

Modellierung und Modellentwicklung der Rußbildung bei hohem Druck in vorgemischten Verbrennungssystemen

von der Fakultät Energietechnik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Dipl. Phys. Dehuan Hu
aus Peking, VR China

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Maas
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner
Tag der Mündlichen Prüfung: 22.03.2002

Institut für Verbrennungstechnik
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart

2001

Bezeichnungen der chemischen Spezies

C_2H_2	Acetylen
C_4H_3U	1-Buten-3-in-1-yl
C_4H_5S	1,3-Butadien-2-yl
C_4H_5U	1,3-Butadien-1-yl
C_3H_3	Propargyl-Radikal
pC_3H_4	Propin
C_5H_5	Cyclopentadienyl-Radikal
C_5H_6	Cyclopentadien
$C_5H_5(L)$	offenkettiges C_5H_5 -Radikal
C_7H_8	Toluol
C_7H_7	Bezyl-Radikal
C_7H_7L	offenkettiges C_7H_7 -Radikal
A_i	Molekül mit i aromatischen Ringen
$A_i\bullet$ (oder A_i-)	Radikal von A_i
A_1	Benzol
A_2	Naphthalin
A_3	Phenanthren
A_4	Pyren
A_1C_2H	Phenylacetylen
A_2R_5	Acenaphthylen ($C_{12}H_8$)
A_3L	Anthracen
$C_{13}H_{12}$	Benzylbenzol
$C_{17}H_{12}$	Benzo[a]fluoren
P_2	Biphenyl

* weitere Bezeichnungen siehe [66][48].

Abstract

During the last ten years aircraft engine efficiency has been improved by increasing the pressure and the temperature of the thermodynamic cycle. The formation and emission of soot particles from aero-engines are of predominant importance in the emission of pollutants. Current smoke production and burnout calculations fail to predict particle concentrations at the combustor exit sometimes by considerable margins. Thus, there is a need for the development of soot models to achieve reliable predictions.

At present, detailed modeling of soot formation and destruction comprises models which consist of relatively large reaction gas phase mechanisms and of a soot model which contains polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) growth, particle inception, coagulation of particles, surface growth by gaseous species (e.g. C_2H_2 , PAH) and soot particle oxidation. These models have been applied for the prediction of soot concentrations measured in some distance to the burner surface in different low and high pressure laminar laboratory flames. But nearly all of those experimental investigations at high pressure did not identify the location of the reaction zone and no profiles of temperature and soot concentration could be measured in close proximity to the main reaction zone. Therefore, there is no sufficient understanding of PAH and *early* soot formation in these flames.

The objective of the present work is to improve the model which describes the formation routes from small gas phase species over PAH growth to particle inception. The soot model of Frenklach and Wang is the basic model of the present work. In this model the growth of PAH was described by the method of linear lumping. The inception of soot particles is determined by PAH coagulation, i.e. by coalescence of two PAH species to a dimer. The surface growth of soot consists of two processes: acetylene addition via the hydrogen-abstraction-acetylene-addition mechanism and PAH condensation onto the particle surface. The surface oxidation of soot particles was described by the reaction of O_2 and OH with the particle surface. Surface processes (growth and oxidation) can be understood in term of elementary chemical reactions of surface active sites.

The results of recent parametric studies clearly indicate that it is possible to match soot volume fractions at long residence times as presented in the flame experiments. It has also shown in these studies that neither surface growth nor soot particle coagulation can account for this deficit.

The present study focuses on the formation and growth of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and the particle formation by PAH coagulation. The experimental database used in the present work consisted of soot volume fraction measurements observed in laminar premixed ethene flames for pressures

between 5 and 20 bar and measured behind reflected shock waves for the pressure range of 4.5 to 55 bar using different fuels: ethene, acenaphthalene, toluene and benzene. Due to the observation time scale in the shock wave experiments (a few milliseconds), induction period and initial soot formation zone are temporally well resolved. However, in the initial stage of particle formation, it comes out from the shock tube experiments together with the flame experiment that measured soot volume fraction profiles are significantly underpredicted by the original soot model of Frenklach and Wang.

Two methods (method I and method II) were developed in the present work to overcome this gap. For modeling of measured soot volume fractions, the same relatively large reaction gas phase mechanism up to the first aromatic ring structure was used. This mechanism was updated and enlarged in order to describe the oxidation of the different fuels. The formation and growth of PAH were described either by applying linear lumping of the well known HACA sequence (basic model) or by using a detailed chemical kinetic model for species ranging from benzene to coronene (method I). Essentially, method II is a version of method I with reduced PAH growth mechanism:

method I: chemical kinetic model contains reactions of species up to C_{24} . PAH growth described by this chemical kinetic model. First soot particle created by coagulation of two acenaphthalene species.

method II: detailed gas phase chemistry up to C_{24} . PAH growth described by reactive coagulation, assuming reaction efficiencies of 0.4 for the lighter PAH. First soot particle created by coagulation of PAH's with $\text{amu} > 750$.

The modeling study for experiments with different fuels showed that growth of soot precursors and particle inception predicted by the PAH reaction mechanism (method I) gives better agreement with measured soot volume fraction profiles than the HACA mechanism alone. This was mainly deduced from shock wave experiments in which the initial soot formation zone is well resolved. From this study it was also deduced that a simplified PAH growth model based on reactive coagulation of only three relevant species gives similar results. From the comparison with the high pressure flame experiments it was also shown that the modified soot model (method I and II) is able to predict soot formation and oxidation in the post flame zone.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	6
1 Einleitung	7
2 Grundkenntnis über die Rußbildung	10
3 Das Rußmodell	20
3.1 Der Gasphasenmechanismus: Vorstellung von neuen Submodellen . . .	21
3.2 Modelle zur Beschreibung des Wachstums der PAH	26
3.2.1 Beschreibung des PAH-Wachstums: Methode des “linearen Lumpings”	27
3.2.2 Beschreibung des PAH-Wachstums: Verwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus	29
3.3 Rußpartikelneubildung und Oberflächenwachstum von Rußpartikeln .	30
3.3.1 Die Rußpartikelneubildung	31
3.3.2 Die Koagulation der Rußpartikel	33
3.3.3 Beschreibung des Oberflächenwachstums der Rußpartikel . . .	35
4 Ergebnisse	40
4.1 Die verwendeten Experimente	40
4.2 Berechnung von Rußvolumenbrüchen mit dem Basis-Rußmodell . . .	43
4.2.1 Einfluß des Temperaturprofils	43
4.2.2 Vergleich von gemessenen und mit dem Basismodell berechneten Rußvolumenbrüchen	47
4.3 Weiterentwicklung des Basis-Rußmodells	49
4.3.1 Formulierung der Koagulation der Rußpartikel bei hohen Drücken	49
4.3.2 Der Haftungskoeffizient α	52
4.3.3 Das erweiterte Rußmodell (neu entwickelte Ansätze I und II) .	55
4.3.3.1 Neuer Ansatz I der Rußpartikelbildung: Beschreibung des PAH-Wachstums durch detaillierte Chemie	55

4.3.3.2	Neuer Ansatz II der Rußpartikelbildung: Beschreibung des PAH-Wachstums durch "Reaktive Koagulation"	64
5	Diskussion	70
5.1	Ansatz für die Beschreibung der Rußbildung	70
5.2	Der Einfluß des Gasphasenmechanismus auf den berechneten Rußvolumenbruch für verschiedene Brennstoffe	72
5.2.1	Der Brennstoff Phenylacetylen	74
5.2.2	Der Brennstoff Toluol	80
5.2.3	Der Brennstoff Benzol	88
5.2.4	Der Brennstoff Ethylen	93
6	Zusammenfassung	96
	Literaturverzeichnis	99
A	Die Methode "Lineares Lumping"	106
B	Strukturen von höheren PAH's (detaillierter Mechanismus)	110
C	Verwendete Programme	111

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Rußbildungsprozesse	11
2.2	Ringschluß nach Frenklach et al. [8]	12
2.3	Ringschluß nach Miller und Melius [10]	13
2.4	Ringwachstumsmechanismus nach Bockhorn et al. [12]	13
2.5	Ringwachstumsmechanismus nach Frenklach et al. [14]	14
2.6	Rußbildungsschema nach McKinnon [15]	15
2.7	Rußteilchenbildungsschema nach Graham et al. [60]	16
3.1	Schematische Darstellung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rußmodells	20
3.2	Schema des Rußvorläufermechanismus	22
3.3	Wachstum der PAH mit Hilfe von Polymerisationsstufen nach Frenklach [70]	27
3.4	Der Haftungskoeffizient α als Funktion der maximalen Temperatur nach Kazakov [36]	38
4.1	Die bei der Rechnung verwendeten drei unterschiedlichen Temperaturprofile (Ethylen/Luft-Flamme, p=10 bar, C/O=0,672, Experiment Nr. 7 in Tab. 4.2)	44
4.2	Der Einfluß des Temperaturprofils auf die Rußbildung bei einer Ethylen/Luft-Flamme (p=10 bar, C/O=0,672, Experiment Nr. 7 in Tab. 4.2)	45
4.3	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v nach dem Basismodell. Brennstoff: Ethylen (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)	48
4.4	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v nach dem Basismodell: Einfluß des Koagulationsterms. Brennstoff: Ethylen (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)	51
4.5	Einfluß des Haftungskoeffizienten α auf die Berechnung des Rußvolumenbruchs. Brennstoff: Ethylen (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)	53
4.6	PAH-Konzentrationen in Molenbruch, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus bis C_{24}	57
4.7	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Ethylen C_2H_4 unter Verwendung des Basismodells und des Ansatzes I (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)	59

4.8	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für eine C_2H_4 /Luft-Flamme bei 20 bar unter Verwendung des Basismodells und des Ansatzes I (Experiment Nr.17 in Tab. 4.2, $\phi = 2,14$)	60
4.9	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Phenylacetylen unter Verwendung des Basismodells und des Ansatzes I (Stoßrohr-Experimente: 0,05% Phenylacetylen in Argon)	61
4.10	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Toluol (Stoßrohr-Experimente: 0,5% Toluol in Argon)	62
4.11	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Benzol (Stoßrohrexperimente: 0,2% Benzol in Argon)	63
4.12	Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten drei Ansätze für die Beschreibung des PAH-Wachstums und der Rußbildung	65
4.13	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Ethylen: Einfluß der unterschiedlichen Ansätze auf die Rußbildung (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)	66
4.14	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Toluol: Einfluß der unterschiedlichen Ansätze auf die Rußbildung (Stoßrohr-Experimente Nr. 14 (oben), Nr. 15 (mitten) und Nr. 16 (unten) in Tab. 4.1, 0,5% Toluol in Argon)	67
4.15	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Phenylacetylen: Einfluß der unterschiedlichen Ansätze auf die Rußbildung (Stoßrohr-Experimente Nr. 9 (oben), Nr. 10 (mitten) und Nr. 11 (unten) in Tab. 4.1, 0,05% Phenylacetylen in Argon)	68
4.16	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Benzol: Einfluß der unterschiedlichen Ansätze auf die Rußbildung (Stoßrohr-Experiment Nr. 6 (oben), Nr. 7 (mitten) und Nr. 8 (unten) in Tab. 4.1, 0,2% Benzol in Argon)	69
5.1	Die Hauptbildungswege zu den wichtigen Rußvorläufern Acenaphthylen (A_2R_5), Fluoren ($C_{13}H_{10}$) und Phenanthren (A_3) für die Brennstoffe Phenylacetylen, Toluol, Benzol und Ethylen	73
5.2	PAH-Konzentrationen in Molenbruch, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus bis C_{24} . Brennstoff: Phenylacetylen (0,05% Phenylacetylen in Argon)	75
5.3	Die Sensitivitätskoeffizienten für das Naphthyl-Radikal A_2 -, Brennstoff: Phenylacetylen (0,05% Phenylacetylen in Argon)	76

5.4	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen fv: der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Phenylacetylen (0,05% Phenylacetylen in Argon)	79
5.5	PAH-Konzentrationen in Molenbruch, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus bis C_{24} . Brennstoff: Toluol (0,5% Toluol in Argon) . .	81
5.6	Die Sensitivitätskoeffizienten für das Fluoren ($C_{13}H_{10}$) und das Phenanthren (A_3). Brennstoff: Toluol (Stoßrohr-Experiment Nr. 16 in Tab. 4.1: 0,5% Toluol in Argon, p=13,97 bar, T=2177K)	82
5.7	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Reaktion $C_7H_7 \Rightarrow C_7H_7L$. . .	84
5.8	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen fv: der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Toluol (0,5% Toluol in Argon)	86
5.9	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen fv: der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Toluol (Stoßrohr-Experiment Nr. 16 in Tab. 4.1: 0,5% Toluol in Argon, p=13,97 bar, T=2177K)	87
5.10	PAH-Konzentrationen in Molenbruch, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus bis C_{24} . Brennstoff: Benzol (0,2% Benzol in Argon) .	89
5.11	Die Sensitivitätskoeffizienten für das Naphthalin-Radikal (A_2 -, oben) und das Phenanthren (A_3 , unten). Brennstoff: Benzol (Stoßrohr-Experiment Nr. 8 in Tab. 4.1: 0,2% Benzol in Argon, p=50,1 bar, T=2217K)	90
5.12	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen fv: der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Benzol (0,2% Benzol in Argon)	92
5.13	PAH-Konzentrationen sowie Sensitivitätskoeffizienten. Brennstoff: Ethylen (Stoßrohr-Experiment Nr. 3 in Tab. 4.1: 1,25% C_2H_4 /0,75% O_2 in Argon, p=40 bar, T=2046K)	94
5.14	Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen fv: der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Ethylen C_2H_4 (Stoßrohr-Experiment Nr. 3 in Tab. 4.1: 1,25% C_2H_4 /0,75% O_2 in Argon, p=40 bar, T=2046K)	95

Tabellenverzeichnis

3.1	Der Mechanismus für die Bildung des ersten aromatischen Rings aus C_4 -Spezies nach Frenklach und Wang [8].	23
3.2	Der Mechanismus für die Bildung des ersten aromatischen Rings ausgehend von Propargylradikalen nach Scherer [31]	24
3.3	Der Mechanismus zur Beschreibung der Dissoziation von Phenylacetylen nach Herzler [26].	25
3.4	Der Mechanismus für die Bildung von Naphthalin aus zwei Cyclopentadienyl-Radikalen (C_5H_5) nach Roy [30]	25
3.5	Der Mechanismus zur Beschreibung des Toluol-Zerfalls nach Braun-Unkhoff [24]	26
3.6	Der Mechanismus des Oberflächenwachstums und der Oxidation von Rußpartikel im Modell von Frenklach und Wang [8]	36
4.1	Zusammenstellung der zur Berechnung des Rußvolumenbruchs verwendeten Stoßrohr-Experimente für unterschiedliche Brennstoffe	41
4.2	Zusammenstellung der zur Berechnung des Rußvolumenbruchs verwendeten Flammen-Experimente (laminare, vorgemischte Ethylen/Luft-Flammen)	42
A.1	Der Lumping-Mechanismus im Modell von Frenklach und Wang [8]	109

Kapitel 1

Einleitung

Ruß ist seit Jahrhunderten als Produkt von Verbrennungen und Pyrolysen bekannt. Weltweit werden in der Industrie mehrere Millionen Tonnen Ruß mit Hilfe verschiedener Verfahren hergestellt. Dieser Industrieruß findet hauptsächlich als Farbpigmente oder Füll- und Stützstoffe seine Anwendung. Aufgrund seiner guten Strahlungseigenschaften zur Wärmeübertragung ist Ruß in Verbrennungsanlagen oft erwünscht.

Andererseits wird Ruß als Abgasbestandteil zusammen mit Stickoxiden, unverbrannten Kohlenwasserstoffen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) als Schadstoff genannt. Rußpartikel aus dem Abgas von Verbrennungsprozessen können über die Atemwege aufgenommen und in Abhängigkeit von ihrer Größe in der Lunge abgelagert werden. Die physiologischen Auswirkungen der Partikel konnten bisher nicht eindeutig charakterisiert werden. Medizinische Untersuchungen zeigen aber eine statistisch signifikant erhöhte Tumorraten [1]. Als Triebwerksemissionen in der Stratosphäre stehen sie im Verdacht, über eine Reihe verschiedener Mechanismen an der Reduktion der Ozonschicht beteiligt zu sein [2],[3]. Problematisch ist die Rußbildung in thermisch hochbelasteten Brennkammern von Flugtriebwerken. Der aus der Rußstrahlung resultierende Wandwärmestrom kann zu einer deutlichen Verringerung der Lebensdauer der Brennkammerwand beitragen [4].

Aus ökonomischer und ökologischer Sicht ist eine Reduzierung der Rußpartikelemissionen von Verbrennungsanlagen, insbesondere von Kraftfahrzeugmotoren und Flugtriebwerken, notwendig. Um eine Verminderung der Rußbelastung zu erzielen, sind detaillierte Kenntnisse über Rußbildungsprozesse erforderlich. Die experimentellen Untersuchungen zur Klärung der Rußbildung erfolgten zum überwiegenden Teil nicht an technischen Verbrennungssystemen, sondern an verhältnismäßig einfachen Experimenten. Die meisten Untersuchungen sind bislang an laminaren Vormischflammen sowie in Stoßwellenrohren durchgeführt worden.

Vormischflammen: Die flachen laminaren, vorgemischten Flammen lassen sich

als eindimensionales Problem behandeln, da die Eigenschaften in diesen Flammen (z.B. die Temperatur und die Gemischzusammensetzung) nur vom Abstand zur Brenneroberfläche abhängen. Experimente an laminaren Vormischflammen sind von großer Bedeutung für das Verständnis der Rußbildungsvorgänge. Sie ermöglichen bei Messung der Spezieskonzentrationen die Validierung von Rußmodellen, welche eine detaillierte Kinetik zur Beschreibung der ablaufenden Gasphasenchemie beinhalten. Allerdings ist die Messung der Spezieskonzentrationen bei Hochdruckflammen nur in der Abgaszone möglich, da die Reaktionszone in diesem Fall äusserst dünn ist. Weiterhin können wichtige Kenntnisse über die Bildung von Rußvorläufer-Molekülen gewonnen werden [5]-[7]. Aus diesen Gründen wurden laminare Vormischflammen in den letzten Jahren intensiv untersucht.

Stoßrohrexperimente: Während in Flammen hohe Temperatur- und Konzentrationsgradienten vorliegen, erfolgt der Anstieg von Druck und Temperatur im Stoßrohr innerhalb weniger Mikrosekunden. Die Reaktion läuft unter homogenen Bedingungen ab. Wegen der kurzen Messzeit (einige Millisekunden) liefert das Stoßrohr gegenüber Flammen genauere Informationen in der Anfangsphase der Rußbildung. Damit eignet sich die Stoßrohrmethode hervorragend zur Beobachtung der frühen Rußbildung und der damit verbundenen Vorläuferreaktionen.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen zeigten, daß die Rußbildung in Teilchenneubildung, Teilchenkoagulation und Oberflächenwachstum sowie Oxidation der Rußteilchen unterteilt werden kann [9],[18]. Ein vollständiges Verständnis aller zugrundeliegenden Prozesse über die Rußbildung liegt aber zur Zeit noch nicht vor.

Wie die Entwicklung der letzten Jahre gezeigt hat, lassen die weitgehend empirisch orientierten Ansätze zur Minderung von Verbrennungsschadstoffen keine weiteren Fortschritte mehr erwarten. Dies gilt im besonderen für die Rußproblematik. Weitere Reduktionen erfordern vielmehr ein verbessertes Detailwissen über die einzelnen, am Verbrennungsprozeß beteiligten Vorgänge und Mechanismen.

Moderne numerische Verfahren zur Simulation von Verbrennungsprozessen können wesentlich zu einem Verständnis der komplexen Teilprozesse beitragen. Deshalb wurden in den letzten Jahren unterschiedliche kinetische Modelle parallel zu den experimentellen Untersuchungen entwickelt, die diese einzelnen Prozesse der Rußbildung beinhalten. Ein typischer Vertreter der unterschiedlichen Modelle ist das sog. Rußmodell nach Frenklach [8]. Dieses kinetische Modell geht von einem Gasphasenmechanismus aus und beschreibt jeden Teilprozeß der Rußbildung mit entsprechenden Reaktionsmechanismen. Das Frenklachmodell bietet die Möglichkeit, die einzelnen Phasen der Rußbildung und deren Abhängigkeit von verschiedenen Parametern zu untersuchen. Die zahlreichen Veröffentlichungen [8],[38] zeigen, daß dieses Modell in der Lage ist, den in der Abgaszone entstehenden Ruß in laminaren vorgemischten Ethylen-Flammen zufriedenstellend wiederzugeben.

In dem Bereich hinter der Reaktionszone (bei Hochdruckflammen), wo die ersten Teilchen gebildet werden, ist dagegen ein erheblicher Unterschied zwischen Modell und Experiment festzustellen [34].

Der Wunsch nach verringerten Schadstoffemissionen sowie gleichzeitig auch nach höheren thermischen Gasturbinen-Wirkungsgraden erfordert neue Brennkammerkonzepte. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Weiterentwicklung des Rußmodells nach Frenklach für typische Brennkammer-Bedingungen, wobei speziell die Problematik der Rußbildung innerhalb von einigen Millisekunden (typische Brennkammerververweilzeit), unter hohen Drücken (typisch für die Verbrennung in stationären Gasturbinen) und für unterschiedliche Brennstoffe im Mittelpunkt steht. Zu diesem Ziel wurde das von Frenklach entwickelte Rußmodell als Basismodell genommen. Wie erwähnt, sind Stoßrohr-Experimente besonders geeignet für die Untersuchung der Rußbildung in der Reaktionszone unter hohem Druck. Deshalb wurden in dieser Arbeit die Berechnung von Rußvolumenbrüchen hauptsächlich unter Verwendung von Stoßrohrexperimenten durchgeführt, und zwar für verschiedene Brennstoffe.

Kapitel 2

Grundkenntnis über die Rußbildung

Ruß entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen unter genügend brennstoffreicher Bedingung. Typische Temperaturen für rußbildende Verbrennungssysteme liegen zwischen 1200 K und 2200 K . Die Masse der ersten Rußpartikel wird mit 2000 amu angegeben. Diese Definition basiert auf der kleinsten Partikelgröße, die unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop nachweisbar ist [47]. Aus zahlreichen experimentellen Untersuchungen stellt man fest, daß Ruß folgende Eigenschaften besitzt:

Ruß erscheint als schwarzer, spröder Stoff. Er besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, besitzt aber im Gegensatz zu Graphit auch eine Menge Wasserstoff und kein geordnetes Kristallgitter. Die genaue Struktur von Ruß ist sehr schwer zu charakterisieren, sie hängt stark vom Alter der Partikel ab. Durch Entnahme junger Rußpartikel aus der Rußbildungszone konnte gezeigt werden, daß diese ein hohes H/C-Verhältnis sowie einen starken radikalischen Charakter aufweisen [9]. Im Verlauf des Partikelgrößenwachstums geht der Anteil des Wasserstoffs zurück, und die Reaktivität der Partikel nimmt ab. Die Rußdichte wird mit $1,65 - 2,0\text{ g/cm}^3$ angegeben, in der vorliegenden Arbeit wird die Rußdichte mit $1,8\text{ g/cm}^3$ angenommen, wie im Rußmodell nach Frenklach.

Obwohl ein vollständiges Verständnis aller zugrundeliegenden Prozesse über die Rußbildung noch nicht vorliegt, lieferten die unterschiedlichen Experimente eine Vorstellung über die prinzipiell ablaufenden Vorgänge der Rußbildung (siehe Abbildung 2.1). Allgemein wird angenommen [8],[10], daß eine der entscheidenden Reaktionen zur Rußbildung die Entstehung des ersten aromatischen Ringes ist, auf welchem dann zur Bildung der größeren Ring-Strukturen, sogenannter PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), aufgebaut wird. Durch Koagulation dieser Vorläufersubstanzen kommt es zur Bildung der kleinsten Rußteilchen. Die einzelnen Prozesse werden im Folgenden ausführlich diskutiert.

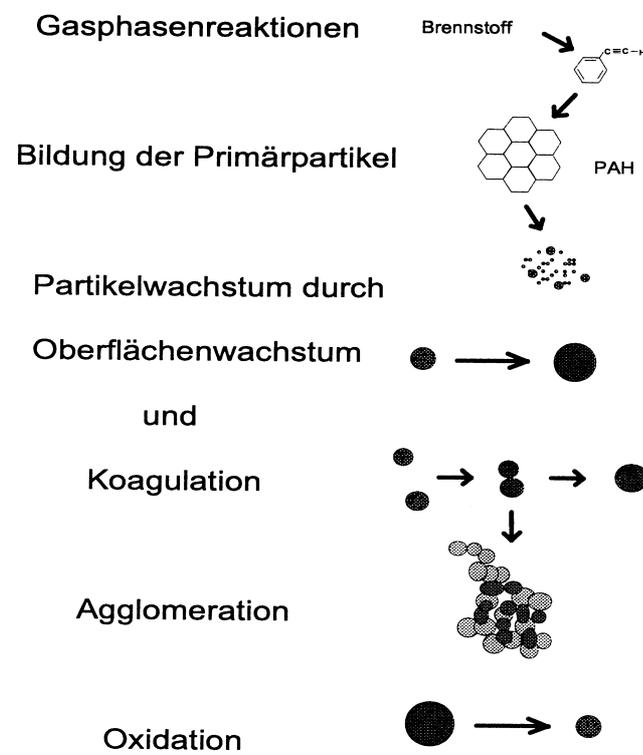


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Rußbildungsprozesse

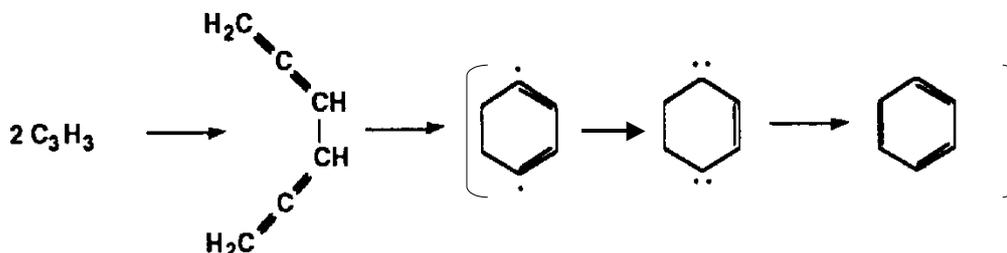


Abbildung 2.3: Ringschluß nach Miller und Melius [10]

2) Wachstum von aromatischen Ringen

Bockhorn et al. [12] schlugen einen Mechanismus vor, der das rasche planare Wachstum der Aromaten durch Anlagerung beschreibt, sobald es zur Bildung des ersten aromatischen Rings gekommen ist. Hiernach wird Acetylen zu einem aktivierten aromatischen Ring hinzugefügt (z.B. durch H-Abstraktion). Das Styrolradikal als Zwischenprodukt nimmt ein weiteres Acetylenmolekül auf, um den nächsten Ring zu bilden. Weiteres Wachstum wird durch die Aktivierung des resultierenden Moleküls eingeleitet (siehe Abb. 2.4).

