃ O	1.5×10^{12}	0.00	333.2	±0.5
CH ₃ O	+	CH ₃ O	→	CH ₃ OH + CH ₂ O	3.0×10^{13}	0.00	0.0	±0.5

					A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von CH₃O₂H</u>								
CH ₃ O ₂ H		\rightleftharpoons	CH ₃ O	+ OH	4.0×10^{15}	0.00	180.5	± 1.0
CH ₃ O ₂ H	+ OH	\rightarrow	CH ₃ O ₂	+ H ₂ O	2.6×10^{12}	0.00	0.0	± 0.4
<u>Reaktionen von C₂H</u>								
C ₂ H	+ O	\rightleftharpoons	CO	+ CH	1.0×10^{13}	0.00	0.0	± 1.0
C ₂ H	+ O ₂	\rightleftharpoons	HCCO	+ O	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
<u>Reaktionen von HCCO</u>								
HCCO	+ H	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+ CO	1.5×10^{14}	0.00	0.0	± 0.4
HCCO	+ O	\rightarrow	CO	+ CO	9.6×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
HCCO	+ ³ CH ₂	\rightarrow	C ₂ H ₃	+ CO	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.7
<u>Reaktionen von C₂H₂</u>								
C ₂ H ₂	+ M	\rightleftharpoons	C ₂ H	+ H	3.6×10^{16}	0.00	446.0	± 0.5
C ₂ H ₂	+ O ₂	\rightleftharpoons	HCCO	+ OH	2.0×10^{08}	1.50	126.0	± 0.7
C ₂ H ₂	+ H	\rightleftharpoons	C ₂ H	+ H ₂	6.0×10^{13}	0.00	116.4	± 1.0
C ₂ H ₂	+ O	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+ CO	1.7×10^{04}	2.80	2.1	± 0.2
C ₂ H ₂	+ O	\rightleftharpoons	HCCO	+ H	1.7×10^{04}	2.80	2.1	± 0.2
C ₂ H ₂	+ OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ C ₂ H	6.0×10^{13}	0.00	54.2	± 1.0
C ₂ H ₂	+ C ₂ H	\rightleftharpoons	C ₄ H ₂	+ H	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
<u>Reaktionen von CH₂CO</u>								
CH ₂ CO	+ M	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+ CO	1.0×10^{16}	0.00	248.0	± 0.5
CH ₂ CO	+ H	\rightleftharpoons	CH ₃	+ CO	3.6×10^{13}	0.00	14.1	± 1.0
CH ₂ CO	+ O	\rightleftharpoons	CHO	+ CHO	2.3×10^{12}	0.00	5.7	± 0.3
CH ₂ CO	+ OH	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ CHO	1.0×10^{13}	0.00	0.0	± 1.0

					A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von C₂H₃</u>								
C ₂ H ₃		\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+ H	4.7×10^{40}	-8.8	194.5	± 0.5
C ₂ H ₃	+ OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ C ₂ H ₂	5.0×10^{13}	0.00	0.0	± 1.0
C ₂ H ₃	+ H	\rightleftharpoons	H ₂	+ C ₂ H ₂	1.2×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
C ₂ H ₃	+ O	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+ OH	1.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
C ₂ H ₃	+ O	\rightleftharpoons	CH ₃	+ CO	1.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
C ₂ H ₃	+ O	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+ CHO	1.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
C ₂ H ₃	+ O ₂	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+ CHO	5.4×10^{12}	0.00	0.0	± 1.0
<u>Reaktionen von CH₃CO</u>								
CH ₃ CO		\rightleftharpoons	CH ₃	+ CO	2.3×10^{26}	-5.0	75.1	± 0.5
CH ₃ CO	+ H	\rightleftharpoons	CH ₂ CO	+ H ₂	2.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
<u>Reaktionen von CH₂CHO</u>								
CH ₂ CHO	+ H	\rightleftharpoons	CH ₂ CO	+ H ₂	2.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
<u>Reaktionen von C₂H₄</u>								
C ₂ H ₄	+ M	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+ H ₂	+ M	7.5×10^{17}	0.00	332.0 ± 0.5
C ₂ H ₄	+ M	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+ H	+ M	8.5×10^{17}	0.00	404.0 ± 0.5
C ₂ H ₄	+ H	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+ H ₂		5.6×10^{14}	0.00	62.9 ± 0.5
C ₂ H ₄	+ O	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+ H		1.0×10^{06}	2.08	0.0 ± 0.3
C ₂ H ₄	+ O	\rightleftharpoons	CH ₃	+ CHO		2.4×10^{06}	2.08	0.0 ± 0.3
C ₂ H ₄	+ OH	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+ H ₂ O		2.2×10^{13}	0.00	24.9 ± 0.5
¹ CH ₂	+ CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+ H		1.6×10^{13}	0.00	-2.38
<u>Reaktionen von CH₃CHO</u>								
CH ₃ CHO	+ M	\rightleftharpoons	CH ₃	+ CHO	+ M	7.0×10^{15}	0.00	342.8 ± 0.4
CH ₃ CHO	+ H	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+ H ₂		2.1×10^{09}	1.16	10.1 ± 0.4
CH ₃ CHO	+ H	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+ H ₂		2.0×10^{09}	1.16	10.1 ± 0.4
CH ₃ CHO	+ O	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+ OH		5.0×10^{12}	0.00	7.6 ± 0.5
CH ₃ CHO	+ O	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+ OH		8.0×10^{12}	0.00	7.6 ± 0.5
CH ₃ CHO	+ O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+ HO ₂		4.0×10^{13}	0.00	164.3 ± 1.0
CH ₃ CHO	+ OH	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+ H ₂ O		2.3×10^{10}	0.73	-4.7 ± 0.3
CH ₃ CHO	+ HO ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+ H ₂ O ₂		3.0×10^{12}	0.00	50.0 ± 0.7
CH ₃ CHO	+ ³ CH ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+ CH ₃		2.5×10^{12}	0.00	15.9 ± 0.5
CH ₃ CHO	+ CH ₃	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+ CH ₄		2.0×10^{-6}	5.64	10.3 ± 0.3