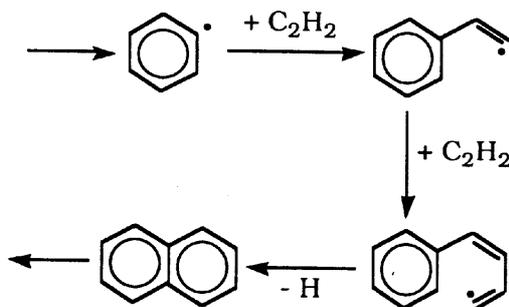


Abbildung 2.4: Ringwachstumsmechanismus nach Bockhorn et al. [12]

Nach Frenklach et al. [14] ist der sogenannte HACA-Mechanismus (Hydrogen Abstraction Carbon Addition) verantwortlich für den Aufbau polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH). Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom vom Benzol abstrahiert und anschließend Acetylen addiert. Diese Reaktionsfolge wiederholt sich und unter Zyklisierung kommt es zur Bildung des nächsten Rings. Abb. 2.5 zeigt diesen Mechanismus.

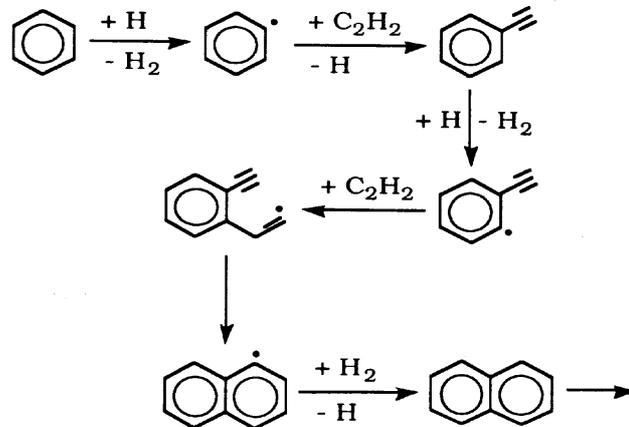


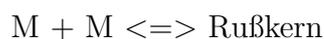
Abbildung 2.5: Ringwachstumsmechanismus nach Frenklach et al. [14]

Ein ähnliches Schema wurde von McKinnon [15] vorgeschlagen. In diesem Mechanismus ist das Wachstum der kleinen PAH erst durch Anlagerung von Acetylen geprägt. Ab einer gewissen Größe wird das PAH-Wachstum sowohl weiter durch Anlagerung von Acetylen als auch durch Anlagerung weiterer PAH (reaktive Koagulation) getragen (Abb.2.6).

In allen drei Modellen wird Acetylen als wichtigster Vorläufer für das PAH-Wachstum angenommen. Diese bedeutende Rolle von Acetylen ist in dessen großer Stabilität begründet, welche dazu führt, daß es in relativ hoher Konzentration unter brennstoffreichen Bedingungen vorliegt, auch in der Abgaszone.

Teilchenneubildung Der genaue Mechanismus, der die Aneinanderlagerung ebener polyaromatischer Strukturen zu sphärischen Partikeln bewirkt, ist zum momentanen Stand der Forschung noch weitgehend unbekannt.

Wersborg et al. [16] schlugen einen Mechanismus aus Untersuchungen an einer C_2H_4 -Flamme vor. Das Rußteilchen wird durch bimolekulare reaktive Kollisionen zwischen schweren Molekülen M gebildet



mit der Begründung, daß die Konzentrationen von Zwischenprodukten mit hohem Molekulargewicht vergleichbar sind mit der Rußkonzentration.

Homann und Wagner schlugen vor, daß die Polyin ($C_{2n}H_2$) in der Rußteilchenbildungsphase eine wichtige Rolle spielen. In den letzten Jahren wurde ein Modell

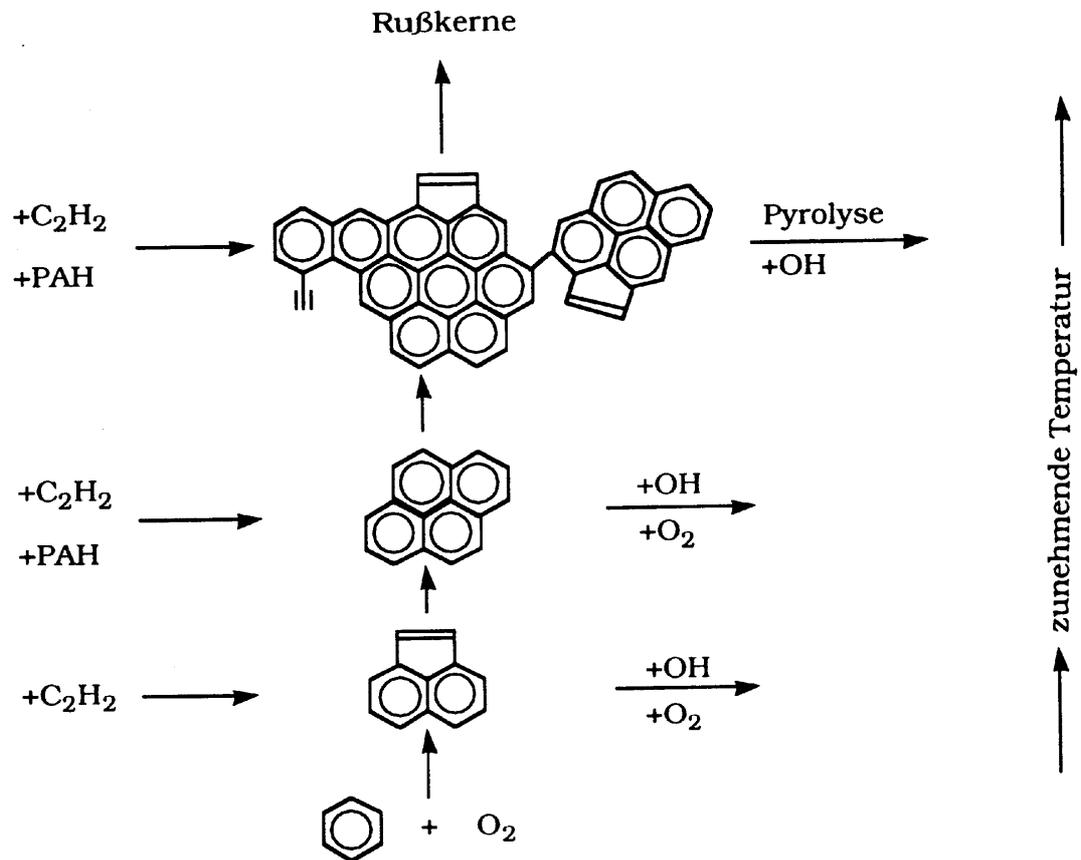


Abbildung 2.6: Rußbildungsschema nach McKinnon [15]

mit diesem Vorschlag entwickelt, in dem die Rußteilchenbildung als chemische Aggregation von Polyinen beschrieben wurde [17].

Als mögliche Rußvorläufer werden von verschiedenen Autoren polyaromatische Kohlenwasserstoffe, auch PAH genannt, angenommen [18]-[20],[38]. Die Annahme, daß PAH die molekularen Zwischenprodukte bei der Rußbildung sind, wurde in den letzten Jahren durch viele Experimente gestützt [47],[58]. Die Untersuchungen zeigten, daß die PAH-Konzentration ein Maximum vor der Bildung der ersten Rußpartikel hat. Im Bereich der Bildung der ersten Rußpartikel werden die PAH stark abgebaut. Nach dieser Annahme wird die Rußteilchenbildung durch Koagulation schwerer PAH's beschrieben. Graham et al. [60] hat ein Modell vorgestellt, in dem die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) unterhalb einer Temperatur von

1800K durch Kondensation (direkter Reaktionsweg) aufgebaut werden, die dann schnell zur Ruß führen. Bei Temperaturen oberhalb 1800K führen die Fragmentierungsreaktionen zu kleineren Molekülen, aus denen sich dann der Ruß langsamer bildet.

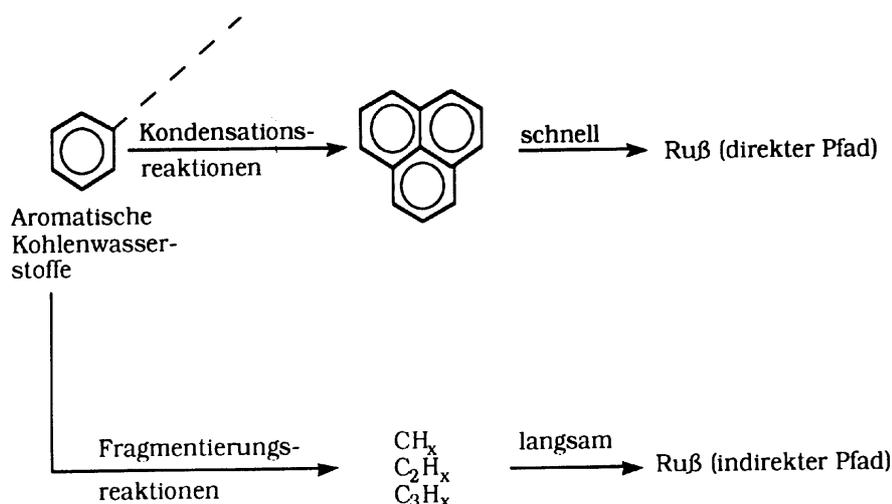


Abbildung 2.7: Rußteilchenbildungsschema nach Graham et al. [60]

Das Rußbildungsschema von McKinnon wurde schon vorgestellt. Nach diesem Mechanismus wachsen PAH zuerst durch Anlagerung von C_2H_2 und durch Anlagerung weiterer PAH, die Rußbildung folgt dann aus Koagulation von schweren PAH (siehe Abb 2.6).

Koagulation Das Wachstum der ersten Rußpartikel erfolgt entweder durch die Anlagerung von Spezies aus der Gasphase an der Partikeloberfläche oder durch Koagulation der Rußpartikel. Der Begriff 'Koagulation' umfaßt den Zusammenstoß zweier sphärischer Partikel mit anschließendem Verschmelzen zu einem ebenfalls sphärischen Partikel. Das Volumen des neu gebildeten Partikels ergibt sich aus der Summe der beiden Volumina der kollidierten Partikel.

Die Beschreibung der Koagulation von Rußpartikeln mit klassischen Methoden ist allgemein anerkannt [39],[55]. Dabei spielt die Brownsche Molekularbewegung die dominierende Rolle. Die maßgebliche Kenngröße für das Koagulationsverhalten ist

die Knudsen-Zahl Kn :

$$Kn = \frac{2\lambda}{d} \quad (2.1)$$

Dabei ist λ die mittlere freie Weglänge, d ist der Partikeldurchmesser. Anhand der Knudsen-Zahl läßt sich die Bewegung der Teilchen in drei Bereiche einteilen: Freier Molekülbereich ($Kn \rightarrow \infty$), Kontinuumsbereich ($Kn \rightarrow 0$) und Übergangsbereich ($0,1 < Kn < 10$).

- Freier Molekülbereich ($Kn \rightarrow \infty$): die Teilchenbewegung hat molekularen Charakter. Die Stöße des Partikels mit dem umgebenden Medium können vernachlässigt werden. Das Koagulationsverhalten hängt ausschließlich von den Partikeleigenschaften ab und läßt sich über die kinetische Gastheorie beschreiben.
- Kontinuumsbereich ($Kn \rightarrow 0$): hier erscheint das Medium für die Partikel wie ein Kontinuum und deshalb dominiert die Kollision der Teilchen mit dem umgebenden Gas. Das Koagulationsverhalten läßt sich über die Theorie der Teilchenbewegung in viskosen Fluiden ausdrücken.
- Übergangsbereich ($0 < Kn < \infty$): in diesem Bereich liegen die mittlere freie Weglänge und der Partikelradius in der gleichen Größenordnung. Die Beschreibung der Teilchenbewegung ist schwierig, da hier die beiden oben genannten Gebiete kontinuierlich zusammenlaufen müssen. Es ist bislang nicht gelungen, die Teilchenbewegung in diesem Bereich ausführlich zu beschreiben. Der Grund ist das ungenügende Wissen über die Dynamik der Gas-Teilchen Wechselwirkungen in diesem Bereich [53].

Oberflächenwachstum von Ruß Während der Nukleation, der Rußpartikelneubildung, bildet sich nur ein geringer Teil der gesamten Rußmasse. Der Großteil entsteht durch die Anlagerung verschiedener Spezies an der Partikeloberfläche.

Zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Rußvolumenbruchs in Vormischflammen haben Wagner et al. ein empirisches Wachstumsmodell vorgeschlagen [9]:

$$\frac{df_v}{dt} = k_f(f_v^\infty - f_v) \quad (2.2)$$

In der Gleichung stellt k_f die Geschwindigkeitskonstante und f_v^∞ den asymptotischen Endwert der Rußvolumenkonzentration nach langer Reaktionszeit dar. In diesem Modell wurde die Existenz von aktiven Stellen auf der Teilchenoberfläche vorgeschlagen, an welche sich die Gasphasenspezies anlagern und reagieren konnten. k_f^{-1} wird als Lebenszeit dieser Stellen angesehen. In diesem Modell wird keine

Aussage über die Rolle der Gasphasenmoleküle gemacht. Wegen der geringen Menge an Ruß, die durch Teilchenneubildung entsteht, ist die Rußbildungsgeschwindigkeit df_v/dt gleichzusetzen mit der Geschwindigkeit des Oberflächenwachstums der Rußteilchen.

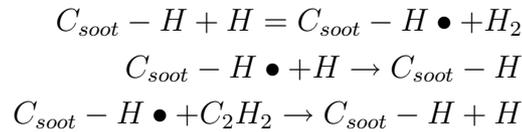
Neuere Modelle [67],[68] bauen auf diese Erkenntnisse auf und stellen eine Beziehung zwischen Oberfläche und Gasphase her. Es wurde dabei überzeugend gezeigt, daß am Oberflächenwachstum der Rußteilchen in erster Linie Acetylen beteiligt ist. Keine andere Spezies kommt in genügend hoher Konzentration vor, um für die hohe Wachstumsgeschwindigkeit verantwortlich zu sein. In diesem Modell ist die Rußbildungsgeschwindigkeit proportional zum partiellen Druck des Acetylens sowie zur Gesamtoberfläche der Rußteilchen:

$$\frac{df_v}{dt} = k_s S \quad (2.3)$$

$$k_s = k_0 e^{-\alpha t} P_{C_2H_2} \quad (2.4)$$

Hierbei ist α die Abnahmegeschwindigkeit der Oberflächenreaktivität, S ist die Gesamtoberfläche, sie ist zwar zeitlich nahezu invariant, unterscheidet sich aber in verschiedenen Flammen.

Verschiedene Experimente zeigten jedoch, daß trotz der dabei auftretenden großen Variation der spezifischen Oberfläche bei gleichen Flammentemperaturen und f_v^∞ die Rußbildungsgeschwindigkeiten nicht wesentlich beeinflußt werden. Um diesen Widerspruch zu beheben, muß die Gesamtoberfläche S durch eine sog. 'reaktive' Oberfläche ersetzt werden [40], d.h. durch die Zahl der aktiven Zentren auf der Rußoberfläche. Diese Zentren sollen beweglich sein, und ihre Zahl darf durch Koagulation nicht verringert werden. Frenklach stellt dazu ein Modell von selbst replizierenden aktiven Stellen vor, in dem der für PAH-Wachstum angenommene HACA-Mechanismus auf Ruß übertragen wird (vgl. Abb. 2.5). Der Rückgang der Oberflächenreaktivität wird auf eine geringe Konzentration von H-Atomen in der Gasphase zurückgeführt [4]:



Dabei repräsentiert $C_{soot} - H$ eine C-H-Stelle an der Rußteilchenoberfläche und $C_{soot} - H \bullet$ das entsprechende Radikal.

Durch Wasserstoff-Abstraktion entstehen an der Oberfläche radikalische Stellen, an welche Acetylen angelagert werden kann. Durch diesen Vorgang sinkt der Wasserstoffanteil der Rußpartikel mit fortschreitender Reaktion ab. So beträgt das C/H-Verhältnis für junge Rußpartikel etwa 1 und nimmt im Verlauf des Wachstums

erheblich zu.

Die Analyse von Frenklach und Wang [40], sowie experimentelle Untersuchungen von McKinnon und Howard [47] zeigen, daß neben Acetylen auch die Kondensation von PAH auf der Rußpartikeloberfläche eine wichtige Quelle für das Wachstum von Ruß ist, besonders in der Anfangsphase des Partikelwachstums. Wenn Sauerstoff vorhanden ist, konkurrieren die beschriebenen Rußwachstumsprozesse mit der Oxidation der Rußpartikel. Die Oxidation ist die Ursache dafür, daß die hohen Rußkonzentrationen aus den Hauptverbrennungszonen von Gasturbinen und Dieselmotoren nicht als Emission in die Umwelt gelangen, sondern zum großen Teil zu CO_2 oxidiert werden.

Kapitel 3

Das Rußmodell

In diesem Kapitel wird hauptsächlich das Rußmodell nach Frenklach [8] dargestellt, weil dieses Modell der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist. Es wird im Folgenden stets als Basismodell bezeichnet. An den entsprechenden Stellen werden die in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Änderungen an diesem ursprünglichen Modell beschrieben.

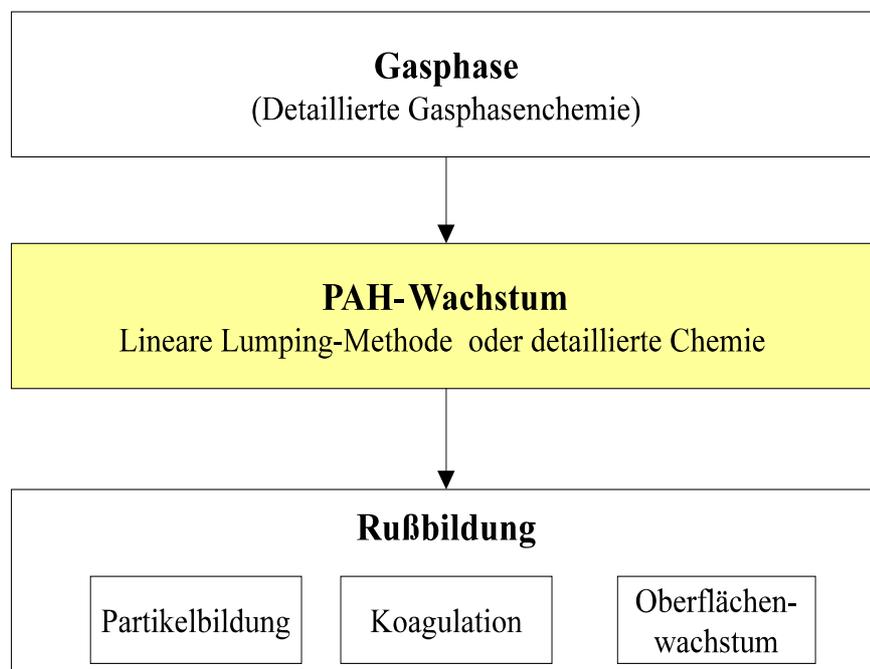


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rußmodells

Abbildung 3.1 ist eine schematische Darstellung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rußmodells. Dieses Modell hat drei Stufen. In der ersten Stufe werden ausgehend vom Brennstoff kleine polyzyklische Kohlenwasserstoffe gebildet. Dabei wird ein Gasphasenmechanismus mit detaillierter Chemie verwendet. In der zweiten Stufe wird das Wachstum der PAH entweder durch lineares Lumping (nach Frenklach) oder durch detaillierte Chemie (unter teilweiser Verwendung eines Mechanismus nach Richter et al. [48]) beschrieben. Die dritte Stufe des Modells beschreibt die eigentliche Partikelbildung, sowie die Oberflächenprozesse und die Koagulation. Nach diesem Modell läßt sich die Rußkernbildung als Koagulation zweier polyzyklischer Kohlenwasserstoffe (PAH) darstellen. Die Koagulation der Rußpartikel und der PAH wird durch das klassische Modell von Smoluchowski beschrieben. Die zum Massenwachstum führenden Reaktionen zwischen der Rußpartikeloberfläche und den Gasphasenteilchen werden durch einen Wasserstoff-Abstraktions-Kohlenstoff-Additions-Mechanismus (HACA) dargestellt. In gleicher Weise wird die Oxidation der Rußpartikel durch OH und O_2 berücksichtigt.

Um den großen Aufwand der numerischen Rechnung zu vermindern, wird in diesem Rußmodell die statistische Momentenmethode benutzt. Anstelle unendlich vieler Erhaltungsgleichungen für jedes einzelne PAH und Rußteilchen wird eine begrenzte Anzahl an Erhaltungsgleichungen für die statistischen Momente der PAH und Rußteilchen gelöst. Trotzdem ist der numerische Aufwand zur Lösung der verbleibenden Erhaltungsgleichungen weiterhin sehr hoch. Aus diesem Grund werden diese Gleichungen über die statistischen Momente der PAH und Rußteilchen im Modell als “post-process” gelöst. Dabei werden die Bildung und das Wachstum von PAH und Ruß aus den lokalen Eigenschaften eines zuvor berechneten Verbrennungsprozesses, der z. B. in einer Flamme oder in einem Stoßrohr abläuft, bestimmt. Eine Berechnung des Einflusses von PAH und Ruß z. B. auf die Flammenstruktur, etwa durch die Wärmestrahlung der Rußpartikel oder durch Verbrauch an Kohlenwasserstoffen oder Radikalen bei der Rußbildung, kann bei diesem Modell nicht berücksichtigt werden. Dadurch kann die berechnete Rußmenge um etwa 10–20% niedriger sein, je nach experimentellen Bedingungen [25].

Nachfolgend wird auf die einzelnen Phasen dieses Modells eingegangen.

3.1 Der Gasphasenmechanismus: Vorstellung von neuen Submodellen

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen u.a. Aromaten, die durch Anlagerung von Kohlenwasserstoffen planare polyaromatische Strukturen (PAH) ausbilden können. Die Koagulation der gebildeten PAH im Modell führt zu den

ersten dreidimensionalen molekularen Strukturen, die als die ersten Rußpartikel definiert werden. Eine detaillierte Beschreibung der Gasphase ist deshalb eine Voraussetzung für die Beschreibung der Rußbildung.

Rußvorläuferchemie

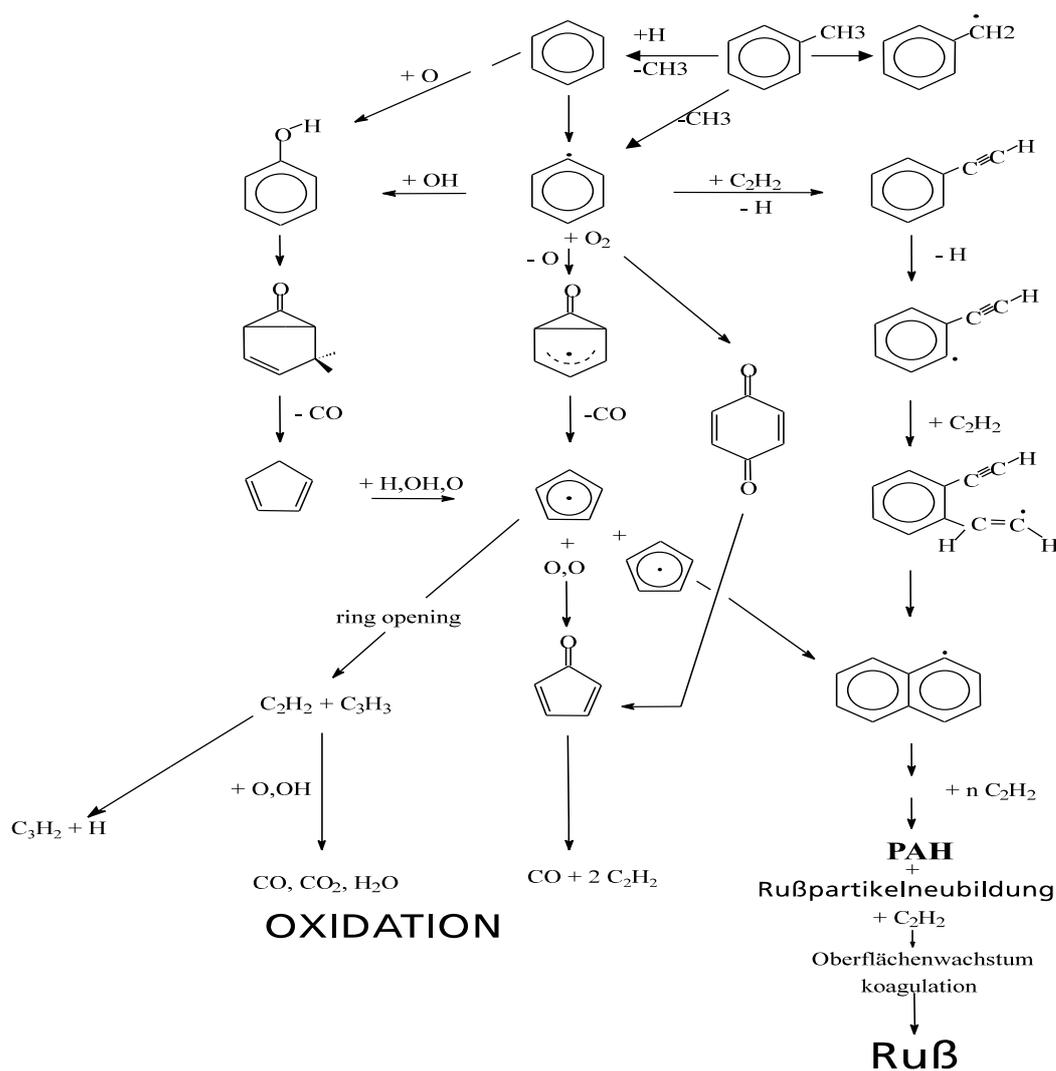


Abbildung 3.2: Schema des Rußvorläufermechanismus

Der in dieser Arbeit verwendete Gasphasenmechanismus basiert auf dem Mechanismus von Frenklach und Wang [66], der ausgehend von den Brennstoffen, vor allem Acetylen (C_2H_2) und Ethylen (C_2H_4), Reaktionen von aromatischen Spezies bis Pyren (vierkerniger Aromat, $C_{16}H_{10}$) umfaßt (siehe auch [34]). Im

Unterschied zu deren Mechanismus wurden in der vorliegenden Arbeit neue Ergebnisse zur Untersuchung von Elementarreaktionen bei Temperaturen höher als 1000K, insbesondere zu den Reaktionen von Toluol [24], Cyclopentadien [29][30], Propargyl-Radikalen [31] und Phenylacetylen [26] implementiert. Dieser erweiterte Mechanismus besteht aus 86 Spezies und ca. 500 elementaren Reaktionen. In der Abbildung 3.2 ist das Rußvorläuferschema entsprechend diesem Gasphasenmechanismus dargestellt.

Nachfolgend wird dieser Mechanismus etwas näher beschrieben, insbesondere wird eingegangen auf die Beschreibung der Bildung des ersten aromatischen Rings, des Benzols, und auf die Bildung der sog. PAH, die als Rußvorläufer angesehen werden. Die Bezeichnungen der unterschiedlichen chemischen Spezies folgen der Arbeit von Frenklach und Wang [66], wobei A_i ein Molekül mit i aromatischen Ringen bezeichnet, $A_i\bullet$ das entsprechende Radikal. So bedeutet zum Beispiel A_1 das Benzol-Molekül (C_6H_6), $A_1\bullet$ das Phenylradikal (C_6H_5), A_2 das Naphthalin ($C_{10}H_8$) und $A_2\bullet$ das Naphthalin-Radikal ($C_{10}H_7$) usw..

Benzolbildung: Wie in Kapitel 2 erwähnt, ist die Bildung des ersten aromatischen Rings ein wichtiger Vorgang bei der Entstehung von Rußpartikeln. Sie kann über verschiedene Pfade verlaufen. Der in dieser Arbeit verwendete Gasphasenmechanismus beschreibt diesen Vorgang über zwei Pfade, nämlich durch Addition von Acetylen an C_4 -Spezies und durch Rekombination von zwei Propargyl-Radikalen:

- Der Mechanismus der Addition von Acetylen an C_4 -Spezies wird aus dem Mechanismus von Wang und Frenklach übernommen und ist in Tab. 3.1 aufgeführt.

Reaktion	A [$cm^3mol^{-1}s^{-1}$]	n	E cal/mol
$C_2H_2 + C_2H_3 = C_4H_5S$	7.41E+43	-9.6	18270.0
$C_4H_5S + M = C_4H_4 + H + M$	2.00E+15	0.0	45000.0
$C_4H_4 + H = C_4H_3U + H_2$	2.00E+07	2.0	15000.0
$C_4H_3U + C_2H_2 => A_1\bullet$	2.80E+03	2.9	1400.0
$C_4H_5U + H = C_4H_5S + H$	1.00E+14	0.0	0.0
$C_4H_5U + C_2H_2 = A_1 + H$	2.80E+03	2.9	1400.0

Tabelle 3.1: Der Mechanismus für die Bildung des ersten aromatischen Rings aus C_4 -Spezies nach Frenklach und Wang [8].

C_4H_3U : 1-Buten-3-in-1-yl; C_4H_5S : 1,3-Butadien-2-yl; C_4H_5U : 1,3-Butadien-1-yl

- Der Mechanismus über das Propargyl-Radikal (C_3H_3) basiert auf der Untersuchung von Scherer [31] und ist in Tabelle 3.2 angegeben. Dabei wurden

pyrolytische Reaktionen der für die Rußvorläuferchemie interessanten Propargylradikale hinter reflektierten Stoßwellen mittels H-Resonanzabsorption auf L_α (121,5nm) untersucht. Als Rekombinationsprodukte der Propargylradikale wurden nicht aromatische C_6H_6 -Spezies und Benzol gefunden, deren Konzentrationsverhältnisse eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen. Bei relativ niedrigen Temperaturen (1100-1400K) besteht der Hauptteil der entstehenden Produkte aus den nichtzyklischen Verbindungen. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich der Anteil zum Benzol. Bei hoher Temperatur sind die Rekombinationsprodukte der Propargylradikale ausschließlich Benzol. Nach dieser Untersuchung ist die Rekombination $C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_6$ (lin.+zykl.) wesentlich schneller als der Kanal $C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_5 + H$. Für den Kanal $C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_5 + H$ konnte eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskoeffizienten abgeleitet werden (Tab. 3.2).

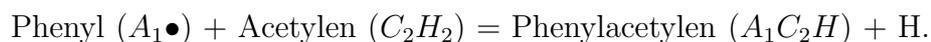
Reaktion	A [$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$]	n	E cal/mol
$C_3H_3 + C_3H_3 = A_1$	6.0E+12	0.0	0.0
$C_3H_3 + C_3H_3 = A_1 \bullet + H$	3.0E+11	0.0	0.0
$C_3H_3 = C_3H_2 + H$	5.1E+12 *	0.0	78407.0
$C_3H_3 + H = C_3H_2 + H_2$	5.0E+13	0.0	2980.0
$C_3H_3 + H = pC_3H_4$	5.0E+13	0.0	0.0

Tabelle 3.2: Der Mechanismus für die Bildung des ersten aromatischen Rings ausgehend von Propargylradikalen nach Scherer [31]

*: A in s^{-1} ; pC_3H_4 : Propin ($CH \equiv \dot{C} - CH_3$)

PAH-Bildung: Nach der Bildung des ersten aromatischen Rings können dann höhere Kohlenwasserstoffe entstehen. Für den Aufbau polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) ausgehend vom Benzol ist nach Frenklach et al. [20],[40] der bereits vorgestellte, sogenannte HACA-Mechanismus verantwortlich. Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom vom Benzol abstrahiert und anschließend Acetylen addiert. Diese Reaktionsfolge wiederholt sich und es kommt zur Bildung des nächsten Rings. Dieser Prozeß führt somit zu mehrkernigen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin (zweikernig), Phenanthren (dreikernig) und weiteren höheren Aromaten.

Der Anfangsschritt der PAH-Bildung ist die Reaktion:



Das Verhalten von Phenylacetylen bei flammenrelevanten Temperaturen wurde in der Dissertation von Herzler untersucht [26]. Tabelle 3.3 faßt die wesentlichen Reaktionen zusammen.

Reaktion	A [$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$]	n	E cal/mol
$A_1 \bullet + C_2H_2 \Rightarrow A_1C_2H + H$	3.80E+12	0.0	5300.0
$A_1C_2H + H \Rightarrow A_1 \bullet + C_2H_2$	2.00E+14	0.0	9700.0
$A_1C_2H + H = A_1C_2H \bullet + H_2$	2.50E+14	0.0	15589.0
$A_1C_2H \bullet + H \Rightarrow A_1C_2H$	6.00E+13	0.0	0.0
$A_1C_2H \Rightarrow A_1C_2H \bullet + H$	5.00E+16 *	0.0	113458.0

Tabelle 3.3: Der Mechanismus zur Beschreibung der Dissoziation von Phenylacetylen nach Herzler [26].

*: A in s^{-1}

Ein anderer wichtiger Pfad zur Rußbildung wurde von Marinov et al. [61] vorgeschlagen. Naphthalin kann auch durch die Reaktion zweier Cyclopentadienyl-Radikale (C_5H_5) gebildet werden. Aus der Stoßrohr-Untersuchung der Pyrolyse des Cyclopentadiens (C_5H_6) und des Cyclopentadienyls hat Roy einen Mechanismus in ihrer Dissertation vorgestellt [30]. Tabelle 3.4 enthält die entsprechenden Reaktionen.

Reaktion	A [$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$]	n	E cal/mol
$C_5H_6 = C_5H_5 + H$	1.10E+15 *	0.0	77000.0
$C_5H_6 + H = C_5H_5 + H_2$	2.80E+13	0.0	2260.0
$C_5H_6 + H = C_2H_2 + C_3H_5$	6.60E+14	0.0	12400.0
$C_5H_5 \Rightarrow C_5H_5(L)$	4.00E+11 *	1.0	77100.0
$C_5H_5(L) \Rightarrow C_5H_5$	8.77E+08 *	1.0	8405.0
$C_5H_5(L) \Rightarrow C_3H_3 + C_2H_2$	1.36E+11 *	1.0	29600.0
$C_3H_3 + C_2H_2 \Rightarrow C_5H_5(L)$	4.50E+05	2.0	15800.0
$C_5H_5 + C_5H_5 = A_2 + 2H$	2.00E+13	0.0	4000.0

Tabelle 3.4: Der Mechanismus für die Bildung von Naphthalin aus zwei Cyclopentadienyl-Radikalen (C_5H_5) nach Roy [30]

*: A in s^{-1} ; $C_5H_5(L)$: offenkettiges C_5H_5 -Radikal

Toluolzerfall: Um auch das Verhalten von Toluol (C_7H_8) als eingesetzten Brennstoff zu beschreiben, wird der Basismechanismus um den Toluol-Submechanismus erweitert. Der Reaktionsmechanismus der Toluolpyrolyse basiert auf der Dissertation von Braun-Unkloff [24]. Der Zerfall des Toluols zu Benzyl und H-Atom gemäß Reaktion



wurde als dominante Startreaktion identifiziert, wobei C_7H_7 das Benzyl-Radikal ist. Der Zerfall von Toluol zu Phenyl ($A_1\bullet$) und Methyl ($C_7H_8 \Rightarrow A_1\bullet + CH_3$) ist dagegen im untersuchten Temperaturbereich (1400-1700K) von untergeordneter Bedeutung. Die in der Arbeit gemessenen zeitlichen H-Atom-Konzentrationsverläufe können durch den in Tab. 3.5 angegebenen Reaktionsmechanismus reproduziert werden.

Reaktion	A [$cm^3mol^{-1}s^{-1}$]	n	E cal/mol
$C_7H_8 \Rightarrow C_7H_7 + H$	4.00E+15 *	0.0	90020.0
$C_7H_8 \Rightarrow A_1\bullet + CH_3$	8.00E+14 *	0.0	90020.0
$C_7H_8 + H \Rightarrow C_7H_7 + H_2$	5.00E+14	0.0	12498.0
$C_7H_7 \Rightarrow C_7H_7L$	3.39E+15 *	0.0	85251.0
$C_7H_7L \Rightarrow C_7H_7$	3.00E+14 *	0.0	85251.0
$C_7H_7L \Rightarrow C_7H_6 + H$	5.00E+15 *	0.0	36763.0
$C_7H_6 + H \Rightarrow CH_3 + C_6H_4(L)$	4.00E+13	0.0	0.0

Tabelle 3.5: Der Mechanismus zur Beschreibung des Toluol-Zerfalls nach Braun-Unkloff [24]

*: A in s^{-1} ; C_7H_7 : Benzyl-Radikal; C_7H_7L : offenkettiges C_7H_7 -Radikal; C_7H_8 : Toluol

3.2 Modelle zur Beschreibung des Wachstums der PAH

Die zweite Stufe des Basismodells nach Frenklach beschreibt das Wachstum der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe. In diesem Modell geht man davon aus, daß nach der Bildung kleiner polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) ein Wachstumsprozeß der PAH stattfindet. Dabei werden die PAH ausschließlich als planare Strukturen aufgefaßt, bei denen je sechs Kohlenstoffatome einen aromatischen Ring bilden. Die Bildung nichtplanarer Strukturen bleibt unberücksichtigt.

Da in der vorliegenden Arbeit für die Beschreibung des PAH-Wachstums sowohl die Methode des "linearen Lumpings" als auch ein detaillierter Mechanismus bis C_{24} verwendet wurden, werden im Folgenden die beiden PAH-Wachstumsmodelle kurz beschrieben.

3.2.1 Beschreibung des PAH-Wachstums: Methode des “linearen Lumpings”

Das Wachstum der PAH umfaßt im Prinzip eine unbegrenzte Anzahl unterschiedlicher Spezies und Reaktionen, so daß eine detaillierte Beschreibung des vollständigen Prozesses nicht möglich ist. Um dennoch eine Aussage über die Stoffmenge an PAH und deren Größenverteilung machen zu können, wird von Frenklach [41] die statistische Methode des “linearen Lumpings” zur Beschreibung des PAH-Wachstums vorgeschlagen. Hierbei wird angenommen, daß sich das Wachstum der PAH näherungsweise als Polymerisationssequenz beschreiben läßt. Der Reaktionsmechanismus wird in Polymerisationsstufen unterteilt, innerhalb derer eine Sequenz gleicher Reaktionen stattfindet. Dabei wird die Einteilung der Polymerisationsstufen so gewählt, daß das jeweils erste PAH einer Polymerisationsstufe thermodynamisch das stabilste PAH ist.

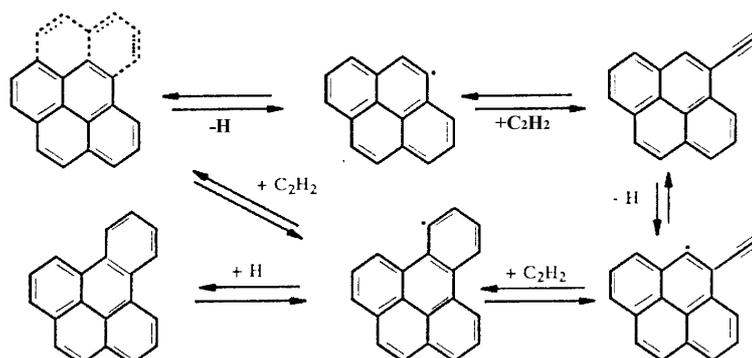
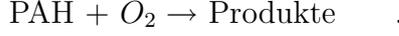


Abbildung 3.3: Wachstum der PAH mit Hilfe von Polymerisationsstufen nach Frenklach [70]

Das Wachstum der PAH innerhalb der Polymerisationsstufen ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Der Wachstumsmechanismus wird mit einer H-Abstraktion durch Reaktionen des ersten PAH einer Stufe mit Radikalen, vor allem H und OH, eingeleitet. Diese Reaktion ist reversibel, da die dadurch erzeugte radikalische Stelle durch Anlagerung von H wieder deaktiviert werden kann. An diese radikalische Stelle lagert sich eine Ethylgruppe an das PAH an. Durch eine weitere Abstraktionsreaktion wird wiederum eine radikalische Stelle gebildet, an die sich Acetylen anlagert unter Ringschluß: das PAH ist um einen weiteren aromatischen Ring gewachsen.

Der detaillierte Wachstumsmechanismus ist in Tabelle A.1 im Anhang A angegeben. Nach diesem Mechanismus setzt die Oxidation durch Reaktionen mit O_2 und OH ein. Aufgrund der vereinfachenden Annahme der Irreversibilität der Polymeri-

sation läßt sich die Oxidation der PAH durch O_2 nur global beschreiben:



Der Wachstumsprozeß der PAH nach der Methode des ‘linearen Lumpings’ erfolgt maßgeblich durch die Anlagerung von C_2 -Gruppen, so daß jedes angelagerte C-Atom als monomere Einheit angesehen wird. Im Modell werden dann zwei unterschiedliche Momente definiert:

$$M_r^{PAH} = \sum_i m_i^r N_i^{PAH} \quad (r = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.1)$$

$$\mu_r^{PAH} = \frac{M_r^{PAH}}{M_0^{PAH}} \quad (r = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.2)$$

M_r^{PAH} ist das r-te Konzentrationsmoment, m_i gibt die Anzahl von C-Atomen in dem i-ten PAH an, N_i^{PAH} ist die Anzahl der jeweiligen PAH pro Volumen, μ_r^{PAH} ist das r-te Größenmoment. Physikalisch bedeutet M_0 die gesamte Anzahl aller PAH pro Volumen und M_1 die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Volumen, μ_1^{PAH} bedeutet die durchschnittliche Anzahl der Kohlenstoffatome eines PAH's.

Die mathematische Vorgehensweise bei der Ableitung der zeitlichen Entwicklung der statistischen Momente wird im Anhang A ausführlich dargestellt. Hier sei nur das Endergebnis angegeben:

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= r_0 \\ \frac{dM_1}{dt} &= m_0 r_0 + \sum_l^{l_c} \Delta m_l R_l^{[0]} \\ \frac{dM_2}{dt} &= m_0^2 r_0 + \sum_l^{l_c} \Delta^{[2]} m_l R_l^{[0]} + 2\Delta_c m \sum_l^{l_c} \Delta m_l R_l^{[1]} \\ &\dots \dots \\ \frac{dM_r}{dt} &= m_0^r r_0 + \sum_{j=0}^{r-1} \binom{r}{j} (\Delta_c m)^j \sum_l^{l_c} \Delta^{[r-j]} m_l R_l^{[j]} \end{aligned} \quad (3.3)$$

wobei:

$$\begin{aligned} \Delta^{[p]} m_l &= (m_l - \Delta_c m)^p - (m_{l-1} - \Delta_c m)^p \quad (l = 1, 2, \dots, l_c) \\ \Delta_c m &= \sum_{l=1}^{l_c} \Delta m_l = \sum_{l=1}^{l_c} (m_l - m_{l-1}) = m_{i+l_c} - m_i \end{aligned}$$

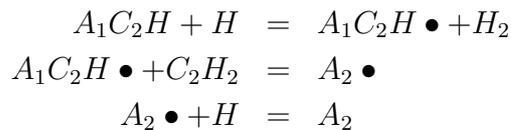
r_0 ist die Produktionsrate der ersten Lumpingspezies A_i (A_4 im Basismodell), m_0 ist die Zahl der Kohlenstoffatome der ersten Lumpingspezies A_i . Im Modell werden 6 statistische Momente verwendet, $m_0=16$ ist die Anzahl der Kohlenstoffatome der ersten Lumpingspezies A_4 , $l_c=4$ zählt die Anzahl der Massenadditionsreaktion innerhalb einer Polymerisationsstufe, $\Delta m_l=2$ ist die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Massenaddition und $\Delta_c m = 2 \times 4 = 8$ ist die Anzahl der zugenommenen Kohlenstoffatome innerhalb einer Polymerisationsstufe.

3.2.2 Beschreibung des PAH-Wachstums: Verwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus

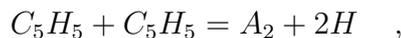
In den letzten Jahren wurde ein Reaktionsmechanismus von Richter et al. entwickelt [48], der in ca. 300 Reaktionen das PAH-Wachstum von Naphthalin bis zu Koronen ($C_{24}H_{12}$) mit detaillierter Chemie beschreibt. Die Struktur höherer Polyaromate ist in Anhang B gezeigt.

Acenaphthylen A_2R_5 – ein zweikerniger Aromat, der auch einen Fünfring enthält – spielt in der vorliegenden Arbeit als wichtiger Rußvorläufer eine entscheidende Rolle (siehe Kap. 4 und 5), ebenso wie Fluoren und Phenanthren. Deshalb werden deren Hauptbildungs- und Verbrauchswege kurz zusammengefaßt.

In diesem Mechanismus ist Naphthalin (A_2) die Ausgangsspezies für den Wachstumsprozeß zu den größeren PAH. Naphthalin kann entweder durch H-Abstraktion und anschließend C_2H_2 -Addition aus Phenylacetylen oder durch Rekombination von zwei Cyclopentadienyl-Radikalen gebildet werden:



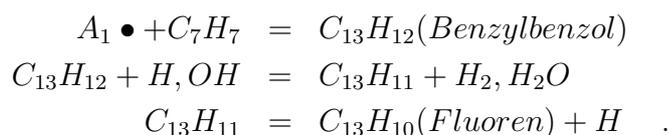
bzw.



wobei die letzte nur eine globale Reaktionsgleichung (keine Elementarreaktion) bezeichnet.

Durch H-Abstraktion können aus Naphthalin 1- und 2-Naphthyl-Radikale gebildet werden. Das 1-Naphthyl-Radikal ($A_2\bullet$) reagiert mit Acetylen zu Acenaphthylen ($A_2\bullet + C_2H_2 = A_2R_5$), während aus dem 2-Naphthyl-Radikal nach zweimaligem Durchlaufen der HACA-Sequenz die Spezies Anthracen (A_3L) produziert wird.

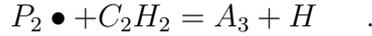
Die Bildung von Fluoren ($C_{13}H_{10}$) beginnt mit der Reaktion von Phenyl-Radikal mit Benzyl-Radikal (C_7H_7):



Über einen analogen Mechanismus wird Benzo[a]fluoren ($C_{17}H_{12}$) gebildet durch die Reaktion von Naphthalin mit 2-Naphthyl-Radikal:



Eine Schlüsselspezies für das Weiterwachsen der PAH ist ferner Phenanthren (A_3), welches hauptsächlich aus der Reaktion von Acetylen mit Biphenyl-Radikalen ($P_2\bullet$) entsteht:



Für das weitere Wachstum aus Phenanthren spielt die HACA-Sequenz eine wichtige Rolle, beispielsweise können nach der HACA-Sequenz Chrysen ($C_{18}H_{12}$), Acephenanthrylen ($C_{16}H_{10}$) und Pyren (A_4 , $C_{16}H_{10}$) aus Phenanthren gebildet werden, die zu den weiteren noch größeren PAH reagieren können (Struktur siehe Anhang B, siehe auch [48]).

3.3 Rußpartikelneubildung und Oberflächenwachstum von Rußpartikeln

Die dritte Stufe des verwendeten Rußmodells beschreibt die eigentliche Rußpartikelbildung, die Rußkoagulation sowie die Oberflächenprozesse.

Beim Weiterwachsen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe entstehen irgendwann Rußpartikel. Der zugrundeliegende physikalische Prozeß kann bis heute noch nicht hinreichend genau beschrieben werden. Im Rußmodell wird der Übergang von planaren PAH in sphärische Rußpartikel durch die Übereinanderlagerung zweier PAH angenommen. Die Bindung zwischen den PAH wird mit Hilfe von van der Waals-Kräften erklärt. Durch diese Definition der Partikelbildung wird eine stark vereinfachte Abgrenzung von gasförmigen PAH zu festen Rußteilchen erreicht. Diese Annahme wird durch zahlreiche experimentelle Befunde unterstützt [47],[58], wonach die Konzentration der PAH ein Maximum vor der Bildung der ersten Rußpartikel durchläuft (siehe auch Kap. 2). Nach der Bildung der ersten Rußpartikel, auch Rußkern oder Rußnukleus genannt, beginnen die weiteren Prozesse wie Rußpartikelkoagulation und Oberflächenwachstum.

Die Beschreibung der festen Phase erfolgt wieder mit Hilfe der Momentenmethode. Analog zur Beschreibung des PAH-Wachstums werden auch hier zwei unterschiedliche statistische Momente definiert:

$$M_r^{soot} = \sum_{i=1}^{\infty} i^r N_i \quad (3.4)$$

$$\mu_r^{soot} = \frac{M_r^{soot}}{M_0^{soot}} \quad (3.5)$$

Hier sind M_r^{soot} die Konzentrationsmomente und μ_r^{soot} die Größenmomente der Rußteilchen, N_i ist die Teilchenzahldichte der Rußpartikel, die i Kohlenstoffatome enthalten. Analog zu der Definition der PAH-Momente bedeutet das nullte Konzentrationsmoment die Anzahl der Rußpartikel. Das erste Konzentrationsmoment ist die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Volumen, das erste Größenmoment die durchschnittliche Anzahl der Kohlenstoffatome eines Rußteilchens. Aus diesen statistischen Momenten können einige charakteristischen Größen ermittelt werden, so kann z.B. der Rußvolumenbruch wie folgt berechnet werden:

$$fv = \frac{12 * M_1 / N_L}{1.8} \quad , \quad (3.6)$$

wobei N_L die Loschmidt-Zahl ($6.023 \cdot 10^{23}/mol$) ist, 1.8 (g/cm^3) ist die Dichte der Rußpartikel, fv ist der Rußvolumenbruch, M_1 ist das erste Konzentrationsmoment der Rußteilchen (in Anzahl des C-Atoms/ cm^3), und die molare Masse des C-Atoms ist 12 g/mol .