				A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von C₂H₅</u>							
C ₂ H ₅		\rightleftharpoons	C ₂ H ₄ + H	1.0×10^{43}	-9.1	224.2	± 0.5
C ₂ H ₅	+ H	\rightleftharpoons	CH ₃ + CH ₃	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.3
C ₂ H ₅	+ O	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + H	5.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
C ₂ H ₅	+ O	\rightleftharpoons	CH ₂ O + CH ₃	1.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
C ₂ H ₅	+ O ₂	\rightleftharpoons	HO ₂ + C ₂ H ₄	1.1×10^{10}	0.00	-6.3	± 0.3
C ₂ H ₅	+ CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄ + CH ₄	1.1×10^{12}	0.00	0.0	± 0.4
C ₂ H ₅	+ C ₂ H ₅	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆	1.4×10^{12}	0.00	0.0	± 0.4
<u>Reaktionen von C₂H₅O</u>							
C ₂ H ₅ O		\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + H	2.5×10^{14}	0.00	97.0	± 1.0
C ₂ H ₅ O		\rightleftharpoons	CH ₂ O + CH ₃	1.0×10^{15}	0.00	90.4	± 1.0
C ₂ H ₅ O	+ O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + HO ₂	5.0×10^{12}	0.00	16.7	± 0.5
C ₂ H ₅ O	+ OH	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + H ₂ O	1.3×10^{12}	0.00	0.0	± 0.5
C ₂ H ₅ O	+ H	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + H ₂	1.8×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
<u>Reaktionen von CH₃CHOH</u>							
CH ₃ CHOH		\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + H	1.0×10^{14}	0.00	105.0	± 1.0
CH ₃ CHOH	+ H	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + H ₂	3.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
CH ₃ CHOH	+ OH	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + H ₂ O	1.5×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5
CH ₃ CHOH	+ O	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + OH	1.2×10^{14}	0.00	0.0	± 0.5
CH ₃ CHOH	+ O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + HO ₂	1.2×10^{13}	0.00	0.0	± 1.0
<u>Reaktionen von CH₂CH₂OH</u>							
CH ₂ CH ₂ OH		\rightleftharpoons	C ₂ H ₄ + OH	1.0×10^{14}	0.00	140.0	
CH ₂ CH ₂ OH	+ H	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO + H ₂	5.0×10^{13}	0.00	0.0	± 0.5

				A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von C₂H₆</u>							
C ₂ H ₆	+ H	\rightleftharpoons H ₂	+ C ₂ H ₅	1.4×10^{09}	1.50	31.1	± 0.3
C ₂ H ₆	+ O	\rightleftharpoons OH	+ C ₂ H ₅	1.0×10^{09}	1.50	24.4	± 0.15
C ₂ H ₆	+ OH	\rightleftharpoons H ₂ O	+ C ₂ H ₅	7.2×10^{06}	2.00	3.6	± 0.15
C ₂ H ₆	+ HO ₂	\rightleftharpoons H ₂ O ₂	+ C ₂ H ₅	1.7×10^{13}	0.00	85.9	± 0.3
C ₂ H ₆	+ O ₂	\rightleftharpoons HO ₂	+ C ₂ H ₅	6.0×10^{13}	0.00	217.0	± 0.3
C ₂ H ₆	+ ³ CH ₂	\rightleftharpoons CH ₃	+ C ₂ H ₅	2.2×10^{13}	0.00	36.3	± 0.3
C ₂ H ₆	+ CH ₃	\rightleftharpoons C ₂ H ₅	+ CH ₄	1.5×10^{-7}	6.00	25.4	± 0.2

Reaktionen von C₂H₅OH

C ₂ H ₅ OH		\rightleftharpoons CH ₃	+ CH ₂ OH	2.5×10^{16}	0.00	353.0	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ OH	\rightleftharpoons H ₂ O	+ CH ₃ CHOH	5.3×10^{06}	2.00	1.9	± 0.3
C ₂ H ₅ OH	+ OH	\rightleftharpoons H ₂ O	+ C ₂ H ₅ O	1.2×10^{06}	2.00	3.8	± 0.3
C ₂ H ₅ OH	+ OH	\rightleftharpoons H ₂ O	+ CH ₂ CH ₂ OH	8.1×10^{06}	2.00	2.9	± 0.3
C ₂ H ₅ OH	+ O	\rightleftharpoons OH	+ CH ₃ CHOH	7.9×10^{12}	0.00	13.6	± 0.7
C ₂ H ₅ OH	+ O	\rightleftharpoons OH	+ C ₂ H ₅ O	4.8×10^{13}	0.00	28.7	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ O	\rightleftharpoons OH	+ CH ₂ CH ₂ OH	1.0×10^{14}	0.00	31.3	± 0.7
C ₂ H ₅ OH	+ H	\rightleftharpoons H ₂ O	+ C ₂ H ₅	5.9×10^{11}	0.00	14.4	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ H	\rightleftharpoons H ₂	+ CH ₃ CHOH	4.4×10^{12}	0.00	19.1	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ HO ₂	\rightleftharpoons CH ₃ CHOH	+ H ₂ O ₂	6.3×10^{12}	0.00	81.1	± 0.7
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃	\rightleftharpoons CH ₄	+ CH ₃ CHOH	2.0×10^{11}	0.00	36.4	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃	\rightleftharpoons CH ₄	+ CH ₂ CH ₂ OH	2.0×10^{11}	0.00	36.4	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃	\rightleftharpoons CH ₄	+ C ₂ H ₅ O	7.5×10^{10}	0.00	39.3	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃ O	\rightleftharpoons CH ₃ CHOH	+ CH ₃ OH	2.0×10^{11}	0.00	29.3	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₂ O	\rightleftharpoons C ₂ H ₅ O	+ CH ₃ OH	1.5×10^{12}	0.00	333.2	± 0.5
C ₂ H ₅ OH	+ C ₂ H ₅ O	\rightleftharpoons C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃ CHOH	2.0×10^{11}	0.00	29.3	± 0.5

Die nachfolgenden Reaktionen sind zur Beschreibung der Stickoxidbildung dem Kohlenwasserstoff-Mechanismus hinzuzufügen.

						A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$	
<u>Reaktionen von NH₃</u>										
NH ₃	+	H	⇌	NH ₂	+	H ₂	6.36×10^{05}	2.39	42.56	
NH ₃	+	O	⇌	NH ₂	+	OH	1.10×10^{06}	2.10	21.78	±0.3
NH ₃	+	OH	⇌	NH ₂	+	H ₂ O	2.14×10^{06}	2.04	1.41	
NH ₃	+	M	⇌	NH ₂	+	H	1.40×10^{16}	0.06	379.06	
<u>Reaktionen von NH₂</u>										
NH ₂	+	H	⇌	NH	+	H ₂	6.03×10^{12}	0.00	0.00	±1.0
NH ₂	+	O	⇌	NH	+	OH	7.00×10^{12}	0.00	0.00	±0.3
NH ₂	+	O	⇌	HNO	+	H	4.50×10^{13}	0.00	0.00	±0.3
NH ₂	+	O	⇌	NO	+	H ₂	5.00×10^{12}	0.00	0.00	±1.0
NH ₂	+	OH	⇌	NH	+	H ₂ O	9.0×10^{07}	1.50	-1.91	±1
NH ₂	+	NH ₂	⇌	NH	+	NH ₃	6.3×10^{12}	0.00	41.80	
NH ₂	+	O ₂	⇌	HNO	+	OH	4.50×10^{12}	0.00	104.60	
NH ₂	+	O ₂	⇌	NH	+	HO ₂	1.00×10^{14}	0.00	209.19	
NH ₂	+	HO ₂	⇌	NH ₃	+	O ₂	4.53×10^{13}	0.00	0.00	
NH ₂	+	N	⇌	N ₂	+	H	7.20×10^{13}	0.00	0.00	
<u>Reaktionen von NH</u>										
NH	+	H	⇌	N	+	H ₂	1.02×10^{13}	0.00	0.00	±1.0
NH	+	O	⇌	NO	+	H	7.00×10^{13}	0.00	0.00	±0.3
NH	+	OH	⇌	HNO	+	H	4.00×10^{13}	0.00	0.00	
NH	+	OH	⇌	NO	+	H ₂	2.40×10^{13}	0.00	0.00	
NH	+	OH	⇌	N	+	H ₂ O	2.00×10^{09}	1.20	0.025	
NH	+	O ₂	⇌	HNO	+	O	4.61×10^{05}	2.00	27.17	
NH	+	O ₂	⇌	NO	+	OH	1.00×10^{13}	-0.20	20.08	
NH	+	NH	⇌	N ₂	+	H	2.54×10^{13}	0.00	0.4	
NH	+	N	⇌	N ₂	+	H	3.00×10^{13}	0.00	0.00	

					A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von N₂H</u>								
N ₂ H	+	OH	⇌	N ₂ + H ₂ O	3.00×10 ¹³	0.00	0.00	
N ₂ H	+	M	⇌	N ₂ + H + M	1.70×10 ¹²	0.00	59.86	
N ₂ H	+	NO	⇌	N ₂ + HNO	5.00×10 ¹³	0.00	0.00	
N ₂ H	+	O	⇌	N ₂ O + H	1.00×10 ¹⁴	0.00	0.00	
N ₂ H	+	O	⇌	NO + NH	1.00×10 ¹³	0.00	0.00	
<u>Reaktionen von N</u>								
N	+	OH	⇌	NO + H	3.80×10 ¹³	0.00	0.00	
N	+	O ₂	⇌	NO + O	6.40×10 ⁰⁹	1.00	26.10	
N	+	NO	⇌	N ₂ + O	3.27×10 ¹²	0.30	0.00	
N	+	C ₂ H ₂	⇌	HCN + CH	1.04×10 ¹⁵	-0.50	0.00	
N	+	C ₂ H ₃	⇌	HCN + ³ CH ₂	2.00×10 ¹³	0.00	0.00	
N	+	C ₃ H ₃	⇌	HCN + C ₂ H ₂	1.00×10 ¹³	0.00	0.00	
N	+	CO ₂	⇌	NO + CO	1.90×10 ¹¹	0.00	14.21	
N	+	CH	⇌	CN + H	1.30×10 ¹²	0.00	0.00	
N	+	³ CH ₂	⇌	HCN + H	5.00×10 ¹³	0.00	0.00	
CH ₃	+	N	⇌	H ₂ CN + H	7.10×10 ¹³	0.00	0.00	±0.13
<u>Reaktionen von NO</u>								
NO	+	NH ₂	⇌	N ₂ + H ₂ O	2.00×10 ²⁰	-2.60	3.87	
NO	+	NH ₂	⇌	N ₂ + H + OH	4.76×10 ¹⁵	-1.1	0.815	
NO	+	NH ₂	⇌	N ₂ H + OH	3.97×10 ¹¹	0.00	-1.63	
NO	+	NH	⇌	N ₂ + OH	2.16×10 ¹³	-0.23	0.00	
NO	+	NH	⇌	N ₂ O + H	2.94×10 ¹⁴	-0.4	0.00	
NO	+	NH	⇌	N ₂ O + H	-2.16×10 ¹³	-0.23	0.00	
NO	+	OH	+ M	⇌ HNO ₂ + M	5.08×10 ¹²	-2.31	0.28	±0.5
NO	+	CH ₃	⇌	HCN + H ₂ O	1.50×10 ¹²	0.00	91.00	
NO	+	CH ₃	⇌	H ₂ CN + OH	1.00×10 ¹²	0.00	91.00	
NO	+	³ CH ₂	⇌	HCNO + H	2.59×10 ¹²	0.00	25.00	±0.2
NO	+	³ CH ₂	⇌	HCN + OH	5.01×10 ¹¹	0.00	12.000	±0.3
NO	+	CH	⇌	HCN + O	1.20×10 ¹⁴	0.00	0.00	±0.25
NO	+	C ₂ H	⇌	HCN + CO	2.11×10 ¹³	0.00	0.00	
NO	+	¹ CH ₂	⇌	HCN + OH	2.00×10 ¹³	0.00	0.00	
NO	+	CHO	⇌	HNO + CO	7.20×10 ¹²	0.00	0.00	±0.15

					A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von N₂O</u>								
N ₂ O	+	M	\rightleftharpoons	N ₂ + O + M	7.23×10^{17}	-0.73	262.72	± 0.3
N ₂ O	+	H	\rightleftharpoons	N ₂ + OH	9.64×10^{13}	0.00	63.14	± 0.23
N ₂ O	+	OH	\rightleftharpoons	N ₂ + HO ₂	2.00×10^{12}	0.00	41.84	
N ₂ O	+	O	\rightleftharpoons	NO + NO	6.60×10^{13}	0.00	111.41	± 0.3
N ₂ O	+	O	\rightleftharpoons	N ₂ + O ₂	1.02×10^{14}	0.00	117.23	± 0.3
N ₂ O	+	CO	\rightleftharpoons	N ₂ + CO ₂	1.25×10^{12}	0.00	72.31	

Reaktionen von NO₂

NO ₂	+	M	\rightleftharpoons	NO + O + M	1.1×10^{16}	0.00	275.88	
NO ₂	+	O	\rightleftharpoons	NO + O ₂	1.00×10^{13}	0.00	2.51	
NO ₂	+	H	\rightleftharpoons	NO + OH	3.50×10^{14}	0.00	6.27	
NO ₂	+	N	\rightleftharpoons	N ₂ + O ₂	1.81×10^{12}	0.00	0.00	
NO ₂	+	NO ₂	\rightleftharpoons	NO + NO + O ₂	1.60×10^{12}	0.00	109.19	± 0.3
NO	+	HO ₂	\rightleftharpoons	NO ₂ + OH	2.1×10^{12}	0.00	-2.01	
NO ₂	+	CHO	\rightleftharpoons	CO ₂ + NO + H	8.40×10^{15}	-0.75	8.07	
NO ₂	+	CHO	\rightleftharpoons	CO + HNO ₂	2.10×10^{00}	3.29	9.82	
NO ₂	+	CH ₃	\rightleftharpoons	NO + CH ₃ O	1.30×10^{13}	0.00	0.00	
NO ₂	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	NO + CH ₂ O	5.90×10^{13}	0.00	0.00	
NO ₂	+	CH	\rightleftharpoons	NO + CHO	5.90×10^{13}	0.00	0.00	
NO ₂	+	CO	\rightleftharpoons	NO + CO ₂	1.20×10^{14}	0.00	132.09	
NO ₂	+	HCCO	\rightleftharpoons	NCO + CO + OH	5.00×10^{13}	0.00	0.00	
NO ₂	+	HCCO	\rightleftharpoons	HNCO + CO ₂	5.00×10^{13}	0.00	0.00	
NO ₂	+	HCCO	\rightleftharpoons	HCN + CO ₂ + O	5.00×10^{13}	0.00	0.00	