Für die zeitliche Evolution der Momente lassen sich Differentialgleichungen der folgenden Form formulieren:

$$\begin{aligned} \frac{dM_0^{soot}}{dt} &= R_0 - G_0 \\ \frac{dM_1^{soot}}{dt} &= R_1 + W_1 \\ \frac{dM_2^{soot}}{dt} &= R_2 + G_2 + W_2 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dM_r^{soot}}{dt} &= R_r + G_r + W_r \quad . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Hierbei sind R , G und W der sogenannte Partikelneubildungs-, Koagulations- und Oberflächenterm. Auf diese wird im Folgenden näher eingegangen.

3.3.1 Die Rußpartikelneubildung

Entsprechend der Annahme, daß die Übereinanderlagerung zweier PAH zur Rußpartikelbildung führt, kann die Rußpartikelbildung als Koagulation zweier PAH aufgefaßt werden. Die Rußpartikelbildungsgeschwindigkeit kann damit unter der Annahme einer freien Brownschen Molekularbewegung der PAH bestimmt werden. Die zeitliche Änderung der Partikelanzahl einer Größenklasse i läßt sich mit der Gleichung von Smoluchowski bestimmen:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_i N_j \quad . \quad (3.8)$$

Der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung beschreibt die Bildung eines Partikels der Größe i aus zwei Partikeln der Größen j und $i - j$. Der Faktor $1/2$ berücksichtigt, daß bei der Ausführung der Summe sowohl Stöße von Partikeln der Größe $i - j$ und j , als auch der Größe j und $i - j$ gezählt werden. Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt den Verbrauch von Partikeln der Größe i durch Koagulation mit Partikeln einer beliebigen anderen Größe. $\beta_{i,j}$ ist die Kollisionsfrequenz der jeweiligen PAH's.

Weil jede Kollision zweier beliebiger PAH zur Rußpartikelbildung führt, läßt sich die Partikelbildungsgeschwindigkeit ($\frac{dN_i^{soot}}{dt}$) wie folgt formulieren:

$$\frac{dN_i^{soot}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j^{PAH} N_{i-j}^{PAH} \quad .$$

Um diese Gleichung mit Hilfe der Momentenmethode zu beschreiben, wird sie zunächst mit dem Faktor m_i multipliziert und über alle Partikelgrößen summiert:

$$\frac{dM_r^{soot}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j^{PAH} N_{i-j}^{PAH} \quad .$$

Diese Gleichung läßt sich algebraisch so umformen, daß zwei unendliche Summen entstehen [39]:

$$R_r = \frac{1}{2} \sum_{i=i_0}^{\infty} \sum_{i=i_0}^{\infty} \beta_{i,j}^{PAH} (m_i + m_j)^r N_i^{PAH} N_j^{PAH} \quad (r = 0, 1, 2, \dots).$$

Die Kollisionsfrequenz der PAH $\beta_{i,j}^{PAH}$ kann abgeleitet werden als:

$$\beta_{i,j}^{PAH} = 2.2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2\mu_{i,j}}} (d_i + d_j)^2 \quad ,$$

wobei k_B die Boltzman-Konstante ist, T die Temperatur, $\mu_{i,j}$ die reduzierte Masse der i -ten und j -ten PAH-Spezies, d_i der Kollisionsdurchmesser der i -ten PAH. Der Faktor 2.2 ist der sog. van der Waals Enhancement-Faktor [42]. Der Kollisionsdurchmesser ist im Modell so definiert:

$$d_i = d_A \sqrt{\frac{2m_i}{3}} \quad ,$$

wobei d_A die Größe eines aromatischen Rings darstellt entsprechend $d_A = 1,395\sqrt{3}\text{\AA}$ (1.395\AA ist die Länge der aromatischen C–C-Bindung [71]).

Mit der Methode der statistischen Momente läßt sich die Kollisionsfrequenz als eine Taylor-Reihe am Punkt ($i = \mu_{PAH}, j = \mu_{PAH}$) entwickeln:

$$\beta^{PAH} = 2.2 \frac{2d_A^2}{3} \sqrt{\frac{\pi k_B T \mu_{PAH}}{2m_c}} \left(4\sqrt{2} + \frac{D_{PAH} - 1}{2\sqrt{2}} \right) .$$

Hier ist m_c die Atommasse des Kohlenstoffs, die Dispersion der PAH entspricht $D_{PAH} = \frac{\mu_2^{PAH}}{(\mu_1^{PAH})^2}$. Damit ergibt sich für den Partikelneubildungsterm (siehe Formel 3.7):

$$R_r = \frac{1}{2} \beta^{PAH} (M_0^{PAH})^2 \sum_{k=0}^r \binom{r}{k} \mu_k^{PAH} \mu_{r-k}^{PAH}, \quad r = 0, 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

Der Schwachpunkt dieser Annahme besteht darin, ab welcher Masse das durch die Koagulation zweier PAH gebildete Molekül als Rußpartikel berücksichtigt wird. In der Literatur wird die Masse der ersten Rußpartikel mit 2000 amu angegeben. Diese Definition basiert auf der kleinsten Partikelgröße, die unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop nachweisbar ist [47]. Im Basismodell wird angenommen, daß alle PAH, die im “Lumping Mechanismus” (Tab. A.1) enthalten sind, an der Rußpartikelneubildung beteiligt sind. Da das kleinste PAH im “Lumping Mechanismus” Pyren (A_4 , 202 amu) ist, bedeutet dies, daß im Basismodell nach Frenklach die Moleküle mit Massen zwischen 400 und 2000 amu bereits als Rußpartikel berücksichtigt werden, im Gegensatz zu der “Realität”. Jedoch ist aufgrund der geringen Massen dieser Teilchen durch diese vereinfachte Annahme nur ein sehr geringer Fehler im berechneten Rußvolumenbruch zu erwarten (entsprechend der Formel 3.6).

3.3.2 Die Koagulation der Rußpartikel

Die Koagulation der Rußpartikel führt zum Rußpartikelwachstum. Wie in dem Kapitel 2 erwähnt, spielt die Brownsche Molekularbewegung die dominierende Rolle für die Koagulation der Rußpartikel. Die maßgebliche Kenngröße für das Koagulationsverhalten ist die Knudsen-Zahl Kn .

Zur Beschreibung der Rußpartikelkoagulation wird wiederum die Smoluchowski-Gleichung benutzt (siehe Formel 3.8). Die mit der Momentenmethode dargestellte Smoluchowski-Gleichung für die Rußpartikelkoagulation lautet [39]:

$$G_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_i N_j$$

$$G_r = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} m_i^k m_j^{r-k} \beta_{i,j} N_i N_j \right), r = 2, 3, \dots$$

wobei $\beta_{i,j}$ die Kollisionsfrequenz der Rußpartikel ist, die druckabhängig ist.

Das ursprüngliche Rußmodell nach Frenklach wurde vor allem für niedrigen Druck entwickelt: in diesem Fall ist die Bedingung $Kn \gg 1$ näherungsweise erfüllt. Aus dieser Annahme folgt für die Kollisionsfrequenz der Rußpartikel für den freien Molekülbereich β_{ij}^f :

$$\beta_{ij}^f = 2.2 \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho}} \left(\frac{3m_c}{4\pi\rho} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}} \left(m_i^{1/3} + m_j^{1/3} \right)^2 .$$

Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, m_c die Masse des Kohlenstoffatoms und ρ die Dichte der Rußteilchen. Der Faktor 2.2 gibt den Einfluß der van der Waals-Kräfte auf die Kollisionshäufigkeit wieder [42]. Daraus ergibt sich für den freien Molekülbereich:

$$\begin{aligned} G_0^f &= \frac{1}{2} \langle \phi_{0,0} \rangle (M_0^{soot})^2 \\ G_1^f &= 0 \\ G_2^f &= \langle \phi_{1,1} \rangle (M_0^{soot})^2 \\ &\dots \\ G_r^f &= \frac{1}{2} (M_0^{soot})^2 \sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} \langle \phi_{r,r-k} \rangle , \end{aligned} \quad (3.10)$$

$\langle \phi_{x,y} \rangle$ ist eine Funktion der Partikelgröße, die sich mit Hilfe einer logarithmischen Lagrange Interpolation approximieren läßt [39].

Ein anderer extremer Fall gilt für unendlich hohen Druck [36]. Für diesen sogenannten Kontinuumbereich ist die Kollisionsfrequenz der Rußpartikel β_{ij}^c gegeben durch:

$$\beta_{ij}^c = K \left(\frac{C_i}{m_i^{1/3}} + \frac{C_j}{m_j^{1/3}} \right) \left(m_i^{1/3} + m_j^{1/3} \right) ,$$

wobei K eine Konstante ist entsprechend der Gleichung $K = 2k_B T / 3\eta$, mit der Gasviskosität η und dem Korrekturfaktor C ($C = 1 + 1.257Kn$).

Nach der Studie von Harris und Kennedy [43] ist der Einfluß der van der Waals-Kraft in diesem Hochdruckbereich vernachlässigbar klein. Damit ergeben

sich die folgenden Darstellungen für den Koagulationsterm im Hochdruckbereich:

$$\begin{aligned}
G_0^c &= K \left[1 + \mu_{1/3}\mu_{-1/3} + 2.514\lambda \left(\frac{\pi\rho}{6m_c} \right)^{1/3} (\mu_{-1/3} + \mu_{1/3}\mu_{-2/3}) \right] M_0^2 \\
G_r^c &= \frac{1}{2}K \sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} [2\mu_k\mu_{r-k} + \mu_{k+1/3}\mu_{r-k-1/3} + \mu_{k-1/3}\mu_{r-k+1/3} \\
&\quad + 2.514\lambda \left(\frac{\pi\rho}{6m_c} \right)^{1/3} (\mu_{-1/3}\mu_{r-k} + \mu_k\mu_{r-k-1/3} + \mu_{k+1/3}\mu_{r-k-2/3} \\
&\quad + \mu_{k-2/3}\mu_{r-k+1/3})] M_0^2 \quad (r = 1, 2, \dots). \tag{3.11}
\end{aligned}$$

Für den Übergangsbereich ist normalerweise der halbempirische Ansatz von Fuchs [62] verwendet. Diese Darstellung ist formal jedoch sehr kompliziert und nur schwer für die Momentenmethode umzuformen. Pratsinis [44] hat eine einfache Methode für diesen Bereich vorgeschlagen, in der die Koagulationsrate der Rußteilchen durch eine Mittelung der beiden Extremfällen approximiert wird:

$$G_r = \frac{G_r^f G_r^c}{G_r^f + G_r^c} \quad . \tag{3.12}$$

In der Arbeit von Kazakov [36] wurden die beiden Ansätze von Fuchs und Pratsinis für das Beispiel einer laminaren Vormischflamme (10 bar) untersucht. Dabei wurde gezeigt, daß sich die nach diesen beiden Ansätzen berechneten Kollisionsfrequenzen nicht sehr unterscheiden (maximal zu etwa 14%). Deshalb wurde die Methode von Pratsinis (Formel 3.12) übernommen und in der vorliegenden Arbeit benutzt.

Da in der vorliegenden Arbeit die Rußbildung unter hohen Drücken von besonderem Interesse ist, werden die beiden Beschreibungen für die Rußpartikelkoagulation in Bezug auf den berechneten Verlauf des Rußvolumenbruchs untersucht.

3.3.3 Beschreibung des Oberflächenwachstums der Rußpartikel

Analog zum planaren Wachstum von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt das Oberflächenwachstum der Rußpartikel im Modell an C-H-Stellen an der Rußteilchenoberfläche durch Wasserstoffabstraktion-Acetylenaddition entsprechend dem HACA-Mechanismus. Tabelle 3.6 zeigt den im Modell verwendeten Mechanismus für die Beschreibung des Oberflächenwachstums. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sind abgeschätzt aus analogen Gasphasenreaktionen von einkernigen Aromaten.

No.	Reaktion	A ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	n	E kJ/mol
R1	$C_{soot}-H + H \rightarrow C_{soot} \bullet + H_2$	2.5E+14		66.9
R-1	$C_{soot} \bullet + H_2 \rightarrow C_{soot}-H + H$	3.9E+14		39.0
R2	$C_{soot} \bullet + H \rightarrow C_{soot}-H$	1.0E+14		
R3	$C_{soot} \bullet + C_2H_2 \rightarrow C_{soot}-H + H$	8.4E+11	0.4	35.1
R4	$C_{soot} \bullet + O_2 \rightarrow products$	2.2E+12		31.1
R5	$C_{soot}-H + OH \rightarrow products$	*		

Tabelle 3.6: Der Mechanismus des Oberflächenwachstums und der Oxidation von Rußpartikel im Modell von Frenklach und Wang [8]

*: siehe Text

Hier bedeuten $C_{soot}-H$ eine C-H-Stelle an der Rußteilchenoberfläche und $C_{soot} \bullet$ das entsprechende Radikal. Die Wasserstoffabstraktion erfolgt durch Reaktionen mit Wasserstoffradikalen über die Reaktion R1. Die gebildeten radikalischen Zentren ($C_{soot} \bullet$) können entweder deaktiviert werden, indem sie mit molekularem Wasserstoff entsprechend Reaktion R-1 reagieren oder mit dem Wasserstoff-Radikal entsprechend Reaktion R2. Diese können aber auch mit Acetylen (R3) einen weiteren aromatischen Ring bilden. Ferner wird in diesem Mechanismus auch die Oxidation der Rußpartikel durch OH und O_2 berücksichtigt. Da der detaillierte Mechanismus der Rußpartikeloxidation durch OH nicht bekannt ist, wird die Reaktion der Rußteilchen mit OH im Rußmodell durch die Kollisionswahrscheinlichkeit $\gamma_{OH} = 0,13$ aus der Arbeit von Neoh et al. [72] beschrieben.

Analog zum Zeitgesetz in der Gasphase wird hierbei angenommen, daß der Oberflächenwachstumsterm für die Rußteilchen so formuliert werden kann [40]:

$$W_r^g = k_g C_g \alpha \chi_{C_{soot} \bullet} \sum_{i=1}^{\infty} S_i N_i$$

wobei:

k_g ist der Geschwindigkeitskoeffizient der entsprechenden Reaktion in der Tab. 3.6;
 C_g ist die Konzentration der an Rußoberfläche reagierenden Gasphasenspezies (z.B. H oder C_2H_2 in der Tab. 3.6);

α ist der sog. "Haftungskoeffizient" ("Sticking coefficient"), der den Anteil der reaktiven C-H-Stellen auf der Partikeloberfläche beschreibt (ein freier Parameter im Modell);

$\chi_{C_{soot} \bullet}$ ist die Dichte der radikalischen C-H-Stellen;

S_i ist die Oberfläche des i-ten Rußteilchen;

N_i ist die Anzahl des i-ten Rußteilchen pro Volumen.

Mit der Quasistationaritätsannahme für die radikalische C-H-Stelle läßt sich die Dichte der radikalischen C-H-Stellen ($\chi_{C_{soot}\bullet}$) so darstellen:

$$\chi_{C_{soot}\bullet} = \frac{k_1[H]}{k_{-1}[H_2] + k_2[H] + k_3[C_2H_2] + k_4[O_2]} \chi_{C_{soot}} \quad (3.13)$$

Die Dichte der C-H-Stellen an der Rußpartikeloberfläche wird mit $\chi_{C_{soot}} = 2.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ angesetzt. Dabei wird angenommen, daß es innerhalb $1,23 \times 3,51 \text{ \AA}^2$ eine C-H-Stelle gibt ($1,23 \text{ \AA}$ ist die halbe Breite eines Benzolrings und $3,51 \text{ \AA}$ der Abstand zwischen den einzelnen PAH-Schichten [40]).

Damit folgt für die Darstellung des Oberflächenwachstumsterms W_r :

$$W_r^{C_2H_2} = k_1[C_2H_2] \alpha \chi_{C_{soot}\bullet} \pi C_s^2 \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} M_{l+2/3}^{soot} 2^{r-l} \quad (3.14)$$

$$W_r^{O_2} = k_2[O_2] \alpha \chi_{C_{soot}\bullet} \pi C_s^2 \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} M_{l+2/3}^{soot} 2^{r-l} \quad (3.15)$$

$$W_r^{OH} = \gamma_{OH}[OH] \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m_{OH}}} \pi C_s^2 \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} M_{l+2/3}^{soot} 2^{r-l} \quad (3.16)$$

Hier ist $C_s = \sqrt{\frac{6m_c}{\pi\rho}}$ eine Konstante. Die Oxidation der Rußpartikel durch OH wird mit der Kollisionswahrscheinlichkeit $\gamma = 0.13$ beschrieben [40].

Der freie Parameter α , der sogenannte Haftungskoeffizient, sollte eine Funktion von Partikelgröße und Temperatur sein. Generell nimmt der Haftungskoeffizient α mit steigender Temperatur ab, weil die strukturellen Einheiten der Rußteilchen bei höheren Temperaturen mobiler sind und sich konzentrischer ausrichten. Deshalb ist der Zugriff der Spezies in der Gasphase an einer reaktiven C-H-Stelle an der Rußoberfläche begrenzt.

In der Arbeit von Kazakov [36] wurde dieser Haftungskoeffizient als Funktion von der maximalen Temperatur angenommen. Dabei wurden Ethylen-Flammen mit unterschiedlichen Drücken untersucht. Dieser Haftungskoeffizient kann formal wie folgt dargestellt werden:

$$\alpha = \frac{1}{2} [\tanh(8168/T_{max} - 4.57) + 1] \quad (3.17)$$

In der Abb. 3.4 wird der Haftungskoeffizient α gegen die maximale Temperatur aufgetragen. Man erkennt, daß sich die Werte für den Haftungskoeffizienten α zwischen 0 und 1 bewegen, typische Werte liegen zum Beispiel für eine Temperatur von 1600K bei 0,7 und bei einer Temperatur von 2000K bei 0,25.

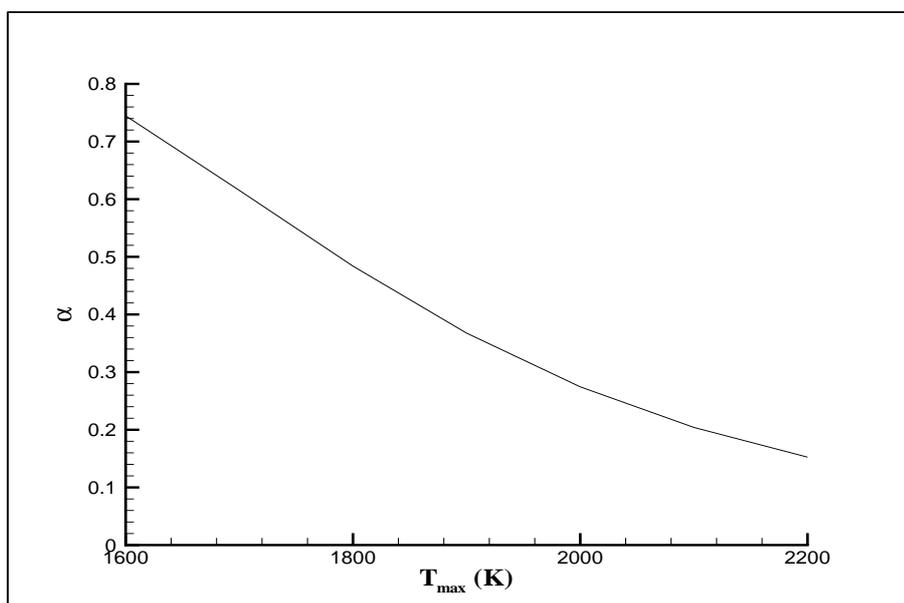


Abbildung 3.4: Der Haftungskoeffizient α als Funktion der maximalen Temperatur nach Kazakov [36]

Appel, Bockhorn und Frenklach [13] haben in einer weiteren Arbeit die Abhängigkeit des Haftungskoeffizienten α von der Rußteilchengröße für laminare Vormischflammen mit C_2 -Brennstoff untersucht. In dieser Arbeit wurde der Haftungskoeffizient α formal angenommen nach:

$$\alpha = \tanh(a/\log\mu_1 + b) \quad (3.18)$$

mit:

$$\begin{aligned} a &= 12.65 - 0.00563T, \\ b &= -1.38 + 0.00068T. \end{aligned}$$

wobei μ_1 das erste Größenmoment und T die Temperatur ist. Damit ist der Haftungskoeffizient α eine Funktion von der Rußteilchengröße (weil μ_1 die durchschnittliche Partikelgröße angibt) und der lokalen Temperatur. Nach dieser Formel nimmt der Wert von α mit zunehmender Temperatur ab. Junge Rußteilchen haben große Werte von α , da ihr Durchmesser noch relativ gering ist.

In den nächsten Kapiteln wird das hier vorgestellte Rußmodell für Experimente mit unterschiedlichen Brennstoffen verwendet. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Änderungen zu dem ursprünglichen Basismodell, insbesondere die Beschreibung der Rußpartikelkoagulation und des PAH-Wachstums, werden dann für dieselben Experimente untersucht. Als Vergleichsgröße dienen berechnete

und gemessene Verläufe des Rußvolumenbruchs. Es sei darauf hingewiesen, daß zur Beschreibung der ablaufenden Gasphasenchemie ein erweitertes und überarbeitetes detailliertes Reaktionsschema benutzt wurde entsprechend den in den Tab. 3.1–3.5 beschriebenen Submodellen. Auf einzelne Reaktionen dieses Mechanismus wird im Kapitel 5 ausführlich eingegangen.

Kapitel 4

Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde die Rußbildung in vorgemischten Verbrennungssystemen, insbesondere in Stoßrohren und in laminaren Flammen, modelliert. Von besonderem Interesse ist die Rußbildung unter Brennkammerbedingungen, d.h. bei kurzen Verweilzeiten - typische Brennkammerverweilzeiten liegen innerhalb einiger Millisekunden - und im Hochdruckbereich, in dem Flugtriebwerke arbeiten, typischerweise bei Drücken 40 bis 50 bar.

4.1 Die verwendeten Experimente

In der vorliegenden Arbeit wurde die Simulation der Rußbildung hauptsächlich für Stoßrohr-Experimente mit unterschiedlichen Brennstoffen durchgeführt. Diese sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Wegen der kurzen Messzeit von wenigen Millisekunden eignet sich das Stoßrohr hervorragend zur Beobachtung der frühen Rußbildung und der damit verbundenen Vorläuferreaktionen (siehe auch Kap. 1). Um auch die Rußbildung in der Abgaszone zu beschreiben, wurde in dieser Arbeit die Modellierung auch für Flammen durchgeführt. Die meisten Studien von laminaren Vormischflammen erfolgten mit dem Brennstoff Ethylen, deshalb werden für die Modellierung nur Ethylen-Flammen benutzt (Tabelle 4.2).

Zu bemerken ist, daß für die Bestimmung des Rußvolumenbruchs sowohl bei Stoßrohr-Experimenten, die hinter der reflektierten Stoßwelle erfolgten, als auch bei Vormischflammen das Extinktionsverfahren benutzt wurde zur Messung des sogenannten Rußvolumenbruchs fv :

$$fv = \frac{\ln(\frac{I}{I_0})\lambda}{6\pi l} \frac{1}{Im(\frac{m^2-1}{m^2+2})} \quad (4.1)$$

Dabei stellt I_0 die Intensität vor der Meßstrecke und I die Intensität des Strahls nach Durchqueren einer homogenen Partikelwolke der Länge l dar, während m für den komplexen Brechungsindex von Rußteilchen steht. Zur Auswertung wurde in dieser Arbeit der auch in der Literatur häufig verwendete Brechungsindex von Dalzell und Sarofim [69] mit dem Wert $m = 1.57 - 0.56i$ gewählt.

Ein möglicher Meßfehler könnte darin bestehen, daß neben den Rußpartikeln auch große PAH zur Extinktion des Meßstrahls beitragen können. Dies wurde experimentell von Graham und Homer [63] bestätigt, welche zeigten, daß die Lichtextinktion im zeitlichen Verlauf der Rußbildung erheblich früher einsetzt als das von den Partikeln stammende Streulichtsignal.