Reaktionen von HNO

HNO	+	H	\rightleftharpoons	NO + H ₂	1.81×10^{13}	0.00	4.157	± 0.7
HNO	+	OH	\rightleftharpoons	NO + H ₂ O	1.33×10^{07}	1.88	-4.00	
HNO	+	N	\rightleftharpoons	NO + NH	1.00×10^{13}	0.00	8.30	
HNO	+	NH ₂	\rightleftharpoons	NO + NH ₃	5.00×10^{13}	0.00	4.20	
HNO	+	M	\rightleftharpoons	NO + H + M	1.50×10^{16}	0.00	203.48	
HNO	+	HNO	\rightleftharpoons	N ₂ O + H ₂ O	3.90×10^{12}	0.00	209.20	
HNO	+	NO	\rightleftharpoons	N ₂ O + OH	2.00×10^{12}	0.00	108.78	
HNO	+	NO ₂	\rightleftharpoons	HNO ₂ + NO	6.02×10^{11}	0.00	8.31	± 0.7
HNO	+	O ₂	\rightleftharpoons	NO + HO ₂	3.16×10^{12}	0.00	12.55	

				A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$
<u>Reaktionen von HNO₂</u>							
HNO ₂	+	H	\rightleftharpoons NO ₂ + H ₂	1.20×10^{13}	0.00	30.72	± 1.3
HNO ₂	+	O	\rightleftharpoons NO ₂ + OH	1.20×10^{13}	0.00	25.08	± 1.0
HNO ₂	+	OH	\rightleftharpoons NO ₂ + H ₂ O	1.30×10^{10}	1.00	0.56	± 0.7
<u>Reaktionen von N₂</u>							
N ₂	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons HCN + NH	4.82×10^{12}	0.00	149.65	
N ₂	+	CH	\rightleftharpoons HCN + N	1.57×10^{12}	0.00	75.08	± 0.3
<u>Reaktionen von HCN</u>							
HCN	+	O	\rightleftharpoons NCO + H	1.11×10^{06}	2.10	25.57	± 0.3
HCN	+	O	\rightleftharpoons NH + CO	2.77×10^{05}	2.10	25.57	± 0.3
HCN	+	O	\rightleftharpoons CN + OH	2.70×10^{09}	1.58	111.19	
HCN	+	OH	\rightleftharpoons HNCO + H	4.77×10^{11}	0.00	91.45	
<u>Reaktionen von H₂CN</u>							
H ₂ CN	+	N	\rightleftharpoons N ₂ + ³ CH ₂	2.00×10^{13}	0.00	0.00	
H ₂ CN	+	M	\rightleftharpoons HCN + H + M	3.00×10^{14}	0.00	91.69	
<u>Reaktionen von CN und C₂N₂</u>							
CN	+	H ₂	\rightleftharpoons HCN + H	3.10×10^{05}	2.45	9.30	
CN	+	O	\rightleftharpoons CO + N	1.00×10^{13}	0.00	0.00	
CN	+	OH	\rightleftharpoons NCO + H	6.00×10^{13}	0.00	0.00	± 0.5
CN	+	O ₂	\rightleftharpoons NCO + O	6.60×10^{12}	0.00	-1.70	± 0.5
CN	+	H ₂ O	\rightleftharpoons HCN + OH	7.83×10^{12}	0.00	31.12	± 0.5
CN	+	CH ₄	\rightleftharpoons HCN + CH ₃	9.03×10^{12}	0.00	7.82	± 0.3
CN	+	NO ₂	\rightleftharpoons NCO + NO	3.00×10^{13}	0.00	0.00	
CN	+	NO	\rightleftharpoons N ₂ + CO	1.07×10^{14}	0.00	33.44	
CN	+	NO	\rightleftharpoons NCO + N	9.64×10^{13}	0.00	176.26	
CN	+	HCN	\rightleftharpoons C ₂ N ₂ + H	2.00×10^{13}	0.00	0.00	
CN	+	N	\rightleftharpoons N ₂ + C	1.04×10^{15}	-0.50	0.00	
C ₂ N ₂	+	O	\rightleftharpoons NCO + CN	4.57×10^{12}	0.00	37.12	

						A_r	β_r	E_{ar}	$\log F$	
<u>Reaktionen von NCO</u>										
NCO	+	H ₂	\rightleftharpoons	HNCO	+	H	7.60×10^{02}	3.00	16.72	
NCO	+	H	\rightleftharpoons	NH	+	CO	5.24×10^{13}	0.00	0.00	± 0.3
NCO	+	O	\rightleftharpoons	NO	+	CO	4.20×10^{13}	0.00	0.00	± 0.8
NCO	+	N	\rightleftharpoons	N ₂	+	CO	2.00×10^{13}	0.00	0.00	± 0.5
NCO	+	M	\rightleftharpoons	N	+	CO	1.02×10^{15}	0.00	195.4	± 0.4
NCO	+	NO	\rightleftharpoons	N ₂ O	+	CO	6.20×10^{17}	-1.73	3.19	
NCO	+	NO	\rightleftharpoons	N ₂	+	CO ₂	7.80×10^{17}	-1.73	3.19	
NCO	+	OH	\rightleftharpoons	CHO	+	NO	5.00×10^{12}	0.00	62.70	
NCO	+	O ₂	\rightleftharpoons	NO	+	CO ₂	2.00×10^{12}	0.00	83.60	
NCO	+	CHO	\rightleftharpoons	HNCO	+	CO	3.60×10^{13}	0.00	0.00	
NCO	+	NO ₂	\rightleftharpoons	CO	+	NO	1.30×10^{13}	0.00	0.0	
NCO	+	NO ₂	\rightleftharpoons	CO ₂	+	N ₂ O	5.40×10^{12}	0.00	0.0	
NCO	+	HNO	\rightleftharpoons	HNCO	+	NO	1.80×10^{13}	0.00	0.00	
NCO	+	NCO	\rightleftharpoons	N ₂	+	CO	1.80×10^{13}	0.00	0.00	
<u>Reaktionen von HNCO und HCNO</u>										
HNCO	+	H	\rightleftharpoons	NH ₂	+	CO	2.25×10^{07}	1.70	15.90	
HNCO	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	NCO	6.40×10^{05}	2.00	10.70	
HNCO	+	O ₂	\rightleftharpoons	HNO	+	CO ₂	1.00×10^{12}	0.00	146.30	
HNCO	+	O	\rightleftharpoons	NH	+	CO ₂	9.60×10^{07}	1.41	35.61	
HNCO	+	O	\rightleftharpoons	NCO	+	OH	2.20×10^{06}	2.11	47.78	
HNCO	+	O	\rightleftharpoons	HNO	+	CO	1.50×10^{08}	1.57	184.00	
HNCO	+	NH ₂	\rightleftharpoons	NCO	+	NH ₃	5.00×10^{12}	0.00	25.92	
HNCO	+	NH	\rightleftharpoons	NCO	+	NH ₂	3.03×10^{13}	0.00	99.07	
NCO	+	HNO ₂	\rightleftharpoons	HNCO	+	NO ₂	3.60×10^{12}	0.00	0.00	
HNCO	+	HO ₂	\rightleftharpoons	NCO	+	H ₂ O ₂	3.00×10^{11}	0.00	121.22	
HNCO	+	M	\rightleftharpoons	NH	+	CO	1.10×10^{16}	0.00	359.48	
HCCO	+	NO	\rightleftharpoons	HCNO	+	CO	1.30×10^{13}	0.00	0.00	± 0.12
HCNO	+	H	\rightleftharpoons	HCN	+	OH	1.00×10^{14}	0.00	50.16	
HCNO	+	H	\rightleftharpoons	HNCO	+	H	1.00×10^{11}	0.00	0.00	
<u>Reaktionen von C</u>										
CH	+	H	\rightleftharpoons	C	+	H ₂	1.5×10^{14}	0.00	0.0	
C	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO	+	O	5.0×10^{13}	0.00	0.0	
NO	+	C	\rightleftharpoons	CN	+	O	6.60×10^{13}	0.00	0.00	

A.3 Ammoniak-Reaktionsrechanismus von Glarborg [66]

Diese Tabelle enthält den reduzierten detaillierten Reaktionsmechanismus von Glarborg für die Oxidation von Ammoniak (Stoß-Effektivitäten: $M' = 5.0 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, $M'' = 10.0 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, $M''' = 1.5 \cdot [\text{O}_2] + 10.0 \cdot [\text{H}_2\text{O}] + 2.0 \cdot [\text{H}_2]$).

						A_r	β_r	E_{ar}
NH ₃	+	M	\rightleftharpoons	NH ₂	+ H + M	2.20×10^{16}	0.00	391.08
NH ₃	+	H	\rightleftharpoons	NH ₂	+ H ₂	6.40×10^{05}	2.39	42.56
NH ₃	+	O	\rightleftharpoons	NH ₂	+ OH	9.40×10^{06}	1.94	27.03
NH ₃	+	OH	\rightleftharpoons	NH ₂	+ H ₂ O	2.00×10^{06}	2.04	2.37
NH ₃	+	HO ₂	\rightleftharpoons	NH ₂	+ H ₂ O ₂	3.00×10^{11}	0.00	92.05
NH ₂	+	H	\rightleftharpoons	NH	+ H ₂	4.00×10^{13}	0.00	15.27
NH ₂	+	O	\rightleftharpoons	HNO	+ H	6.60×10^{14}	-0.50	0.00
NH ₂	+	O	\rightleftharpoons	NH	+ OH	6.80×10^{12}	0.00	0.00
NH ₂	+	OH	\rightleftharpoons	NH	+ H ₂ O	4.00×10^{06}	2.00	4.18
NH ₂	+	HO ₂	\rightleftharpoons	H ₂ NO	+ OH	5.00×10^{13}	0.00	0.00
NH ₂	+	HO ₂	\rightleftharpoons	NH ₃	+ O ₂	9.20×10^{05}	1.94	-4.82
NH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	H ₂ NO	+ O	2.50×10^{11}	0.48	123.79
NH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	HNO	+ OH	6.20×10^{07}	1.23	146.86
NH ₂	+	NO	\rightleftharpoons	N ₂	+ H ₂ O	2.80×10^{20}	-2.65	5.26
NH ₂	+	NO	\rightleftharpoons	NNH	+ OH	2.30×10^{10}	0.43	-3.41
NH ₂	+	NH ₂	\rightleftharpoons	NH ₃	+ NH	5.00×10^{13}	0.00	41.84
NH	+	O	\rightleftharpoons	NO	+ H	9.20×10^{13}	0.00	0.00
NH	+	OH	\rightleftharpoons	HNO	+ H	2.00×10^{13}	0.00	0.00
NH	+	O ₂	\rightleftharpoons	HNO	+ O	4.60×10^{05}	2.00	27.20
NH	+	O ₂	\rightleftharpoons	NO	+ OH	1.30×10^{06}	1.50	0.42
NH	+	NO	\rightleftharpoons	N ₂	+ OH	2.20×10^{13}	-0.23	0.00
NNH	\rightleftharpoons	N ₂	+	H		6.50×10^{07}	0.00	0.00
NNH	+	H	\rightleftharpoons	N ₂	+ H ₂	1.00×10^{14}	0.00	0.00
NNH	+	OH	\rightleftharpoons	N ₂	+ H ₂ O	5.00×10^{13}	0.00	0.00
NNH	+	O ₂	\rightleftharpoons	N ₂	+ HO ₂	2.00×10^{14}	0.00	0.00
NNH	+	O ₂	\rightleftharpoons	N ₂	+ H + O ₂	5.00×10^{13}	0.00	0.00
NNH	+	NH	\rightleftharpoons	N ₂	+ NH ₂	5.00×10^{13}	0.00	0.00
NNH	+	NH ₂	\rightleftharpoons	N ₂	+ NH ₃	5.00×10^{13}	0.00	0.00
NNH	+	NO	\rightleftharpoons	N ₂	+ HNO	5.00×10^{13}	0.00	0.00
O	+	OH	\rightleftharpoons	H	+ O ₂	2.00×10^{14}	-0.40	0.00
O	+	H ₂	\rightleftharpoons	OH	+ H	5.10×10^{04}	2.67	26.32
OH	+	H ₂	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ H	2.10×10^{08}	1.52	14.43
OH	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ O	4.30×10^{03}	2.70	-10.40
H	+	H	+	M	\rightleftharpoons H ₂ + M	1.00×10^{18}	-1.00	0.00
H	+	H	+	H ₂ O	\rightleftharpoons H ₂ + H ₂ O	6.00×10^{19}	-1.25	0.00