Exp. Nr.	Zusammensetzung [Vol. %]			Druck [bar]	Temperatur [K]	Quelle
	Brennstoff	Sauerstoff	Ar			
	Ethylen (C_2H_4)					Kellerer [37]
1	1.25	0.75	98	40	1568	
2	1.25	0.75	98	40	1820	
3	1.25	0.75	98	40	2046	
	Benzol (A_1)					Tanke [52]
4	0.2		99.8	4.5	1852	
5	0.04		99.96	55	1890	
6	0.2		99.8	59.6	1674	
7	0.2		99.8	54.3	1721	
8	0.2		99.8	50.1	2217	
	Phenylacetylen (A_1C_2H)					Tanke [52]
9	0.05		99.95	55.7	1635	
10	0.05		99.95	59.4	1770	
11	0.05		99.95	59.0	1947	
12	0.05		99.95	55.5	2156	
	Toluol (C_7H_8)					Chaumeix [27]
13	0.5		99.5	12.82	1589	
14	0.5		99.5	14.14	1726	
15	0.5		99.5	12.57	1886	
16	0.5		99.5	13.97	2177	
17	0.5	0.9	98.6	14.81	1926	
18	0.5	0.9	98.6	14.44	2127	
19	0.5	0.25	99.25	11.55	1601	
20	0.5	0.25	99.25	15.07	1965	
21	0.5	0.25	99.25	21.54	2170	

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der zur Berechnung des Rußvolumenbruchs verwendeten Stoßrohr-Experimente für unterschiedliche Brennstoffe

Exp. Nr.	Druck [bar]	v_u [cm/sec]	ϕ	C/O	Quelle
1	5	9	2.10	0.70	Mätzing [46]
2	5	9	2.04	0.68	
3	5	9	1.95	0.65	
4	5	9	1.89	0.63	
5	10	6	2.13	0.71	Böhm [22]
6	10	6	2.08	0.69	
7	10	6	2.01	0.67	
8	10	6	1.92	0.64	
9	10	6	1.80	0.60	
10	15	3	1.815	0.605	Bönig [23]
11	15	6	2.136	0.712	
12	15	6	2.043	0.681	
13	15	6	1.878	0.626	
14	15	9	2.199	0.733	
15	15	9	2.019	0.673	
16	15	9	1.986	0.662	
17	20		2.14	0.713	Braun-Unkhoff [25]

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der zur Berechnung des Rußvolumenbruchs verwendeten Flammen-Experimente (laminare, vorgemischte Ethylen/Luft-Flammen)

Wie in Kapitel 3 erwähnt, ist das Basis-Rußmodell als ein Post-Prozeß entwickelt, d.h. Bildung und Wachstum von PAH und Ruß werden aus den lokalen Eigenschaften eines zuvor berechneten Verbrennungsprozesses bestimmt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Programmpaket CHEMKIN II zur Modellierung dieser Verbrennungsprozesse eingesetzt (siehe Anhang C). Zur Simulation der unterschiedlichen Verbrennungsprozesse stehen die entsprechenden Unterprogramme zur Verfügung, z.B. "PREMIX" für die Rechnung der laminaren Vormischflamme, "SHOCK" bzw. "SENKIN" für die Stoßrohrrechnung. Die mittels CHEMKIN berechneten Eigenschaften wie die Temperatur und die Konzentrationen der für die Rußbildung wichtigen Spezies (H, H₂, OH, C₂H₂, H₂O, O₂ und A₃•), werden als Input in das Rußmodell eingesetzt. Aus diesen Inputdaten lassen sich die Rußteilchen-Momente gemäß Formel (3.7) berechnen, und daraus die charakteristische Größen der Rußpartikel wie z.B. der Rußvolumenbruch (fv) nach Formel (3.6).

4.2 Berechnung von Rußvolumenbrüchen mit dem Basis-Rußmodell

4.2.1 Einfluß des Temperaturprofils

Eine frühere Arbeit [33] zeigte, daß das Temperaturprofil einen großen Einfluß auf die Flammeneigenschaften und damit auf die Rußbildung hat. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Bestimmung des Temperaturprofils in laminaren, vorgemischten Flammen schwierig ist, besonders bei höheren Drücken. Hier ist es aufgrund der dünnen Reaktionszone (z.B. < 2 mm im Falle einer C_2H_4 -Flamme bei einem Druck von 10 bar und einem C/O-Verhältnis von 0,672) nahezu unmöglich, den Temperaturverlauf mit hinreichender Genauigkeit mittels Thermoelemente – wie allgemein angewandt – zu bestimmen. Abhilfe könnten hier in Zukunft moderne berührungsfreie Lasermeßtechniken schaffen, wie zum Beispiel das sog. shifted CARS [75].

Es ist üblich, zur Modellierung die im Experiment gemessene Temperaturprofile vorzugeben. Da der erste Meßpunkt bei den meisten der in der Tabelle 4.2 angegebenen Flammen erst in einer Höhe von 5 mm über der Brenneroberfläche bestimmt werden konnte, ist diese Temperaturmessung unvollständig. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man bei der Modellierung einen adiabatischen Temperaturverlauf annimmt. Dies hat aber häufig eine starke Abweichung von der experimentellen Bedingung zur Folge. Deshalb wurde in dieser Arbeit auch eine Interpolation des gemessenen Temperaturprofils angenommen (siehe auch Abb. 4.1).

Die Spezies $A_3\bullet$ und C_2H_2 sind sehr empfindlich für die Rußbildung. Da das PAH-Wachstum entsprechend dem Basismodell mit der Reaktion $A_3\bullet + C_2H_2 \Rightarrow A_4 + H$ (Reaktion L1 in Tab A.1) anfängt, bedeutet dies, daß je früher die Spezies $A_3\bullet$ entsteht, desto früher wird das Rußteilchen gebildet. Eine höhere Konzentration von $A_3\bullet$ führt demnach auch zu mehr Ruß. Die Anlagerung von Kohlenstoff entsprechend dem HACA-Mechanismus ist sowohl im PAH-Wachstum als auch im Rußoberflächenwachstum durch C_2H_2 beschrieben. Eine höhere Konzentration von C_2H_2 kann deshalb das PAH- und Rußoberflächenwachstum ebenfalls beschleunigen. Interessant ist nun, wie sich die unterschiedlichen Temperaturprofile auf die berechneten Konzentrationen auswirken.

Die Rechnung mit den oben erwähnten drei unterschiedlichen Temperaturprofilen ist exemplarisch in der Abb. 4.2 gezeigt für die 10 bar Ethylen-Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 0,672 (siehe Experiment Nr. 7 in Tab. 4.2). Geplottet sind der Verlauf der drei Temperaturprofile (Abb. 4.1), die Konzentration der für die Rußbildung sehr empfindlichen Spezies (Abb. 4.2a) und der Rußvolumenbruch (Abb. 4.2b). In den Abbildungen 4.1 und 4.2 entsprechen die durchgezogenen

Linien der Rechnung mit gemessenem Temperaturprofil, die gestrichelten Linien der Rechnung mit interpoliertem Temperaturprofil, und die strichpunktiierten Linien der Rechnung unter adiabatischer Bedingung. Die Kreise symbolisieren die experimentellen Meßdaten.

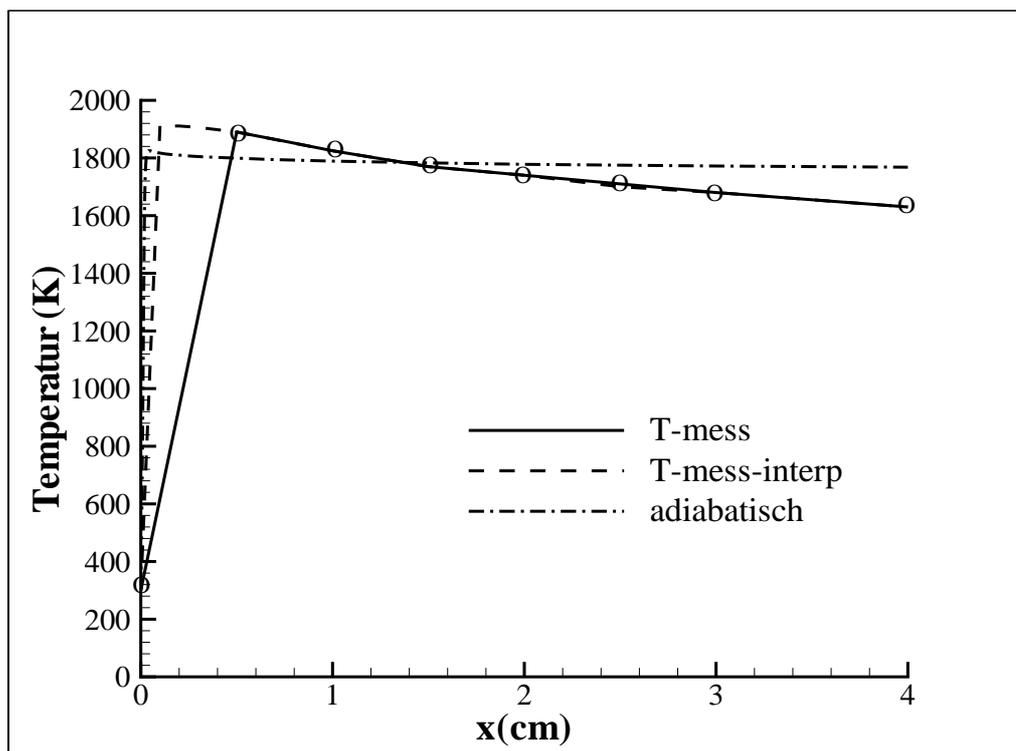


Abbildung 4.1: Die bei der Rechnung verwendeten drei unterschiedlichen Temperaturprofile (Ethylen/Luft-Flamme, $p=10$ bar, $C/O=0,672$, Experiment Nr. 7 in Tab. 4.2)

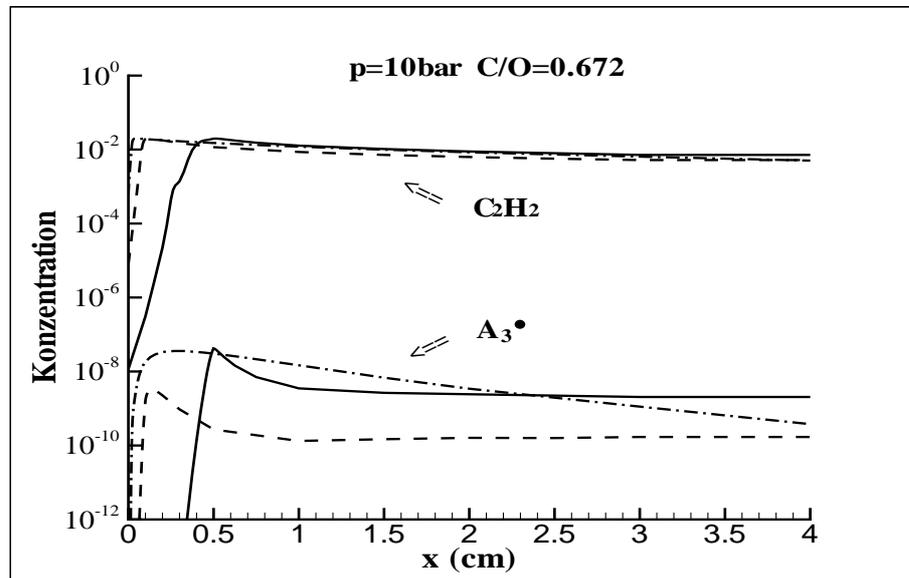
Symbole: die Messpunkte

durchgezogene Kurve: das gemessene Temperaturprofil

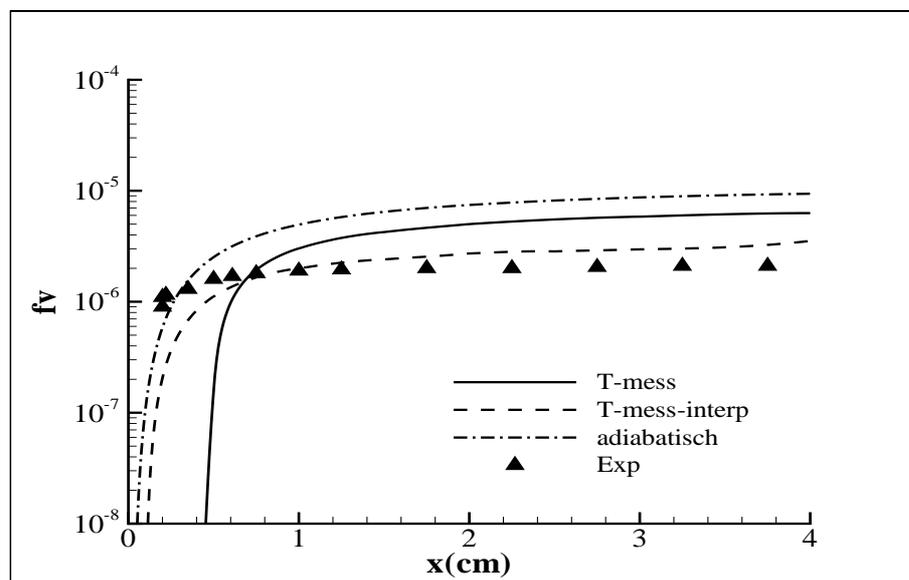
gestrichelte Kurve: das interpolierte Temperaturprofil (siehe Text auf Seite 43)

strichpunktiierte Kurve: der adiabatische Temperaturverlauf

Die mit drei unterschiedlichen Temperaturprofilen berechneten Konzentrationen von C_2H_2 in Abb. 4.2a unterscheiden sich in der Höhe nicht sehr stark, lediglich eine zeitliche Verschiebung in die Abgaszone hinein ist zu beobachten, wenn die Rechnung unter Verwendung des experimentell bestimmten Temperaturprofils durchgeführt wird. Bei der Rechnung mit dem interpolierten Temperaturprofil ergibt sich eine niedrigere Konzentration von $A_3\bullet$ gegenüber der mit adiabatischer Bedingung, dies bedingt einen niedrigen Wert für den Rußvolumenbruch. Ein Vergleich zwischen der Rechnung mit dem gemessenen und dem interpolierten Temperaturprofil zeigt, daß im Fall des gemessenen Temperaturprofils die Kon-



(a)



(b)

Abbildung 4.2: Der Einfluß des Temperaturprofils auf die Rußbildung bei einer Ethylen/Luft-Flamme ($p=10$ bar, $C/O=0,672$, Experiment Nr. 7 in Tab. 4.2)

(a): Die Konzentrationen der für die Rußbildung wichtigen Spezies (C_2H_2 und $A_3\bullet$) in Molenbruch, berechnet mit unterschiedlichen Temperaturprofilen

(b): Der Rußvolumenbrüchen f_v , berechnet mit unterschiedlichen Temperaturprofilen

zentrationen von $A_3\bullet$ und C_2H_2 in die Abgaszone hinein verschoben sind. Dies bewirkt folglich eine Verschiebung des Rußvolumenbruchs, das heißt, eine zeitliche verzögerte Bildung von Rußpartikeln.

Festzuhalten ist, daß je nach zugrundegelegtem Temperaturprofil die Rechnungen einen unterschiedlichen Zeitpunkt der Rußbildung vorhersagen. Dies bedeutet, daß für die genaue Berechnung von Rußvolumenbrüchen von Flammen bei hohen Drücken eine genauere Temperaturmessung unabdingbar ist, insbesondere im Gebiet der Reaktionszone: diese muß entsprechend aufgelöst werden. Anhand der in Abb. (4.2b) dargestellten Flammen-Rechnungen ist zu erkennen, daß das gemessene Temperaturprofil nicht geeignet ist, um den in der Reaktionszone äusserst rasch erfolgenden Temperaturanstieg exakt wiederzugeben. Die Rechnung unter der Annahme von adiabatischer Bedingung ist nur als Abschätzung anzusehen, da üblicherweise die Temperatur in einer Flamme niedriger ist infolge von Wärmeverlusten. Ein Kompromiß stellt für die Modellierung von Hochdruck-Flammen die Verwendung eines – wie oben angegeben – interpolierten Temperaturprofils dar. Für die weiteren Rechnungen in dieser Arbeit wird deshalb das interpolierte Temperaturprofil für alle Flammenrechnungen verwendet.

Im Folgenden wird das Ergebnis der Rußmodellierung mit dem ursprünglichen Basismodell sowie mit der Entwicklung dieses Modells dargestellt.

4.2.2 Vergleich von gemessenen und mit dem Basismodell berechneten Rußvolumenbrüchen

Eine ausführliche Untersuchung der Rußmodellierung mit dem ursprünglichen Basis-Rußmodell wurde in der Studienarbeit von Hu [34] zusammengestellt. Dabei wurde die Rußbildung sowohl in Stoßrohr-Experimenten als auch in laminaren Vormischflammen untersucht. Hier sollen nur die Ergebnisse dieser Voruntersuchung kurz zusammengefaßt werden:

- Das Basismodell nach Frenklach kann den im Experiment beobachteten schnellen Anstieg des Rußvolumenbruches nicht wiedergeben. Dies ist besonders deutlich bei Stoßrohr-Experimenten zu sehen. Nur in der Abgaszone liefert das Modell eine mit dem Experiment vergleichbare Aussage, z.B. bei der Flammenmodellierung. Zur Veranschaulichung werden die Ergebnisse von gerechneten Rußvolumenbrüchen mit dem Basismodell zusammengestellt (Abb. 4.3), sowohl für Stoßrohr- als auch für Flammen-Experimente. Dies weist darauf hin, daß die Rußpartikel nach dem Basismodell zu spät gebildet werden.
- Auch durch Variation verschiedener Parameter im Modell, die von großer Bedeutung für das Verhalten der Rußpartikel sind, – hierzu gehören der sogenannte Haftungskoeffizient α , einzelne Arrheniusausdrücke von bestimmten Reaktionen des PAH-Wachstums im “Lumping-Mechanismus” und des Oberflächenwachstumsmechanismus –, kann eine Verbesserung sowohl für die Flammen- als auch für die Stoßrohr-Rechnungen nicht erreicht werden.
- Da die Simulation für den Hochdruckbereich von besonderem Interesse ist, muß der Koagulationsteil für die Rußpartikel im Modell neu formuliert werden. Das Basis-Rußmodell wurde für niedrigen Druck entwickelt, entsprechend wurde die Theorie der freien molekularen Bewegung zugrunde gelegt, die bei hohem Druck aber nicht gültig ist.

In den letzten Jahren wurde die Beschreibung für die Rußteilchenkoagulation im Übergangsbereich entwickelt [36]. Auch der Parameter α , der die Reaktivität der Rußteilchenoberflächen beschreibt, wurde als eine Funktion von der Temperatur und von der Rußteilchengröße angegeben. Aufbauend auf der Studienarbeit [34] wird im Folgenden das Basismodell weiter entwickelt mit diesen beiden Änderungen sowie mit zwei Ansätzen für die Bildung der primären Rußpartikel aus den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH).

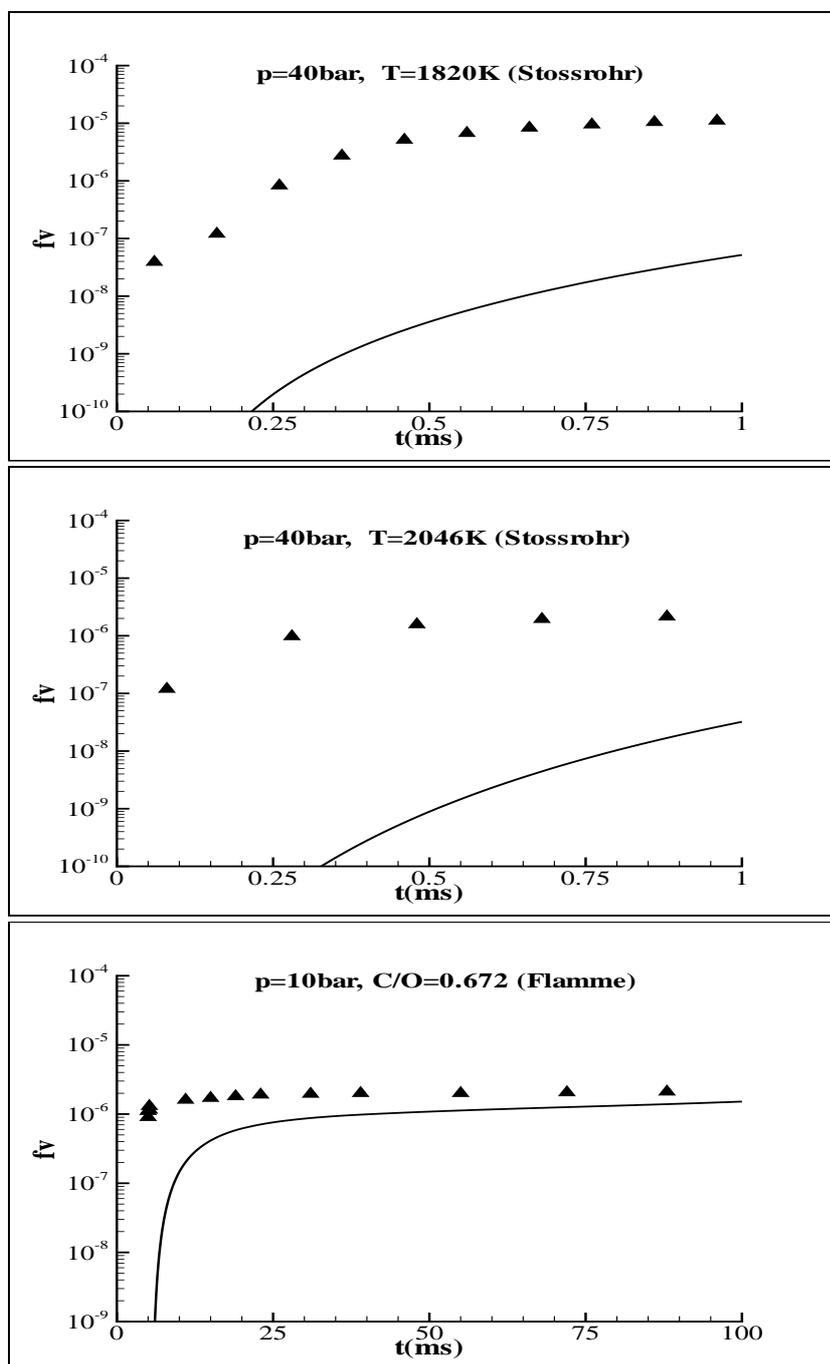


Abbildung 4.3: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v nach dem Basismodell. Brennstoff: Ethylen (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)

oben: Stoßrohr-Exp. Nr.2 in Tab. 4.1: $p=40$ bar, $T=1820\text{K}$, 1,25% $C_2H_4/0,75\%$ O_2 in Argon

mitten: Stoßrohr-Exp. Nr.3 in Tab. 4.1: $p=40$ bar, $T=2046\text{K}$, 1,25% $C_2H_4/0,75\%$ O_2 in Argon

unten: Flammen-Exp. Nr.7 in Tab. 4.2: $p=10$ bar, $C/O=0,672$, C_2H_4 /Luft-Flamme

4.3 Weiterentwicklung des Basis-Rußmodells

4.3.1 Formulierung der Koagulation der Rußpartikel bei hohen Drücken

Wie erwähnt, wurde das Rußmodell nach Frenklach vor allem anhand der Berechnung von Ethylen- und Acetylen-Flammen bei niedrigen Drücken aufgestellt. Die in dem Basismodell enthaltene Beschreibung der Rußpartikelkoagulation wurde unter der Annahme der freien Brownschen Molekularbewegung der PAH abgeleitet (siehe auch Kapitel 3.3.2). Für den Hochdruckbereich verliert diese Annahme und somit die Beschreibung der Rußpartikelkoagulation ihre Gültigkeit. Da in der vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Rußbildung bei hohen Drücken liegt, muß die Beschreibung des Koagulationsterms neu formuliert werden.

Hierzu wird in dieser Arbeit die Beschreibung der Rußteilchenkoagulation für den Übergangsbereich verwendet, die von Kazakov vorgeschlagen wurde. Um die Rußpartikelkoagulation im Übergangsbereich zu beschreiben, gehen Kazakov et al. [36] von zwei extremen Fällen aus, nämlich dem freien Molekülbereich für sehr niedrigen Druck und dem Kontinuumsbereich für sehr hohen Druck. Die Autoren nehmen an, daß sich die Rußpartikelkoagulation durch eine Mittelung von den beiden extremen Fällen approximieren läßt (siehe Formel 3.12). Die beiden Beschreibungen der Rußpartikelkoagulation im freien Molekülbereich und im Kontinuumsbereich wurden in der vorliegenden Arbeit in Bezug auf die Rechnung des Rußvolumenbruchs für Stoßrohr und Flammenexperimente untersucht.

Es wurden nun Rußvolumenbrüche berechnet unter Verwendung der beiden oben erwähnten Beschreibungen der Rußpartikelkoagulation für C_2H_4 als Brennstoff sowohl für Stoßrohr- als auch Flammenexperimente. Das Ergebnis ist in Abb. 4.4 zu sehen. Oben in Abb. 4.4 sind zwei Stoßrohr-Experimente mit gleichem Brennstoff (C_2H_4), aber mit unterschiedlichen Temperaturen (Experiment Nr. 2 und 3 in Tabelle 4.1) dargestellt, im unteren Bild eine C_2H_4 -Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 0,672 (Experiment Nr. 7 in Tabelle 4.2). Die durchgezogene Kurve bezeichnet die Rechnung mit dem Basismodell, die gestrichelte Kurve zeigt die Rechnung mit der Korrektur der Rußpartikelkoagulation im Übergangsbereich, die experimentellen Daten entsprechen den Symbolen.

Es ist deutlich zu sehen, daß diese Korrektur für die Rußpartikelkoagulation im Übergangsbereich unterschiedliche Auswirkung bei den beiden Experimenttypen hat: im Fall der Flamme ist eine deutliche Erhöhung besonders in der Abgaszone zu erkennen, während sie beim Stoßrohr-Experiment fast vernachlässigbar ist. Insgesamt führt die realistische Beschreibung der Rußpartikelkoagulation zu höheren Rußvolumenbruchprofilen, vor allem bei längeren Zeiten.

Die Koagulationsfrequenz für den freien Molekülbereich geht mit sinkender Knudsen-Zahl bzw. mit steigender Partikelgröße stark zurück. Tendenziell nimmt die Partikelgröße mit der Zeit zu. Wenn die Partikel sehr klein sind, ist diese Korrektur daher kaum wirksam. Beim Stoßrohrexperiment ist dies gerade der Fall. Innerhalb einiger Millisekunden wachsen die Rußteilchen nur wenig. Deshalb sind die meisten Rußteilchen bei Stoßrohr-Experimenten relativ klein (Durchmesser liegt in der Größenordnung von 10 nm [4],[74]). Bei Flammen-Experimenten sind dagegen die Rußpartikel durch Oberflächenwachstum und Koagulation in zunehmender Höhe über der Brenneroberfläche erheblich gewachsen, ihr Durchmesser liegt in der Größenordnung von 100 nm [36]. Gegenüber den Verhältnissen in Stoßrohren ist somit ein deutlicher Einfluß dieser Korrektur zu erwarten. Abb. 4.4 bestätigt diese Annahme: für ein Flammenexperiment liegt der berechnete Rußvolumenbruch deutlich höher, wenn das für höhere Drücken geltende Koagulationsmodell verwendet wird, während für Stoßrohr-Experimente nur ein relativ geringer Einfluß zu erkennen ist.