						A_r	β_r	E_{ar}	
H	+	O	+	M'	\rightleftharpoons	OH + M'	6.20×10^{16}	-0.60	0.00
H	+	OH	+	M	\rightleftharpoons	H ₂ O + M	8.30×10^{21}	-2.00	0.00
O	+	O	+	M'''	\rightleftharpoons	O ₂ + M'''	1.90×10^{13}	0.00	-7.48
H	+	O ₂	+	M''	\rightleftharpoons	HO ₂ + M''	2.30×10^{18}	-0.80	0.00
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂	+	O ₂	4.30×10^{13}	0.00	5.90
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	OH	+	OH	1.70×10^{14}	0.00	3.66
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	O	+	H ₂ O	3.00×10^{13}	0.00	7.20
HO ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	O ₂	3.20×10^{13}	0.00	0.00
HO ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O ₂	1.90×10^{16}	-1.00	0.00
HO ₂	+	HO ₂	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂	+	O ₂	1.30×10^{11}	0.00	-6.82
OH	+	OH	+	M'	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂ + M'	3.25×10^{22}	-2.00	0.00
H ₂ O ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	OH	1.00×10^{13}	0.00	14.96
H ₂ O ₂	+	H	\rightleftharpoons	HO ₂	+	H ₂	1.70×10^{12}	0.00	15.71
H ₂ O ₂	+	O	\rightleftharpoons	HO ₂	+	OH	6.60×10^{11}	0.00	16.74
H ₂ O ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	HO ₂	7.80×10^{12}	0.00	5.56
H ₂ O ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	HO ₂	5.80×10^{14}	0.00	39.10
HNO	+	M'''	\rightleftharpoons	H	+	NO + M'''	1.50×10^{16}	0.00	203.00
HNO	+	H	\rightleftharpoons	NO	+	H ₂	4.40×10^{11}	0.72	2.72
HNO	+	O	\rightleftharpoons	NO	+	OH	2.30×10^{13}	0.00	0.00
HNO	+	OH	\rightleftharpoons	NO	+	H ₂ O	3.60×10^{13}	0.00	0.00
HNO	+	O ₂	\rightleftharpoons	HO ₂	+	NO	2.00×10^{12}	0.00	104.60
HNO	+	NH ₂	\rightleftharpoons	NO	+	NH ₃	3.60×10^{06}	1.63	-5.23
H ₂ NO	+	M'''	\rightleftharpoons	HNO	+	H + M'''	2.80×10^{24}	-2.83	271.60
H ₂ NO	+	H	\rightleftharpoons	HNO	+	H ₂	3.00×10^{07}	2.00	8.37
H ₂ NO	+	H	\rightleftharpoons	NH ₂	+	OH	5.00×10^{13}	0.00	0.00
H ₂ NO	+	O	\rightleftharpoons	HNO	+	OH	3.00×10^{07}	2.00	8.37
H ₂ NO	+	OH	\rightleftharpoons	HNO	+	H ₂ O	2.00×10^{07}	2.00	4.18
H ₂ NO	+	HO ₂	\rightleftharpoons	HNO	+	H ₂ O ₂	2.90×10^{04}	2.69	-6.69
H ₂ NO	+	NO	\rightleftharpoons	HNO	+	HNO	2.00×10^{04}	2.00	54.39
H ₂ NO	+	NH ₂	\rightleftharpoons	HNO	+	NH ₃	3.00×10^{12}	0.00	4.18

A.4 Ammoniak-Reaktionsmechanismus von Dean [60]

Diese Tabelle enthält den reduzierten detaillierten Reaktionsmechanismus von Dean für die Oxidation von Ammoniak.

						A_r	β_r	E_{ar}	
NH ₃	+	M	⇌	NH ₂	+ H	+ M	4.80×10^{16}	0.00	393.25
NH ₃	+	H	⇌	NH ₂	+ H ₂		2.50×10^{13}	0.00	71.50
NH ₃	+	O	⇌	NH ₂	+ OH		1.50×10^{12}	0.00	24.94
NH ₃	+	OH	⇌	NH ₂	+ H ₂ O		3.30×10^{12}	0.00	9.15
NH ₂	+	H	⇌	NH	+ H ₂		5.00×10^{12}	0.50	9.31
NH ₂	+	O	⇌	NH	+ OH		2.00×10^{13}	0.00	4.16
NH ₂	+	OH	⇌	NH	+ H ₂ O		3.00×10^{10}	0.68	4.99
NH ₂	+	O ₂	⇌	HNO	+ OH		5.10×10^{13}	0.00	125.54
NH ₂	+	NO	⇌	NNH	+ OH		6.20×10^{19}	-2.46	7.48
NH ₂	+	NO	⇌	N ₂	+ H ₂ O		9.10×10^{19}	-2.46	7.48
NH ₂	+	HNO	⇌	NH ₃	+ NO		1.80×10^{14}	0.00	4.16
NH ₂	+	NNH	⇌	NH ₃	+ N ₂		1.00×10^{13}	0.00	0.00
NNH	+	M	⇌	N ₂	+ H	+ M	7.20×10^{16}	0.00	187.90
NNH	+	OH	⇌	N ₂	+ H ₂ O		3.00×10^{13}	0.00	0.00
HNO	+	M	⇌	H	+ NO	+ M	1.90×10^{16}	0.00	203.69
HNO	+	OH	⇌	NO	+ H ₂ O		3.60×10^{13}	0.00	0.00
NH	+	O ₂	⇌	HNO	+ O		3.00×10^{13}	0.00	14.13
H ₂	+	OH	⇌	H	+ H ₂ O		2.20×10^{13}	0.00	21.62
H	+	O ₂	⇌	OH	+ O		2.20×10^{14}	0.00	70.67
O	+	H ₂	⇌	OH	+ H		1.80×10^{10}	1.00	37.40
OH	+	OH	⇌	H ₂ O	+ O		6.31×10^{12}	0.00	4.16
H	+	O ₂	+ M	⇌	HO ₂	+ M	1.50×10^{15}	0.00	-4.16
HO ₂	+	H	⇌	OH	+ OH		2.50×10^{14}	0.00	8.31
HO ₂	+	O	⇌	OH	+ O ₂		4.80×10^{13}	0.00	4.16
HO ₂	+	OH	⇌	H ₂ O	+ O ₂		5.00×10^{13}	0.00	4.16
HO ₂	+	NO	⇌	NO ₂	+ OH		3.40×10^{12}	0.00	-0.83
H	+	NO ₂	⇌	NO	+ OH		3.50×10^{14}	0.00	6.65
O	+	NO ₂	⇌	NO	+ O ₂		1.00×10^{13}	0.00	2.49
NO ₂	+	M	⇌	NO	+ O	+ M	1.00×10^{16}	0.00	276.02
O	+	O	+ M	⇌	O ₂	+ M	1.40×10^{18}	-1.00	1.66
NNH	+	NO	⇌	N ₂	+ HNO		2.50×10^{12}	0.00	0.00

Literatur

- [1] R.E. Mitchell, A.F. Sarofim und L.A. Clomburg: *Experimental and Numerical Investigation of Confined Laminar Diffusion Flames*. Comb. and Flame **37**:227–238 (1980).
- [2] M.D. Smooke, R.E. Mitchell und Grcar J.F.: *Numerical Solution of a Confined Laminar Diffusion Flame*. Elliptic Problem Solvers II.G. Birkhoff and A. Schoenstadt, eds., Academic Press, New York 557–565 (1984).
- [3] J.A. Miller, R.J. Kee, M.D. Smooke und Grcar J.F.: *The Computation of the Structure and Extinction Limit of a Methan-Air Stagnation Point Diffusion Flame*. Paper WSS/CI 84-10 presented at the 1984 Spring Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, University of Colorado, Boulder, CO, April 2-3 (1984).
- [4] G. Dixon-Lewis, S. Fukutani, J.A. Miller, N. Peters und J. Warnatz: *Calculation of the Structure and Extinction Limit of a Methan-Air Counterflow Diffusion Flame in the Forward Stagnation Region of a Porous Cylinder*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 20, 1893–1904, Pittsburgh, 1984.
- [5] M.D. Smooke, I.K. Puri und K. Seshadri: *A Comparison Between Numerical Calculations and Experimental Measurements of the Structure of a Counterflow Diffusion Flame Burnig Diluted Methan in Diluted Air*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 21, 1783–1792, Pittsburgh, 1986.
- [6] M.D. Smooke, R.E. Mitchell und D.E. Keyes: *Numerical Solution of Two-Dimensional Axisymmetric Laminar Diffusion Flames*. Comb. Sci. and Tech. **67**:85–122 (1989).
- [7] J. Warnatz, U. Maas und R.W. Dibble: *Combustion*. Springer, Heidelberg, 2. Auflage, 1999.
- [8] Saxena V. und S. B. Pope: *PDF Calculations of Major and Minor Species in a Turbulent Piloted Jet Flame*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 27, 1081–1087, Pittsburgh, 1999.
- [9] J. Piquet: *Turbulent Flows*. Springer, 1999.
- [10] J. Warnatz: *The Structure of Laminar Alkane, Alkene, and Acetylene Flames*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 18, 369–384, Pittsburgh, 1981.
- [11] M.D. Smooke, J.A. Miller und R.J. Kee: *Numerical Solution of Burner Stabilized Laminar Premixed Flames by an Efficient Boundary Values Method*. In: Numerical Methods in Laminar Flame Propagation, eds. N. Peters and J. Warnatz, Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden, 1984.
- [12] K.C. Westbrook und F.L. Dryer: *Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames*. Comb. Sci. and Tech. **27**:31–43 (1981).

- [13] H.C. Lange und L.P.H. de Goey: *Two-dimensional Methan/Air Flame*. Comb. Sci. and Tech. **92**:423–427 (1989).
- [14] G. Janisch und R. Guenther: *The Stabilizing Region of Premixed Flames*. First European Symposium on Combustion 689–694 (1973).
- [15] H. Edmondson und M.P. Heap: *The Correlation of Burning Velocity and Blowoff Data by the Flame Stretch Concept*. Comb. and Flame **15**:179–187 (1970).
- [16] C.K. Law: *Dynamics of Stretched Flames*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 22, 1381–1402, Pittsburgh, 1981.
- [17] M.S. Haniff und A. Melvin: *The Stabilising Region of Premixed Methan-Air Flames*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 18, 657–665, Pittsburgh, 1981.
- [18] L.P.H. de Goey: *Premixed Combustion on Ceramic Foam Burner*. Comb. and Flame **119**:133–143 (1999).
- [19] L.P.H. de Goey, L.M.T. Somers, W.M.M.L. Bosch und R.M.M. Mallens: *Modeling of the Small Scale Structure of Flat Burner-Stabilized Flames*. Comb. Sci. and Tech. **104**:387–400 (1995).
- [20] A.E. Axworthy und V.H. Dayan: *Chemical Reactions in the Conversion of Fuel Nitrogen to NO_x : Fuel Pyrolysis Studies*. In: Second EPA Stationary Source Combustion Symposium September, 1977.
- [21] JUNKERS Bosch Thermotechnik: *Wandhängende Junkers Gas-Kesselthermen*. Informationsbroschüre, Wernau, 1998.
- [22] J.O. Hirschfelder und C.F. Curtis: *Theory of Propagation of Flames. Part I: General Equations*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 3, 121–127, Pittsburgh, 1949.
- [23] R.B. Bird, W.E. Stewart und E.N. Lightfoot: *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [24] J.D. Hirschfelder, C.F. Curtiss und R.B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 2. Auflage, 1964.
- [25] D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 78. Auflage, New York, 1997.
- [26] R. Klein: *Semi-implicit Extension of a Gudonov-Type Scheme Based on Low Mach Number Asymptotics I: One-Dimensional Flow*. J. Comp. Phys. **121**:213–237 (1995).
- [27] A.F. Ghoniem: *Computational Methods in Turbulent Flow*. In: Reacting Flows: Combustion and Chemical Reactors, part 2, Vol. 24. Lec. Appl. Math., 1986.

- [28] A. Majda: *Compressible Fluid Flow and Systems of Conservation Laws in Several Space Variables*. Springer, New York, 1984.
- [29] J. Warnatz, U. Maas und R.W. Dibble: *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. SP, Heidelberg, 2. Auflage, 1997.
- [30] K.H. Homann: *Reaktionskinetik*. Steinkopff, Darmstadt, 1975.
- [31] S. Arrhenius: *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. Z. Phys. Chem. 4:226 (1889).
- [32] P. Klaus: *Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Bildung von Stickoxiden in Flammenfronten*. Dissertation, Universität Heidelberg, 1997.
- [33] G. Dixon-Lewis: *Flame Structure and Flame Reaction Kinetics, II. Transport Phenomena in Multicomponent Systems*. Proc. Royal. Soc. A. **307**:111–135 (1968).
- [34] J. Stefan: Sitzungsberichte Akad. Wiss. **68**(II):325ff (1874).
- [35] S. Mathur, P.K. Tondon und S.C. Saxena: *Thermal Conductivity of Binary, Ternary, and Quaternary Mixtures of Rare Gases*. MPH **12**:569–579 (1967).
- [36] F.A. Williams: *Combustion Theory*. Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, CA, 2. Auflage, 1985.
- [37] R.J. Kee, F.M. Rupley und J.A. Miller: *The Chemkin thermodynamic data base*. Sandia Natl. Lab., Albuquerque, NM, USA, Sandia Report SAND87-8215, 1987.
- [38] A. Burcat und B. McBride: *Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air Pollution Use*. TAE Report, 697, 1987.
- [39] M. Braack und R. Becker: *Gascoigne*.
<http://gaia.iwr.uni-heidelberg.de/~braack/gascoigne.html>.
- [40] L. Franka und S. Frey: *Stabilized Finite Element Methods: II. The Incompressible Navier-Stokes Equations*. Comp. Meth. Appl. Mech. Eng. **99**:209–233 (1992).
- [41] P. Hansbo und A. Szepessy: *A Velocity-Pressure Streamline Diffusion Method for the Incompressible Navier-Stokes Equations*. Comp. Meth. Appl. Mech. Eng. **84**:175–192 (1990).
- [42] D. Braess: *Finite Elemente*. Springer, Berlin, 1992.
- [43] T.J.R. Hughes, L.P. Franca und M. Balestra: *A New Finite Element Formulation for Computational Fluid Dynamics: V. Circumvent the Babuska-Brezzi Condition: A Stable Petrov-Galerkin Formulation for the Stokes Problem Accomodation Equal Order Interpolation*. Comp. Meth. Appl. Mech. Eng. **59**:89–99 (1986).