Da in der vorliegenden Arbeit die Rußbildung unter hohem Druck von besonderem Interesse ist, wird für die folgenden Rechnungen in dieser Arbeit diese Korrektur immer verwendet.

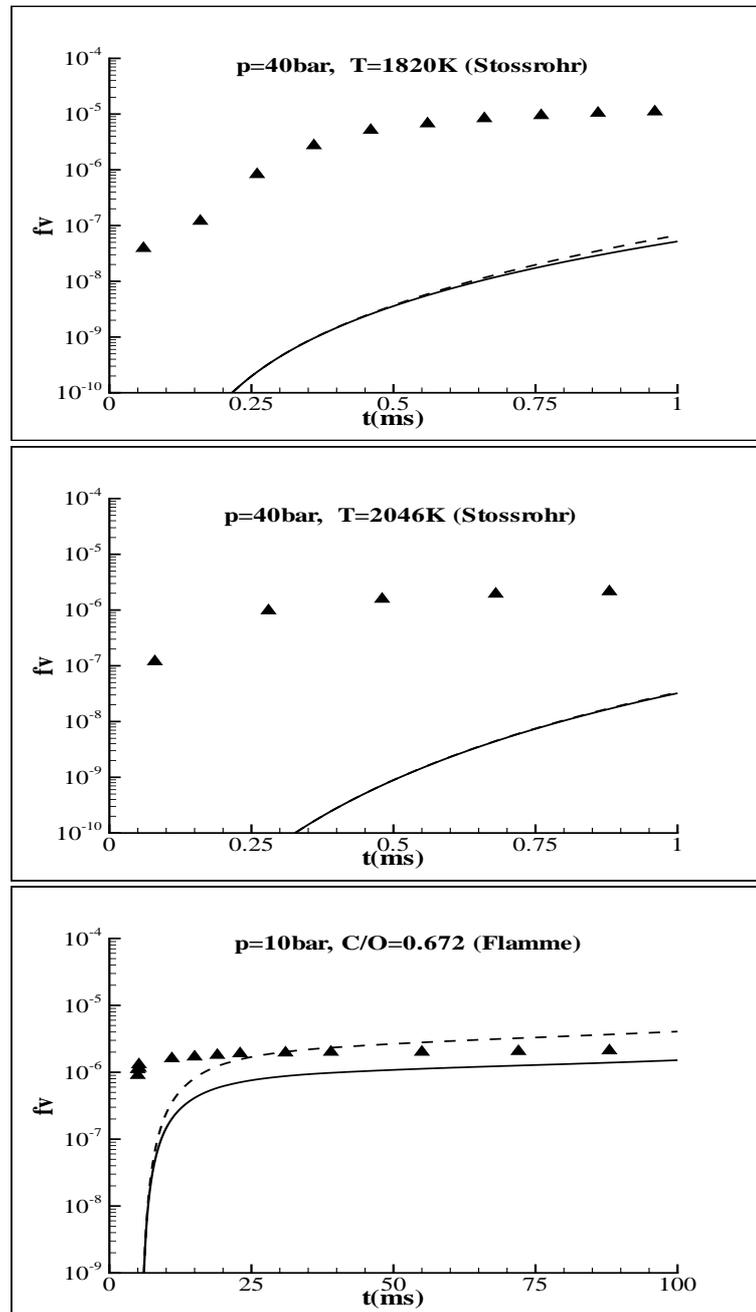


Abbildung 4.4: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v nach dem Basismodell: Einfluß des Koagulationsterms. Brennstoff: Ethylen (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)

durchgezogene Kurve: Rechnung ohne Druck-Korrektur (Basismodell)

gestrichelte Kurve: Rechnung mit Druck-Korrektur

oben: Stoßrohr-Exp. Nr. 2 in Tab. 4.1: $p=40\text{ bar}$, $T=1820\text{K}$, 1,25% C_2H_4 /0,75% O_2 in Argon

mitten: Stoßrohr-Exp. Nr. 3 in Tab. 4.1: $p=40\text{ bar}$, $T=2046\text{K}$, 1,25% C_2H_4 /0,75% O_2 in Argon

unten: Flammen-Exp. Nr. 7 in Tab. 4.2: $p=10\text{bar}$, $C/O=0,672$, C_2H_4 /Luft-Flamme

4.3.2 Der Haftungskoeffizient α

In dem Basismodell gibt es einen freien Parameter, den sogenannten Haftungskoeffizienten α , der zur Beschreibung der Reaktivität der Rußteilchenoberfläche eingeführt wurde [40]. Wie in dem Kapitel 3.3.3 erwähnt, sollte dieser Parameter eine Funktion der lokalen Temperatur und der Rußteilchengröße sein. Nach der von Kazakov et al. vorgeschlagenen Formel (3.17) wird dieser Parameter empirisch als eine Funktion der maximalen Temperatur der laminaren Flammen beschrieben:

$$\alpha = f(T_{max}) \quad .$$

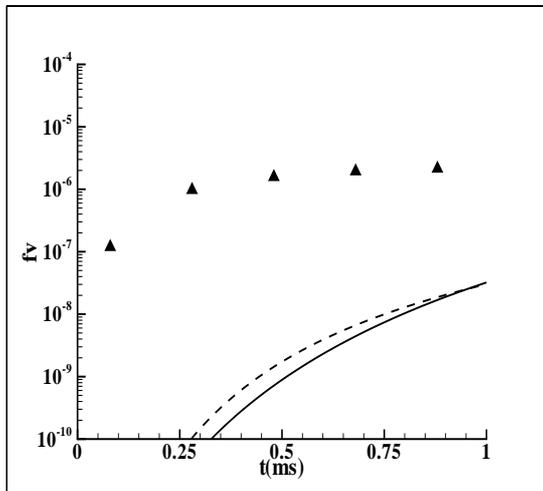
In einer Arbeit von Appel et al. [13] wurde der Zusammenhang zwischen dem Parameter α und der Temperatur sowie Rußteilchengröße untersucht. Nach dieser Arbeit ist der Haftungskoeffizient α eine Funktion von der lokalen Temperatur und der Rußteilchengröße (Formel 3.18):

$$\alpha = f(T, \mu_1) \quad ,$$

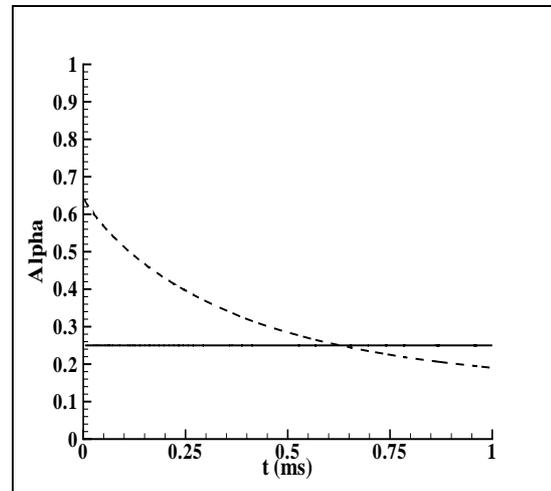
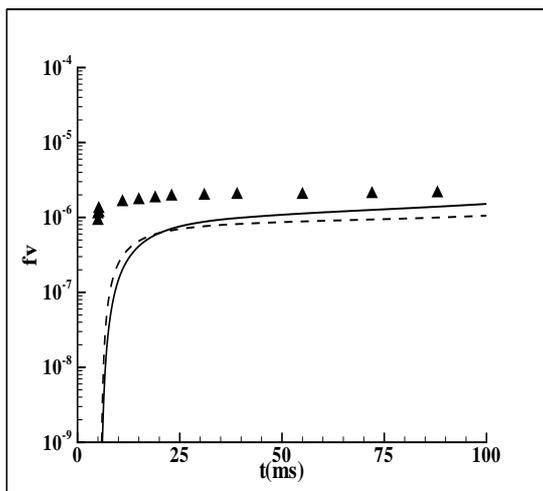
wobei μ_1 das erste Größenmoment der Rußpartikel ist, das die durchschnittliche Anzahl der Kohlenstoffatome eines Rußpartikels angibt.

Die beiden Darstellungen für den Haftungskoeffizient α wurden in dieser Arbeit in Bezug auf den Rußvolumenbruch untersucht. In der Abb. 4.5 werden der berechnete Rußvolumenbruch und der dazu gehörende Verlauf des Parameters α zusammen dargestellt. Die durchgezogene Kurve zeigt die Rechnung mit $\alpha = f(T_{max})$ (Formel 3.17), die gestrichelte Kurve bezeichnet die Rechnung mit $\alpha = f(T, \mu_1)$ (Formel 3.18).

Nach Abb. 4.5 (b) bzw. (d) ist der Wert für den Haftungskoeffizienten α am Anfang nahe Eins, seinem maximalen Wert, weil in dieser Zeit fast nur die primären Rußteilchen mit sehr kleinem Durchmesser vorliegen. Mit zunehmender Reaktionszeit wird der Wert für α kleiner, entsprechend dem Wachstum der Rußteilchen. Der berechnete Verlauf des Rußvolumenbruchs folgt der Variation des α -Werts. Mit $\alpha = f(T, \mu_1)$ wird der Rußvolumenbruch zwar am Anfang etwas erhöht, aber diese Erhöhung kann die große Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Rußvolumenbrüchen zu Beginn der Reaktionszone nicht überwinden (siehe gestrichelte Kurven in Abb. 4.5c und 4.5d).



(a) Rußvolumenbruch (Stoßrohr)

(b) Haftungskoeffizient α (Stoßrohr)

(c) Rußvolumenbruch (Flamme)

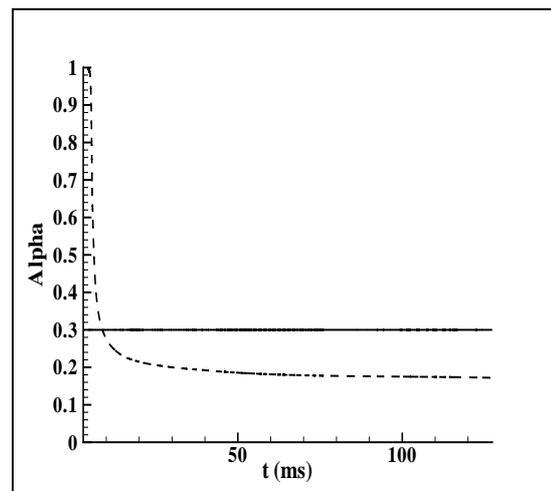
(d) Haftungskoeffizient α (Flamme)

Abbildung 4.5: Einfluß des Haftungskoeffizienten α auf die Berechnung des Rußvolumenbruchs. Brennstoff: Ethylen (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)

Symbole: Meßpunkte

durchgezogene Kurve: Rechnung mit $\alpha = f(T_{max})$

gestrichelte Kurve: Rechnung mit $\alpha = f(T, \mu_1)$

(a) und (b): Stoßrohr-Exp. Nr. 3 in Tabelle 4.1, $p=40$ bar, $T=2046$ K, $1,25\%$ $C_2H_4/0,75\%$ O_2 in Argon

(c) und (d): Flammen-Exp. Nr. 7 in Tabelle 4.2, $p=10$ bar, $C/O=0,672$, C_2H_4 /Luft-Flamme

Zusammenfassend sei gesagt, daß zur Beschreibung der Rußteilchenkoagulation im Übergangsbereich die von Kazakov et al. vorgeschlagene Methode übernommen wird. Die von Appel et al. vorgeschlagene Formel für α wird dagegen nicht benutzt, weil diese Formel in ihrem Modell durch Untersuchung von laminaren Flammen empirisch abgeleitet wird. Für andere Bedingungen, insbesondere für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Druckbereich von bis zu 60 bar, wird diese empirische Formel so keine Gültigkeit haben. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit die von Kazakov vorgeschlagene Formel für den Haftungskoeffizienten weiter verwendet, wonach $\alpha = f(T_{max})$ ist.

Abschließend ist festzustellen, daß das Basis-Rußmodell nicht in der Lage ist, die frühe Rußbildung – wie sie insbesondere bei Stoßrohr-Experimenten zu beobachten ist – zufriedenstellend zu modellieren. Dies gilt auch für den Fall der Variation verschiedener Parameter (wie z.B. des Haftungskoeffizienten sowie der Reaktionsgeschwindigkeit im Lumping- und Oberflächenwachstumsmechanismus, siehe Kap. 4.2.2).

4.3.3 Das erweiterte Rußmodell (neu entwickelte Ansätze I und II)

Die mangelnde Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Rußvolumenbrüchen wird entsprechend der Diskussion in Kap. 4.2 und 4.3 vor allem zurückgeführt auf den Ansatz der Rußpartikelneubildung im Basis-Rußmodell.

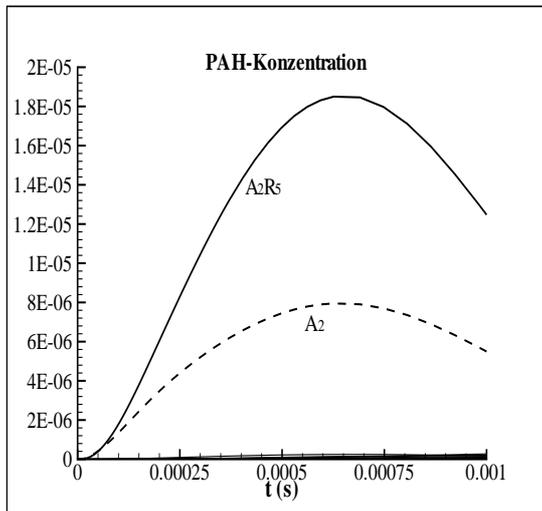
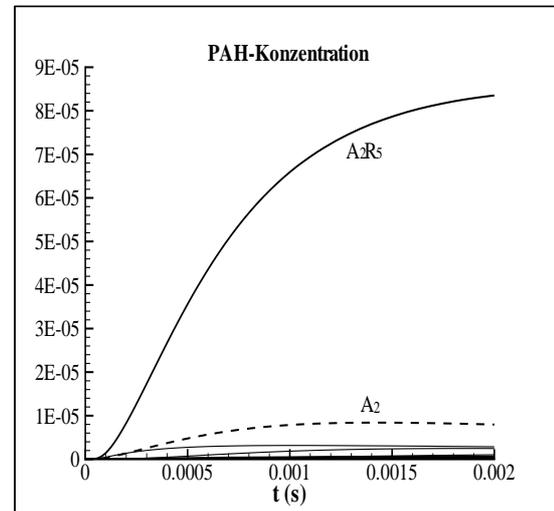
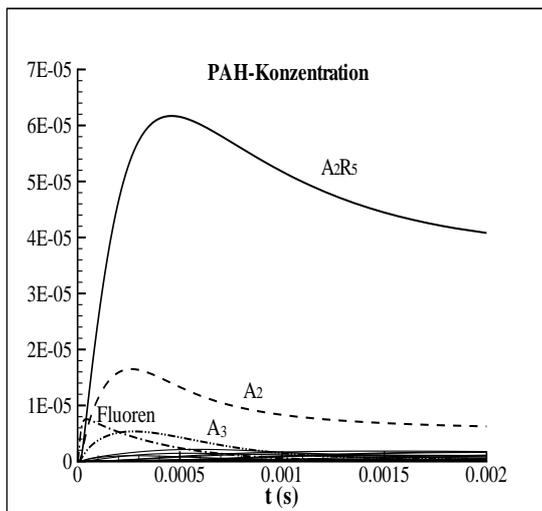
Im Basis-Rußmodell wird angenommen, daß die ersten Rußpartikel durch die Koagulation der planaren PAH entstehen. Da das Anfangsteilchen im Lumping-Mechanismus Pyren ist, bedeutet das, daß die kleinsten Rußpartikel durch Koagulation zweier Pyren-Moleküle gebildet werden. Als Grund für diese Annahme wird die experimentell beobachtete relativ hohe Konzentration von Pyren angesehen [57]. Alle mit der Lumping-Methode berechneten PAH (siehe Tab. A.1) führen zur Rußpartikelneubildung. Wegen der großen Konzentration von Pyren im Vergleich zu den anderen größeren PAH im Lumping-Mechanismus werden aber praktisch die meisten primären Rußpartikel allein durch Pyren-Koagulation gebildet. In den folgenden Abschnitten werden deshalb zwei neue Ansätze für die Rußpartikelneubildung vorgestellt und diskutiert.

4.3.3.1 Neuer Ansatz I der Rußpartikelbildung: Beschreibung des PAH-Wachstums durch detaillierte Chemie

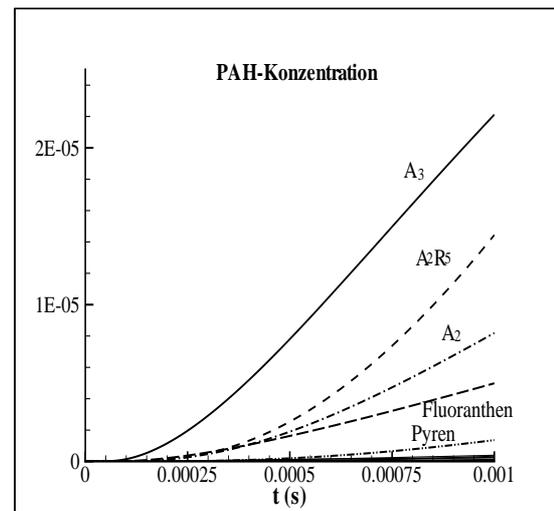
In den letzten Jahren wurde ein neuer Reaktionsmechanismus von Richter et al. entwickelt [48], der das PAH-Wachstum bis zu Koronen ($C_{24}H_{12}$) mit detaillierter Chemie beschreibt (siehe auch Kap. 3.2.2). Wichtige PAH in diesem Mechanismus sind in Anhang B gezeigt. Dieser Mechanismus berücksichtigt auch die Bildung von PAH's mit 5-Ring enthaltenen Aromaten, insbesondere spielt hier das sogenannte Acenaphthylen A_2R_5 eine wichtige Rolle.

Werden entsprechende Reaktionen dieses Mechanismus dem in dieser Arbeit verwendeten Gasphasenmechanismus zugefügt, so zeigen die Rechnungen für unterschiedliche Experimente, daß Acenaphthylen häufig die höchste Konzentration hat, verglichen mit solchen PAH's, die größer als Acenaphthylen sind (Abbildung 4.6). In den letzten Jahren wurden einige Experimente durchgeführt, bei denen auch kleinere PAH's beobachtet wurden, und zwar mit höheren Konzentrationen als Pyren. Zum Beispiel wurde in der Arbeit von Benish et al. [49] für die Konzentration von Acenaphthylen ein Anteil von 12.5% der gesamten PAH's gemessen, während die Konzentration von Pyren nur 4.1% betrug. Ähnliche Ergebnisse zeigt die Arbeit von McEnally et al. [50]. Basierend auf diesen Experimenten und den so berechneten PAH-Konzentrationen (siehe Abb. 4.6) wird angenommen, daß statt des "Lumping-Mechanismus (Tab. A.1)" das PAH-Wachstum durch den von Richter et al. entwickelten Reaktionsmechanismus beschrieben wird. Die Koagulation von denjenigen PAH's, die größer als Acenaphthylen (A_2R_5) sind, können zur Rußparti-

kelneubildung führen. Dieser Ansatz wird im Folgenden stets als Ansatz I bezeichnet.

(a) Stoßrohr (C_2H_4)(b) Stoßrohr (A_1C_2H)

(c) Stoßrohr (Toluol)



(d) Stoßrohr (Benzol)

Abbildung 4.6: PAH-Konzentrationen in Molenbruch, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus bis C_{24}

- (a): Stoßrohr-Exp. Nr. 2 in Tab. 4.1: $p=40$ bar, $T=1820$ K, 1,25% C_2H_2 /0,75% O_2 in Argon
 (b): Stoßrohr-Exp. Nr. 10 in Tab. 4.1: $p=55,7$ bar, $T=1770$ K, 0,05% A_1C_2H in Argon
 (c): Stoßrohr-Exp. Nr. 15 in Tab. 4.1: $p=12,57$ bar, $T=1886$ K, 0,5% Toluol in Argon
 (d): Stoßrohr-Exp. Nr. 7 in Tab. 4.1: $p=54,3$ bar, $T=1721$ K, 0,2% Benzol in Argon

Da in der vorliegenden Arbeit Flammen-Experimente nur mit dem Brennstoff C_2H_4 zur Verfügung standen, wurde dieser neue Ansatz zuerst für diesen Brennstoff verwendet. Dabei wurden die Rechnungen mit diesem Ansatz I für beide Experimenttypen – Flammen und Stoßrohr – durchgeführt. Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis: die beiden oberen Abbildungen entsprechen den Rechnungen für zwei Stoßrohr-Experimente mit unterschiedlichen Temperaturen, die beiden unteren zwei Flammen-Experimenten mit verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Kurven in der Abbildung 4.7 entsprechen den Berechnungen mit dem Basismodell, die gestrichelten Kurven den Berechnungen unter Verwendung des neuen Ansatz I. Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß mit diesem neuen Ansatz eine allgemeine Verbesserung für beide Experimenttypen in Bezug auf die Vorhersage des Rußvolumenbruches erreicht wird, besonders in der Anfangsphase.

In der Arbeit von Braun-Unkhoff et al. [25] wurde die Rußbildung einer 20 bar-Ethen-Flamme mit dem Basismodell modelliert. Dabei wurde darauf hingewiesen, daß die HACA-Sequenz im “Lumping-Mechanismus” den schnellen Anstieg des Rußvolumenbruches in der Anfangsphase nicht wiedergibt. Mit dem neuen Ansatz wird diese Flamme in dieser Arbeit neu untersucht. Die Rechnung zeigt, im Unterschied zu Ref. [25], jetzt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 4.8).

Um die Gültigkeit dieses Ansatzes zu prüfen, wurden zusätzlich weitere Berechnungen für Experimente mit unterschiedlichen Brennstoffen durchgeführt, nämlich mit Phenylacetylen, Toluol und Benzol. Für jeden Brennstoff wurde der Rußvolumenbruch für unterschiedliche Temperaturen berechnet. Die Abbildungen 4.9 - 4.11 zeigen jeweils den Verlauf des berechneten Rußvolumenbruches zusammen mit den experimentellen Daten. Aus diesen Abbildungen ist deutlich zu erkennen, daß mit dem neuen Ansatz I für die Bildung der primären Rußteilchen eine nennenswerte Verbesserung gegenüber dem Basismodell erreicht wird. Bei hohen Temperaturen ist jedoch die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment noch nicht zufriedenstellend. Die Übereinstimmung im Falle von Benzol als Brennstoff ist geringer als bei den anderen Brennstoffen. Dies deutet darauf hin, daß das durch den Reaktionsmechanismus beschriebene PAH-Wachstum bei hoher Temperatur wahrscheinlich zu langsam ist, besonders im Falle von Benzol als Brennstoff.

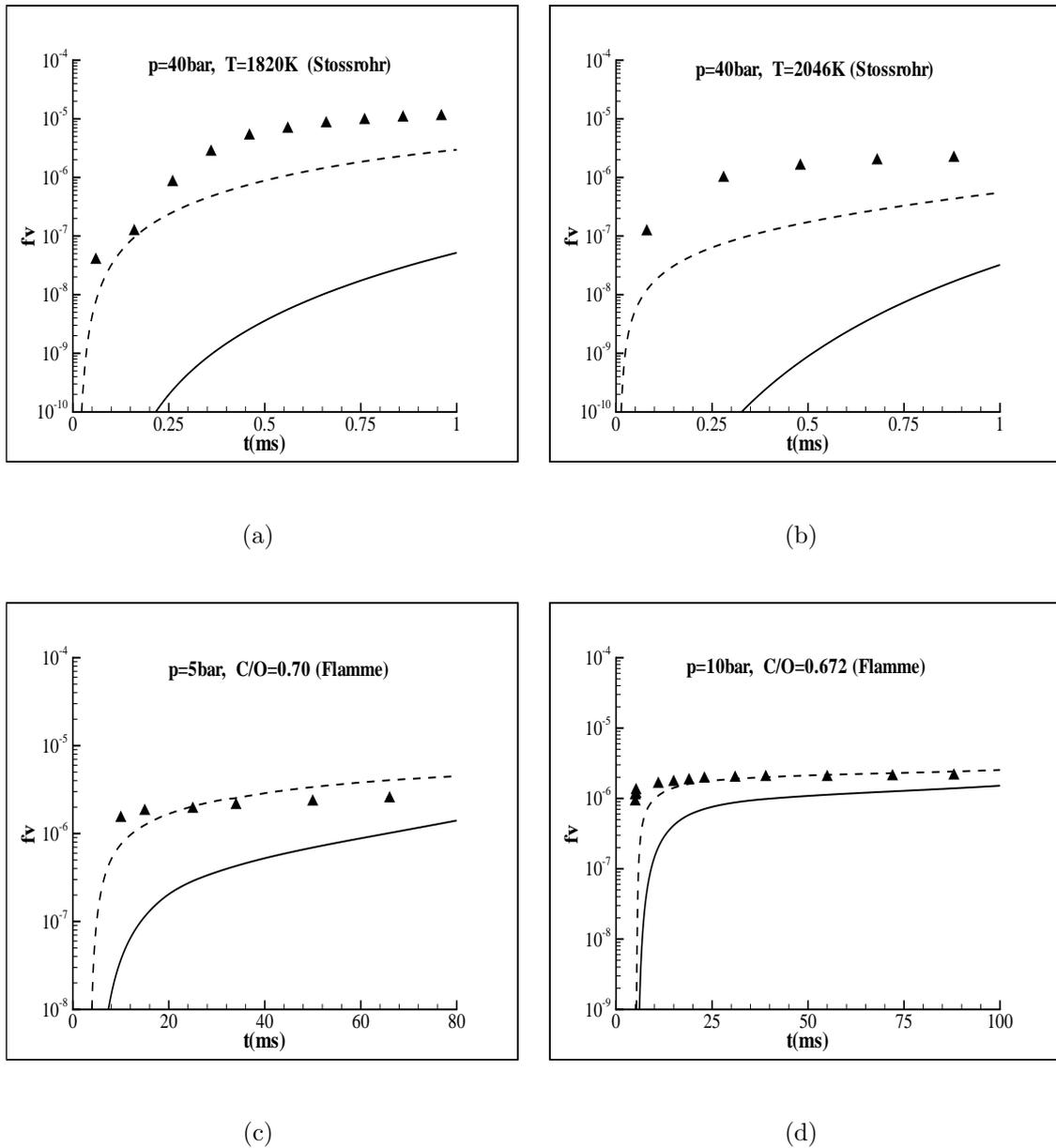


Abbildung 4.7: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Ethylen C_2H_4 unter Verwendung des Basismodells und des Ansatzes I (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)

durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell

gestrichelte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz I

(a): Stoßrohr-Exp. Nr.2 in Tab. 4.1: $p=40$ bar, $T=1820$ K, 1,25% C_2H_4 /0,75% O_2 in Argon

(b): Stoßrohr-Exp. Nr.3 in Tab. 4.1: $p=40$ bar, $T=2046$ K, 1,25% C_2H_4 /0,75% O_2 in Argon

(c): Flammen-Exp. Nr.1 in Tab. 4.2: C_2H_4 /Luft-Flamme, $p=5$ bar, $C/O=0.70$

(d): Flammen-Exp. Nr.7 in Tab. 4.2: C_2H_4 /Luft-Flamme, $p=10$ bar, $C/O=0.672$

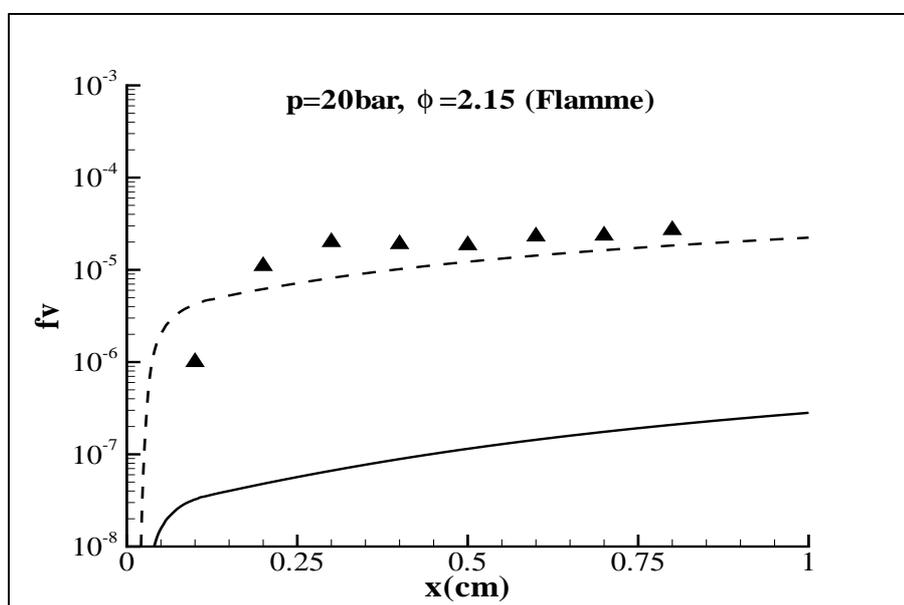


Abbildung 4.8: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für eine C_2H_4 /Luft-Flamme bei 20 bar unter Verwendung des Basismodells und des Ansatzes I (Experiment Nr.17 in Tab. 4.2, $\phi = 2,14$)
durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell
gestrichelte Kurve: Rechnung mit Ansatz I

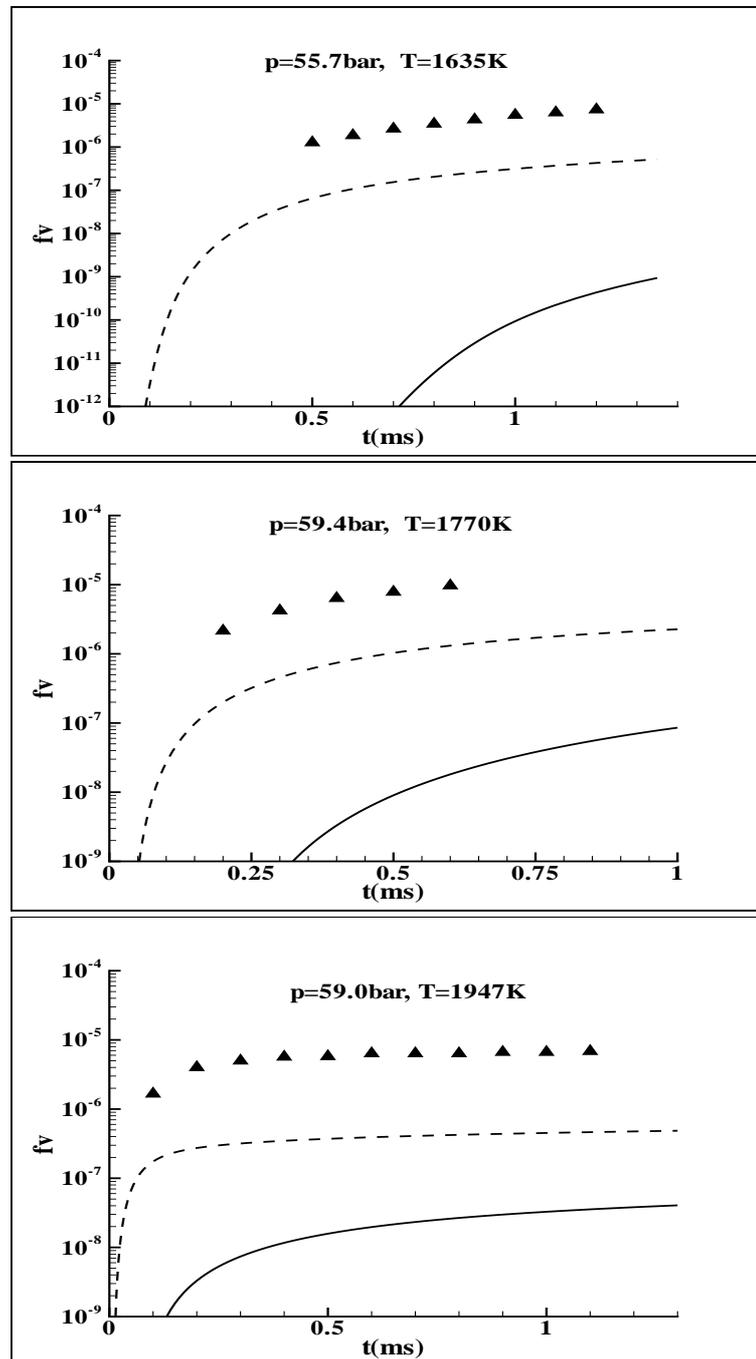


Abbildung 4.9: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Phenylacetylen unter Verwendung des Basismodells und des Ansatzes I (Stoßrohr-Experimente: 0,05% Phenylacetylen in Argon)
 durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell
 gestrichelte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz I
 oben: $T=1635\text{K}$, $p=55,7\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 9 in Tab. 4.1
 mitten: $T=1770\text{K}$, $p=59,4\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 10 in Tab. 4.1
 unten: $T=1947\text{K}$, $p=59,0\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 11 in Tab. 4.1

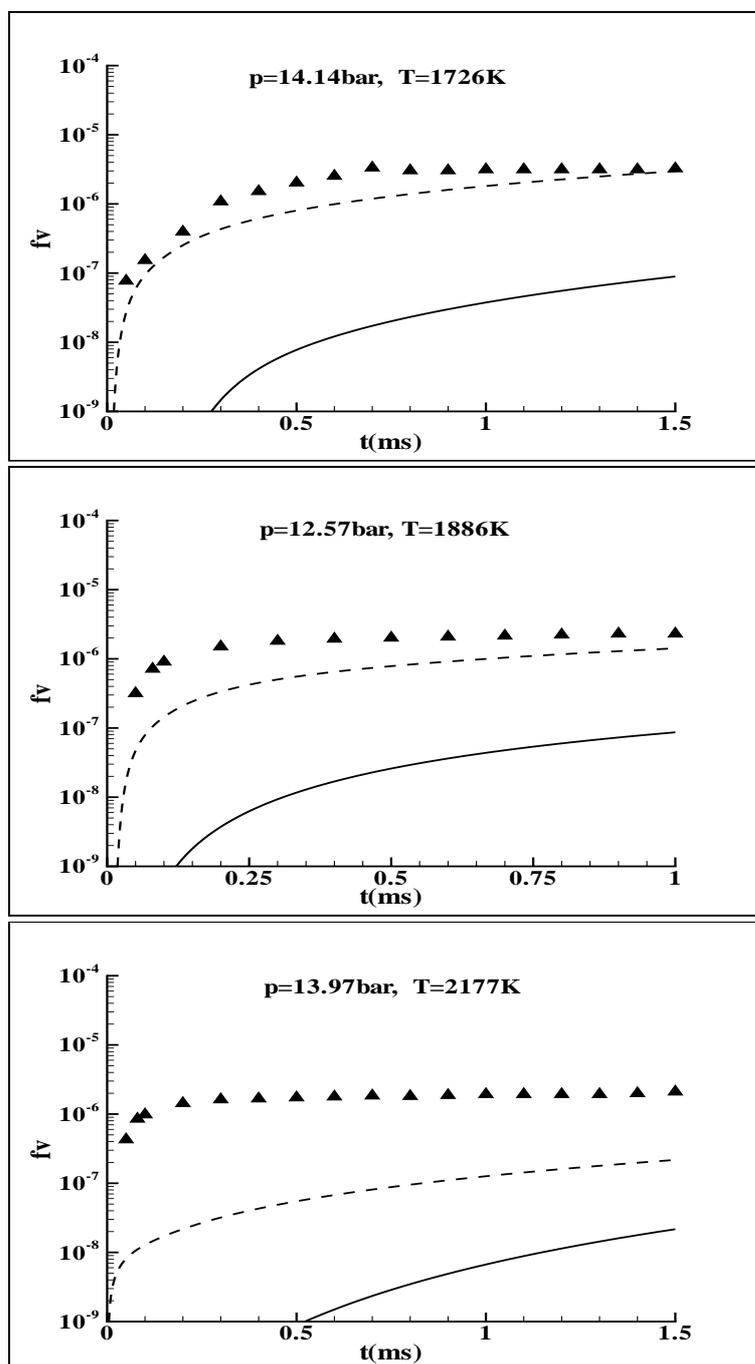


Abbildung 4.10: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Toluol (Stoßrohr-Experimente: 0,5% Toluol in Argon) durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell
gestrichelte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz I
oben: $T=1726\text{K}$, $p=14,14\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 14 in Tab. 4.1
mitten: $T=1886\text{K}$, $p=12,57\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 15 in Tab. 4.1
unten: $T=2177\text{K}$, $p=13,97\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 16 in Tab. 4.1

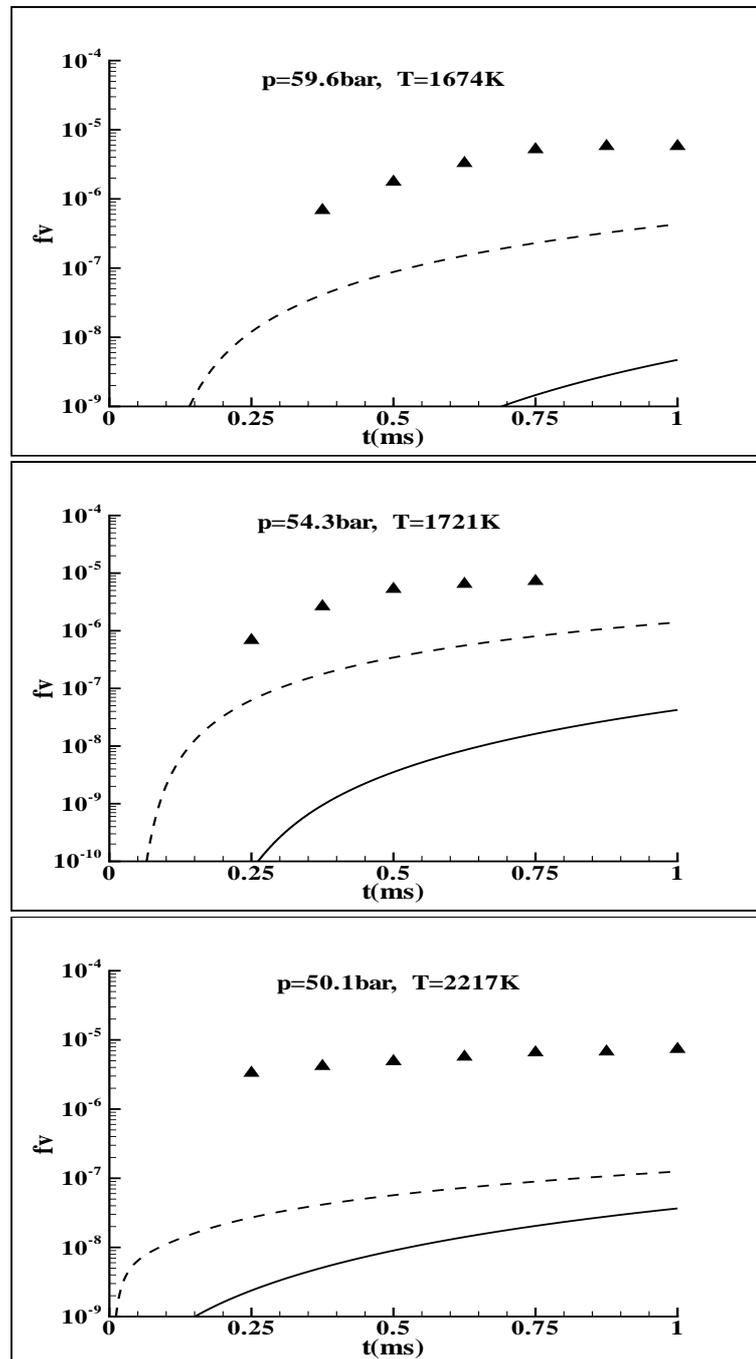


Abbildung 4.11: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Benzol (Stoßrohrexperimente: 0,2% Benzol in Argon) durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell
gestrichelte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz I
oben: $T=1674\text{K}$, $p=59,6\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 6 in Tab. 4.1
mitte: $T=1721\text{K}$, $p=54,3\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 7 in Tab. 4.1
unten: $T=2217\text{K}$, $p=50,1\text{bar}$, Stoßrohr-Experiment Nr. 8 in Tab. 4.1

4.3.3.2 Neuer Ansatz II der Rußpartikelbildung: Beschreibung des PAH-Wachstums durch “Reaktive Koagulation”

Der neue Ansatz I für die Rußbildung hat zwar eine nennenswerte Verbesserung besonders in der Anfangszeit erreicht, betrachtet aber bereits Moleküle mit einer Masse zwischen 300 amu und 2000 amu als Rußteilchen, da der zu primären Rußteilchen führende kleinste PAH Acenaphthylen (A_2R_5 , $C_{12}H_8$) mit einer Masse von 152 amu ist.

Experimentell haben McKinnon et al. [47] beobachtet, daß die Rußpartikelbildungsgeschwindigkeit nicht erreicht werden kann, wenn angenommen wird, daß das PAH-Wachstum nur durch Anlagerung von Acetylen (d.h. über den HACA-Mechanismus) erfolgt. Erst durch die Annahme der sogenannten reaktiven Koagulation von PAH werden die beobachteten Partikelbildungsgeschwindigkeiten erklärbar. Der Begriff “reaktive Koagulation” besagt, daß nach der Kollision zweier PAH eine chemische Reaktion das neugebildete PAH stabilisiert. Trotz der kurzen Lebenszeiten der nicht stabilisierten PAH werden im Experiment mittlere Kollisionseffektivitäten von $0,2 \sim 0,4$ beobachtet. Basierend auf diese Beobachtung hat McKinnon in seiner Dissertation ein Modell über die Rußbildung vorgestellt: die kleinen PAH wachsen im wesentlichen durch Anlagerung von Acetylen, ab einer gewissen Größe kommt die reaktive Koagulation hinzu (siehe auch Abbildung 2.6).

Nun wird diese Idee der reaktiven Koagulation in das Rußmodell eingeführt als Ansatz II. Eine Analyse der berechneten PAH-Konzentrationen im letzten Kapitel (Abb. 4.6) zeigt, daß die Spezies Acenaphthylen (A_2R_5), Phenanthren (A_3) und Fluoren ($C_{13}H_{10}$) für die in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Experimente die höchsten Konzentrationen im Vergleich zu den anderen PAH's haben. Nach dieser Analyse der PAH-Konzentration wird angenommen, daß die erste Größenklasse der PAH nur Acenaphthylen, Phenanthren und Fluoren umfasst, die durch “reaktive Koagulation” wachsen. Mathematisch wird dieses Wachstum beschrieben mit der Smoluchowski-Gleichung (Gleichung 3.7). Die Größenklasse 1 beschreibt PAH mit 12 bis 14 C-Atome, die Größenklasse 2 die PAH mit 24 bis 28 C-Atome usw.. Die Kollisionseffektivität wird mit 0,4 angenommen entsprechend der Arbeit von McKinnon. Ab PAH mit 60 bis 70 C-Atome lassen sie sich zur Rußpartikelneubildung führen. Mit dieser Annahme haben die kleinsten Rußpartikel eine Masse von ca. 1500 amu. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit Ansatz II genannt.

Mit diesem Ansatz II wird die Rußrechnung für die gleichen Experimente wie im Kap. 4.3.3.1 durchgeführt. Das Ergebnis wird in den Abbildungen 4.13 - 4.16 dargestellt. Die durchgezogenen Kurven bezeichnen die Rechnungen mit dem Basismodell, die gestrichelten Kurven die Rechnungen mit dem Ansatz I, und die strichpunktierten Kurven die Rechnungen mit Ansatz II.

Die Rechnungen zeigen, daß dieser Ansatz II ein ähnliches Ergebnis wie der Ansatz I liefert, nur werden die primären Rußpartikel am Anfang etwas später gebildet, weil die durch “reaktive Koagulation” wachsenden PAH noch nicht unter Partikelbildung koagulieren können, solange sie noch kleiner als 1500 amu sind. Nach der Bildung der primären Rußpartikel finden dieselben Prozesse wie im Basismodell statt. Die im Prozeß “reaktiver Koagulation” in der ersten bis vierten Größenklasse stehenden PAH können dann an Rußteilchenoberflächen kondensieren. Deshalb unterscheiden sich die Rechnungen mit Ansatz I und Ansatz II nach einiger Zeit meistens kaum. Bei hoher Temperatur (siehe z.B. das jeweils untere Bild in den Abbildungen 4.14 - 4.16) ist jedoch dieser Unterschied relativ groß, da bei hoher Temperatur die “Chemie” sehr schnell abläuft, und dadurch die Konzentrationen der größeren PAH wie zum Beispiel Cyclopenta[cd]pyren ($C_{18}H_{10}$, siehe auch Anhang B) nicht mehr vernachlässigbar sind.

Zusammengefasst wurde in der vorliegenden Arbeit die Rußrechnung mit dem Basismodell sowie mit zwei neu entwickelten Ansätzen für das PAH-Wachstum und für die Rußpartikelneubildung durchgeführt. Abb. 4.12 zeigt den Unterschied zwischen dem Basismodell und den zwei Ansätzen. Dabei wurde gezeigt, daß das Basismodell in der Anfangsphase zu wenig Ruß liefert und nur in der Abgaszone zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Das Basismodell wurde durch die Ansätze I und II weiter entwickelt mit dem Ziel, die Übereinstimmung zwischen dem berechneten Rußvolumenbruch und den experimentellen Daten zu verbessern.

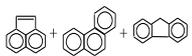
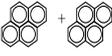
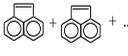
	Basismodell	Ansatz I	Ansatz II
PAH-Wachstum	Lumping-Mechanismus	detaillierter Mechanismus	reak. Koagulation 
Ruß-Bildung		 + ...	PAH ab 760 amu

Abbildung 4.12: Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten drei Ansätze für die Beschreibung des PAH-Wachstums und der Rußbildung

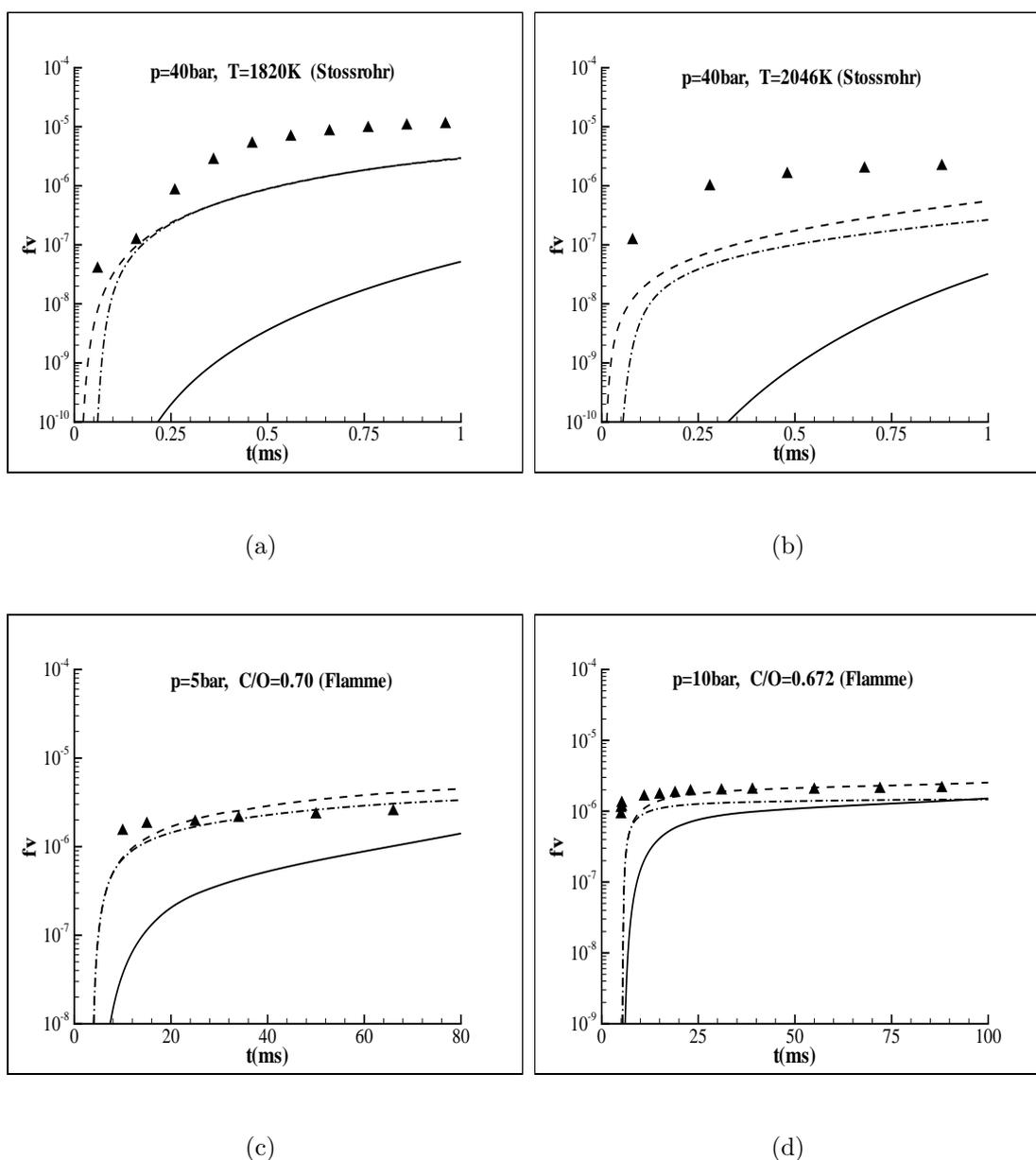


Abbildung 4.13: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Ethylen: Einfluß der unterschiedlichen Ansätze auf die Rußbildung (Stoßrohr- und Flammen-Experimente)

durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell;

gestrichelte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz I;

strichpunktigte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz II

(a): Stoßrohr-Exp. Nr.2 in Tab. 4.1: $p=40\text{ bar}, T=1820\text{K}, 1,25\% C_2H_4/0,75\% O_2$ in Argon

(b): Stoßrohr-Exp. Nr.3 in Tab. 4.1: $p=40\text{ bar}, T=2046\text{K}, 1,25\% C_2H_4/0,75\% O_2$ in Argon

(c): Flammen-Exp. Nr.1 in Tab. 4.2: C_2H_4 /Luft-Flamme, $p=5\text{ bar}, C/O=0,70$

(d): Flammen-Exp. Nr.7 in Tab. 4.2: C_2H_4 /Luft-Flamme, $p=10\text{ bar}, C/O=0,672$

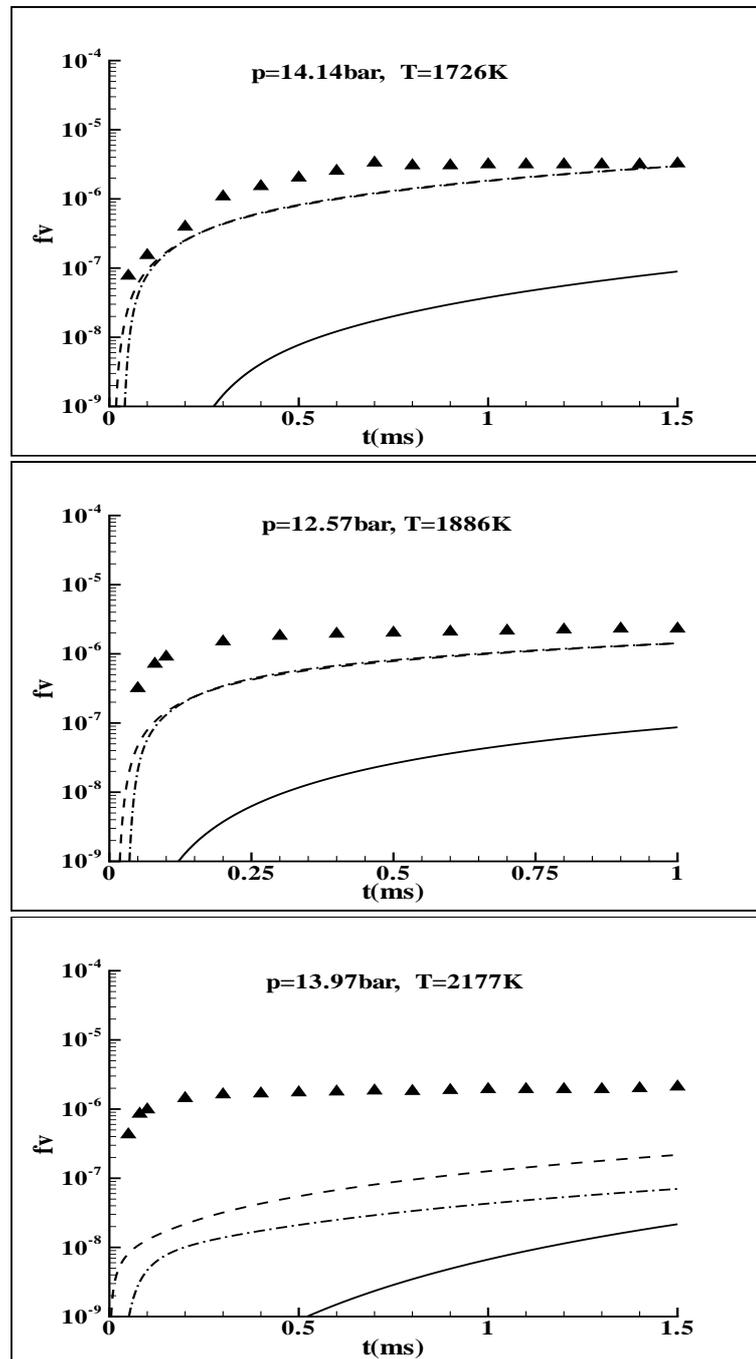


Abbildung 4.14: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Toluol: Einfluß der unterschiedlichen Ansätze auf die Rußbildung (Stoßrohr-Experimente Nr. 14 (oben), Nr. 15 (miten) und Nr. 16 (unten) in Tab. 4.1, 0,5% Toluol in Argon)

durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell

gestrichelte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz I

strichpunktierte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz II

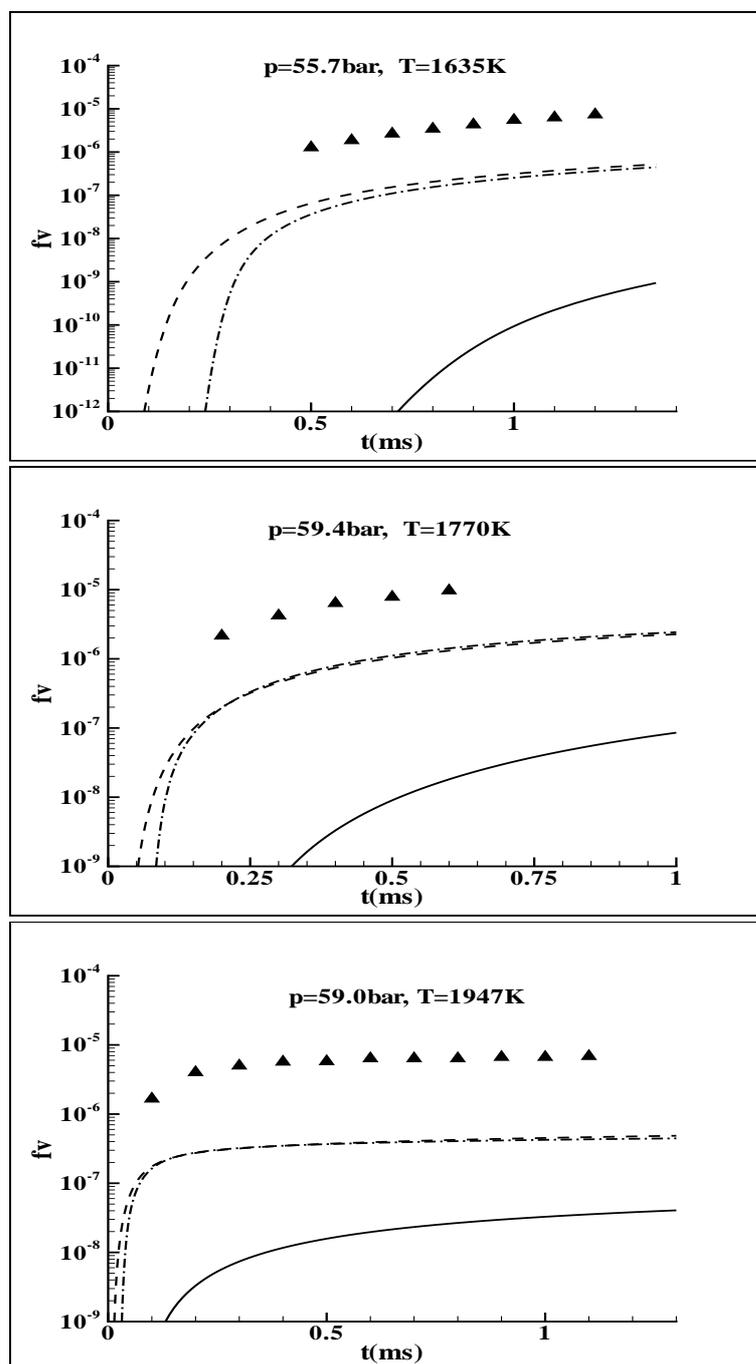


Abbildung 4.15: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Phenylacetylen: Einfluß der unterschiedlichen Ansätze auf die Rußbildung (Stoßrohr-Experimente Nr. 9 (oben), Nr. 10 (mitten) und Nr. 11 (unten) in Tab. 4.1, 0,05% Phenylacetylen in Argon)
 durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell
 gestrichelte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz I
 strichpunktierte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz II

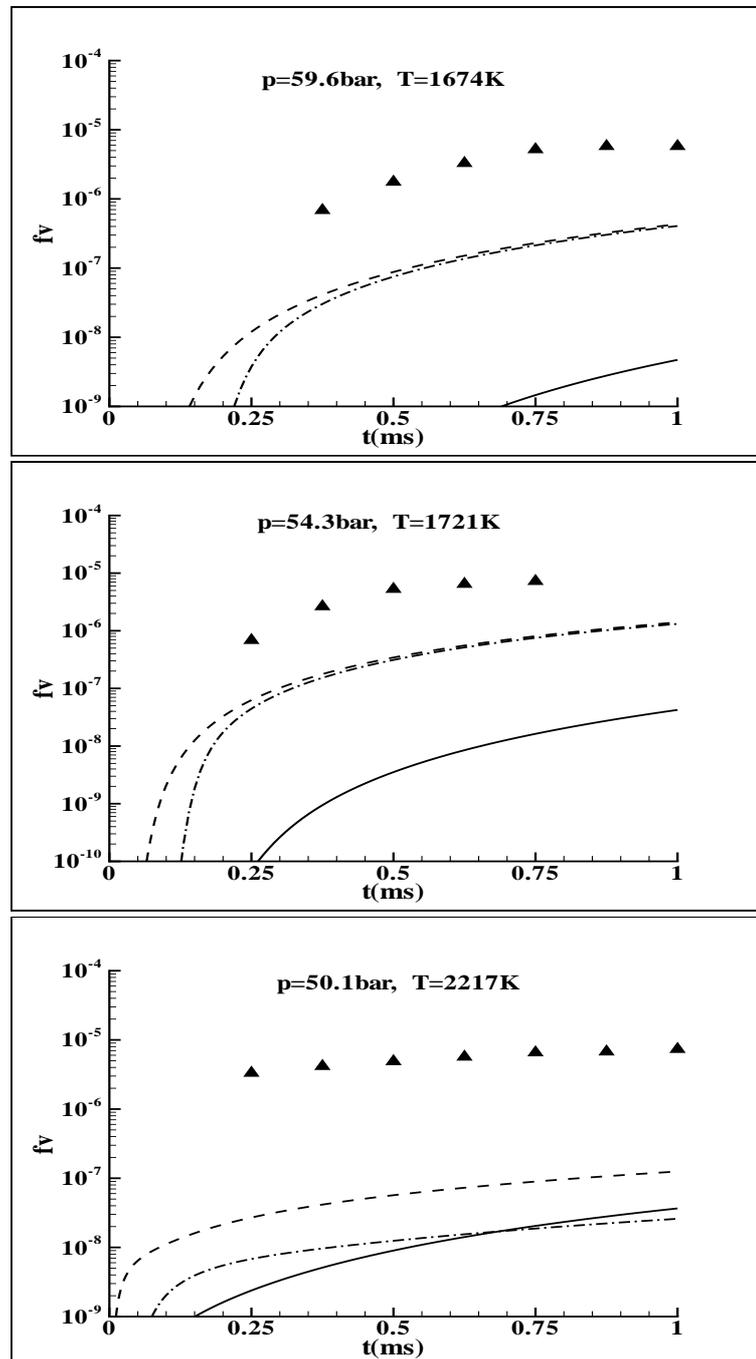


Abbildung 4.16: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v für den Brennstoff Benzol: Einfluß der unterschiedlichen Ansätze auf die Rußbildung (Stoßrohr-Experiment Nr. 6 (oben), Nr. 7 (mitten) und Nr. 8 (unten) in Tab. 4.1, 0,2% Benzol in Argon)

durchgezogene Kurve: Rechnung mit Basismodell

gestrichelte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz I

strichpunktierte Kurve: Rechnung mit dem Ansatz II

Kapitel 5

Diskussion

In dem letzten Kapitel wurde die Rußbildung berechnet nach verschiedenen Ansätzen: zum einen mit dem Basismodell nach Frenklach, und zum anderen mit einem erweitertem Rußmodell mit zwei verschiedenen Ansätzen I und II, die vor allem eine Neuformulierung der Beschreibung des PAH-Wachstums und der Rußpartikelneubildung beinhalten. In diesem Kapitel werden diese Ansätze näher diskutiert. Außerdem wird der Einfluß des Gasphasenmechanismus auf die Rußbildung analysiert.

5.1 Ansatz für die Beschreibung der Rußbildung

Wie im Kapitel 2 erwähnt, liegt ein genauer Mechanismus über die Bildung der ersten Rußteilchen nicht vor. Es wird jedoch von vielen Autoren übereinstimmend davon ausgegangen, daß PAH-Moleküle die wahrscheinlichen Rußvorläufer sind. Man geht davon aus, daß die ersten Rußpartikel durch Koagulation aus großen PAH entstehen ([18],[59]). Deshalb spielt die Beschreibung des PAH-Wachstums und der Bildung der primären Rußteilchen eine entscheidende Rolle in einem Rußmodell.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei Ansätze basierend auf dem Basismodell für die Bildung der primären Rußteilchen verwendet (siehe Abbildung 4.12).

Im Basis-Rußmodell wird angenommen, daß das Wachstum der PAH ab Pyren ($C_{16}H_{10}$) durch den sogenannten HACA-Mechanismus mit Hilfe einer "linearen Lumping"-Sequenz beschrieben wird (siehe Tab. A.1). Alle so berechneten PAH können durch Koagulation zu Rußbildung führen. Diese vereinfachte Annahme hat eine deutliche Abgrenzung von PAH und Ruß zur Folge, aber zu diesem Modell ist Folgendes zu bemerken:

1. die Moleküle mit Massen zwischen 400 und 2000 amu werden im Modell bereits als Rußteilchen betrachtet, weil die Anfangsspezies in der "Lumping Sequenz" Pyren ($C_{16}H_{10}$, 202 amu) ist.
2. Die Kollisionseffektivität zwischen den PAH wird gleich Eins angesetzt.

In der Literatur wird die Masse der ersten Rußpartikel aber mit ca. 2000 angegeben [47]. Diese Definition basiert auf der kleinsten Partikelgröße, die unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop nachweisbar ist. Außerdem zeigt eine theoretische Untersuchung von Miller [11], daß die durch reaktive Koagulation gebildeten Moleküle aus großen PAH längere Lebenszeiten haben als die aus kleinen PAH, weil die van der Waals-Kraft für große PAH vergleichbar mit der Kraft einer chemischen Bindung ist. Nach seiner Rechnung ist die reaktive Koagulation erst für PAH mit einer Größe von etwa 400 amu möglich. Um die im Experiment ([15],[47]) beobachtete Kollisionseffektivität von 0,2 bis 0,4 zu erklären, schlug Miller vor, daß die Kollisionseffektivität eine Funktion der Größe des Kollisionspaares ist [11]. Während Kollision zwischen kleinen PAH relativ unwirksam ist, haben große PAH die Kollisionseffektivität Eins. Die im Experiment beobachtete Kollisionseffektivität kann somit als durchschnittlicher Wert erklärt werden.

Mit dem Rußmodell nach Frenklach können zwar die gemessenen Rußkonzentrationen laminarer Vormischflammen in der Abgaszone zufriedenstellend simuliert werden, in der Anfangsphase aber ist eine große Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Rußmenge zu beobachten. Dies ist bei Stoßrohrexperimenten besonders deutlich zu sehen (siehe Abb. 4.3 im Kap. 4.1).

Bei der Untersuchung der einzelnen Module des Basismodells wurde gezeigt, daß die Bildungsrate der primären Rußpartikel aus den PAH-Molekülen zu langsam ist (siehe Kap 4.1). Um aus den PAH-Molekülen die primären Rußpartikel hinreichend schnell zu bilden, wurde deshalb im letzten Kapitel ein neuer Ansatz für die Rußbildung formuliert (Ansatz I): Die PAH ab Acenaphthylen ($A_2R_5, C_{12}H_8$) können unter Rußbildung koagulieren (siehe Kap. 4.5).

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, daß mit diesem neuen empirischen Ansatz eine nennenswerte Verbesserung der Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Rußvolumenbruch erreicht werden kann. Allerdings werden mit diesem Ansatz die Moleküle mit Massen zwischen 300 und 2000 amu als Rußteilchen betrachtet. Auf Grund der geringen Massen dieser Teilchen ist durch diesen Ansatz nur ein sehr geringer Fehler im berechneten Rußvolumenanteil zu erwarten entsprechend der Formel:

$$fv = \frac{12 * M_1 / N_L}{1.8} ,$$

wobei N_L die Loschmidt-Zahl ($6,023 \cdot 10^{23}/mol$) ist und $1.8 (g/cm^3)$ die Dichte der Rußpartikel. M_1 ist das erste Konzentrationsmoment der Rußteilchen (in Anzahl der C-Atome/ cm^3), und die molare Masse des C-Atoms ist $12 g/mol$. Gleichzeitig muß gegenüber dem Experiment mit einer erhöhten Partikeldichte in der Zone der Partikelbildung gerechnet werden.

Der zweite Ansatz, bei dem das PAH-Wachstum ab Acenaphthylen (A_2R_5) hauptsächlich durch reaktive Koagulation erfolgt, basiert auf der experimentellen Untersuchung, daß die durchschnittliche Kollisionseffektivität der PAH 0,2 bis 0,4 ist, und auf der Definition der Rußteilchen (Masse > 2000 amu). Bei diesem Ansatz wird der höchste Wert 0,4 genommen. Wegen der hohen Konzentration von Acenaphthylen (A_2R_5), Phenanthren (A_3) und Fluoren ($C_{13}H_{10}$) genügt es, bei diesem Ansatz nur diese drei Teilchen zur reaktiven Koagulation bzw. zur Rußbildung zu berücksichtigen. Dieser stark vereinfachte Ansatz liefert aber ein ähnliches Ergebnis wie beim ersten Ansatz bezüglich Rußvolumenbruch. Im Vergleich zu dem ersten Ansatz fängt die Rußbildung wegen der reaktiven Koagulation zur Bildung der großen PAH etwas später an (siehe Abb. 4.13 bis 4.16).

Mit diesen zwei Ansätzen wurde eine deutliche Verbesserung der Rußrechnung gegenüber dem ursprünglichen Rußmodell nach Frenklach erzielt, beide Ansätze sind jedoch als stark vereinfachend anzusehen. Der genaue Mechanismus über die Rußbildung aus den Gasphasenspezies ist derzeit nicht bekannt.

5.2 Der Einfluß des Gasphasenmechanismus auf den berechneten Rußvolumenbruch für verschiedene Brennstoffe

Eine quantitativ richtige Berechnung der Rußmenge setzt einen Gasphasenmechanismus voraus, der es erlaubt, Teilchenprofile genau zu berechnen für die entsprechenden Versuchsparameter und für verschiedene Brennstoffe, sowohl kleine aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Ethylen als auch aromatische wie Benzol, Toluol und Phenylacetylen. Insbesondere der gewünschte Druckbereich – bis zu 60 bar – stellt eine Unsicherheit dar. Unimolekulare Reaktionen zerfallen meist über verschiedene Produktpfade, deren Verzweigungsverhältnisse oft nicht nur temperaturabhängig sind, sondern auch stark von jeweiligen Druck beeinflusst werden können. Ferner muß der Gasphasenmechanismus in der Lage sein, auch die Oxidation unterschiedlicher Brennstoffe beschreiben zu können.

Die Abbildung 5.1 zeigt die Hauptbildungswege zu den Spezies Acenaphthylen, Phenanthren und Fluoren für die vier Brennstoffe Ethylen, Phenylacetylen, Toluol

und Benzol, die durch Reaktionsflußanalyse bestimmt werden.

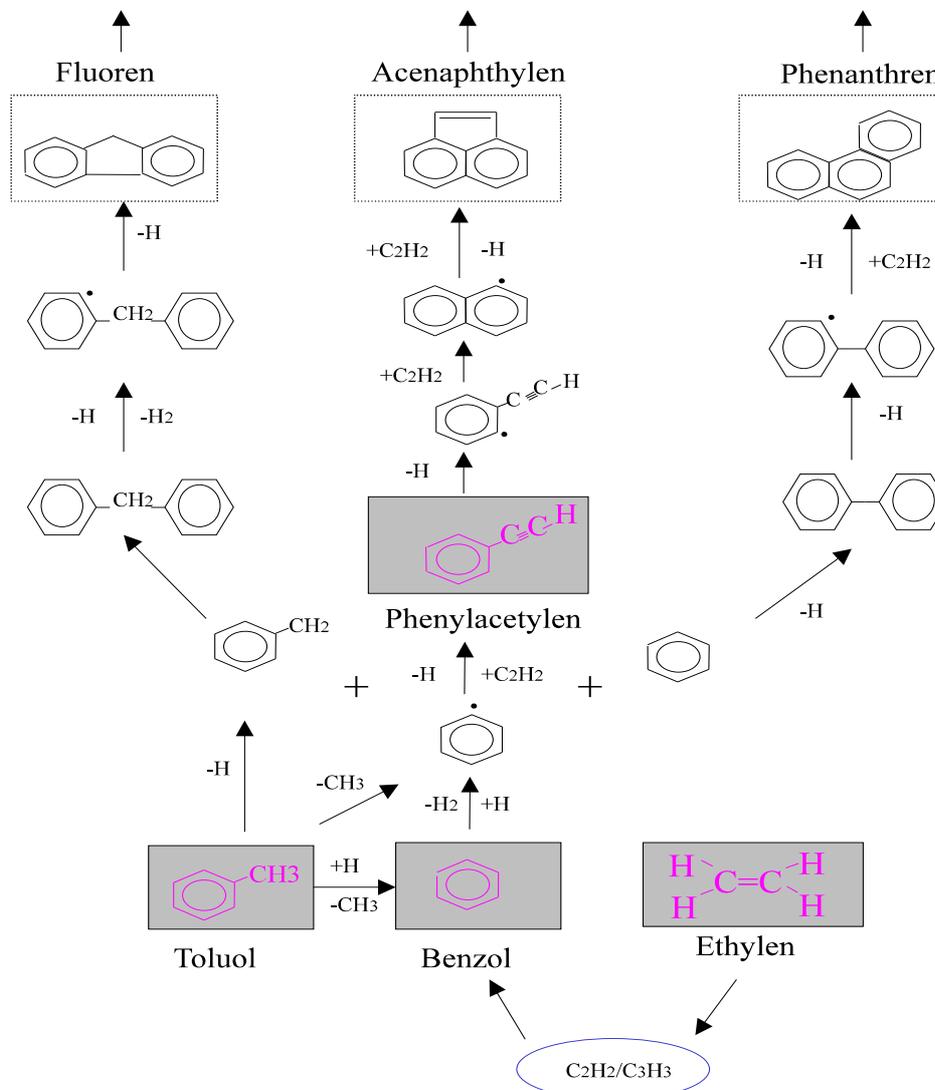


Abbildung 5.1: Die Hauptbildungswege zu den wichtigen Rußvorläufern Acenaphthylen (A_2R_5), Fluoren ($C_{13}H_{10}$) und Phenanthren (A_3) für die Brennstoffe Phenylacetylen, Toluol, Benzol und Ethylen

Wie im letzten Kapitel gezeigt, ist deutlich zu sehen, daß die Rußrechnungen bei hohen Temperaturen ($T > 2000K$) meistens nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt. Daraus wird geschlossen, daß das verwendete chemisch-kinetische Submodell das Hochtemperaturverhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe noch nicht hinreichend genau beschreibt. Im Folgenden wird die Wirkung des Gasphasenmechanismus auf die Rußbildung bezüglich der Rußbildungswege zu den wichtigen

Rußvorläuferspezies unter Zuhilfenahme von Sensitivitätsanalyse diskutiert unter Berücksichtigung der Experimente bei hohen Temperaturen ($T > 2000\text{K}$). Da verschiedene Brennstoffe eingesetzt wurden, wird der Einfluß für den jeweiligen Brennstoff getrennt betrachtet. Den Rußrechnungen liegt aus Vergleichsgründen der sogenannte Ansatz I zu Grunde. In diesem Kapitel wird das Radikal mit dem Minus-Zeichen bezeichnet, wie es im Gasphasenmechanismus geschrieben ist, z.B., A_2^- bezeichnet das Naphthyl-Radikal (bisher A_2^\bullet).

5.2.1 Der Brennstoff Phenylacetylen

Aus der Abb. 4.15 im letzten Kapitel wird gezeigt, daß im Falle von Phenylacetylen als Brennstoff die Übereinstimmung des berechneten Rußvolumenbruchs mit den experimentellen Daten mit zunehmender Temperatur geringer wird. Abb. 5.1 zeigt u.a. den Bildungsweg vom Brennstoff Phenylacetylen zu den Rußvorläuferspezies. Dieser ist relativ einfach: durch Zerfall und durch H-Atom-Abstraktion wird zunächst das Radikal gebildet, das durch Addition von Acetylen zum Naphthyl-Radikal und schließlich zu Acenaphthylen reagiert. In der Abb. 5.2 sind die für die Rußbildung wichtigen PAH des Gasphasenmechanismus (siehe Anhang B) dargestellt. Man sieht deutlich, daß die Spezies Acenaphthylen (A_2R_5) die höchste Konzentration gegenüber den anderen PAH hat entsprechend der Abbildung 5.1.

Abbildung 5.3 zeigt die entsprechenden Sensitivitätsanalysen für die beiden unterschiedlichen Temperaturen: $T=1770\text{K}$ und $T=1947\text{K}$. Da nach dem Gasphasenmechanismus Acenaphthylen (A_2R_5) im wesentlichen aus Naphthyl-Radikal (A_2^-) gebildet wird ($A_2^- + C_2H_2 = A_2R_5 + H$, siehe Kap. 3.2.2), wird das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für das Naphthyl-Radikal (A_2^-) in Abb. 5.3 gezeigt. Positive Sensitivitätskoeffizienten bedeuten hier eine Erhöhung der Konzentration des jeweiligen betrachteten Teilchens, negative Sensitivitätskoeffizienten bedeuten dagegen eine Erniedrigung der Konzentration des jeweiligen betrachteten Teilchens, wenn der Geschwindigkeitskoeffizient einer jeweiligen Reaktion erhöht wird. Je größer die Abweichung von Null ist, desto empfindlicher ist die jeweilige Reaktion. Der Sensitivitätskoeffizient ist definiert entsprechend der Formel C.1 in Anhang C.