- [44] Y. Saad: *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*. PWS Publishing Compagny, 1996.
- [45] W. Hackbusch: *Iterative Lösung großer schwachbesetzter Gleichungssysteme*. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [46] J.H. Bramble: *Multigrid Methods*. Longman Scientific & Technical, Harlow, 1993.
- [47] M. Braack: *An Adaptive Finite Element Methode for Reactive Flow Problems*. Dissertation, Heidelberg University, 1998.
- [48] M. Braack und R. Rannacher: *Adaptive Finite Element Methods for Low-Mach-Number Flows with Chemical Reactions*. Lecture Series 1999-03, 30th Computational Fluid Dynamics, (H. Deconinck, ed.), von Karman Institute for Fluid Dynamics, Belgium **3**:1–93 (1999).
- [49] R. Becker, M. Braack und R. Rannacher: *Numerical Simulation of Laminar Flames at Low Mach Number with Adaptive Finite Elements*. Combustion Theory Modelling **3**(3):503–534 (1999).
- [50] K. Eriksson, D. Estep, P. Hanspo und C. Johnson: *Introduction to Adaptive Methods for Differential Equations*. Acta Numerica 1995, Cambridge University Press 105–158 (1995).
- [51] C. Johnson: *A New Paradigm for Adaptive Finite Element Methods*. In: Proc. MAFELAP 93, Brunel Univ., Wiley Comput. Methods Appl. Mech. Engrg., Vol. 107, 117–129, Wiley, New York, 1993.
- [52] J. Warnatz: *Mixflame*.
<http://reafflow.iwr.uni-heidelberg.de/software/mixflame/mixflame.html>.
- [53] V. Sick, F. Hildenbrand und P. Lindstedt: *Quantitative Laser-Based Measurements and detailed Chemical Kinetic Modeling of Nitric Oxide Concentration in Methan-Air Counterflow Diffusion Flames*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 26, 1401–1411, Pittsburgh, 1998.
- [54] P.A. Berg, G.P. Smith, J.B. Jeffries und Crosley D.R.: *Nitric Oxide Formation and reburn in Low-Pressure Methane Flames*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 26, 1377–1385, Pittsburgh, 1998.
- [55] De Joannon, M., R. Ragucci und A. Cavaliere: *Laser Excited Emission and Chemiluminescence from Autoignition*. Comb. Sci. and Tech. **155**:129–147 (200).
- [56] R. Ragucci, M. De Joannon und A. Cavaliere: *Analysis of Pyrolysis Process in Diesel-Like Combustion by Means of Laser Induced Fluorescence*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 26, 2525–2531, Pittsburgh, 1998.
- [57] J. Warnatz: *Equilib*.
<http://reafflow.iwr.uni-heidelberg.de/software/equilib/equilib.html>.

- [58] JUNKERS Bosch Thermotechnik: *Lotfreier Lamellenbrenner (Ratio)*. Mitteilung von Bosch, Wernau, 2000.
- [59] R.K. Lyon und D. Benn: *Kinetics of the NO-NH₃-O₂ Reaction*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 17, 601–610, Pittsburgh, 1978.
- [60] A.M. Dean, F.E. Hardy und R.K. Lyon: *Kinetics and Mechanism of NH₃ Oxidation*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 19, 97–105, Pittsburgh, 1982.
- [61] C. Morley: *The Mechanism of NO Formation from Nitrogen Compounds in Hydrogen Flames Studied by Laser Fluorescence*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 18, 23–32, Pittsburgh, 1981.
- [62] G.G. De Soete: *Overall Reaction Rates of NO and N₂ Formation from Fuel Nitrogen*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 15, 1093–1102, Pittsburgh, 1975.
- [63] P. Glarborg, J.A. Miller und R.J. Kee: *Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors*. Comb. and Flame **65**:177–202 (1986).
- [64] J. Brouwer, M.P. Heap, D.W. Pershing und P.J. Smith: *A Model for Prediction of Selective Noncatalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia, Urea, and Cyanuric Acid with Mixing Limitation in the Presence of CO*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 26, 2117–2124, Pittsburgh, 1996.
- [65] M. Gehring, K. Hoyer mann, H. Schacke und J. Wolfrum: *Direct Studies of Some Elementary Steps for the Formation and Destruction of Nitric Oxide in the H-N-O System*. In: Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 14, 99–105, Pittsburgh, 1973.
- [66] Technical University of Denmark: *Mechanism for Amonia Oxidation*. Mitteilung von Prof. Glarborg, 2002.
- [67] J. A. Loren: *An Experimental Study on Mixing Effects on High Temperature Homogeneous Gas Phase Reactions*. Dissertation, Technical University of Denmark, 1998.

Danksagung

An dieser Stelle soll all denjenigen herzlich gedankt werden, die in irgendeiner Form am Zustandekommen dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Insbesondere danke ich:

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Warnatz für die Aufgabenstellung sowie die Förderung der Arbeit in jeder Hinsicht.

Herrn Prof. Dr. Bernhard Schramm für die Übernahme der Begutachtung.

Herrn Dr. Uwe Riedel für die freundliche Betreuung und die vielen Diskussionen in allen Bereichen.

Herrn Dr. Malte Braack für den kompetenten Beistand in allen Fragen der Numerik und der Software GASCOIGNE.

Der Robert Bosch GmbH und Herrn Prof. Dr. Peter Glarborg für die Zusammenarbeit.

Herrn Dipl.-Chem. Volker Karbach für das ausführliche Behandeln von Fragen der Reaktionskinetik.

Den Herren Dipl.-Ing. Tillman Katzenmeier und Dipl.-Chem. Stefan Kleditzsch für die Unterstützung im Umgang mit Hard- und Software jeglicher Art.

Meinem Zimmerkollegen Herrn Dr. Simon Hoeg für eine angenehme und offene Arbeitsatmosphäre.

Allen übrigen Mitarbeitern der FG Reaktive Strömung für das angenehme Klima innerhalb und außerhalb des IWR.

Herrn Dr. Jürgen Sojka für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit.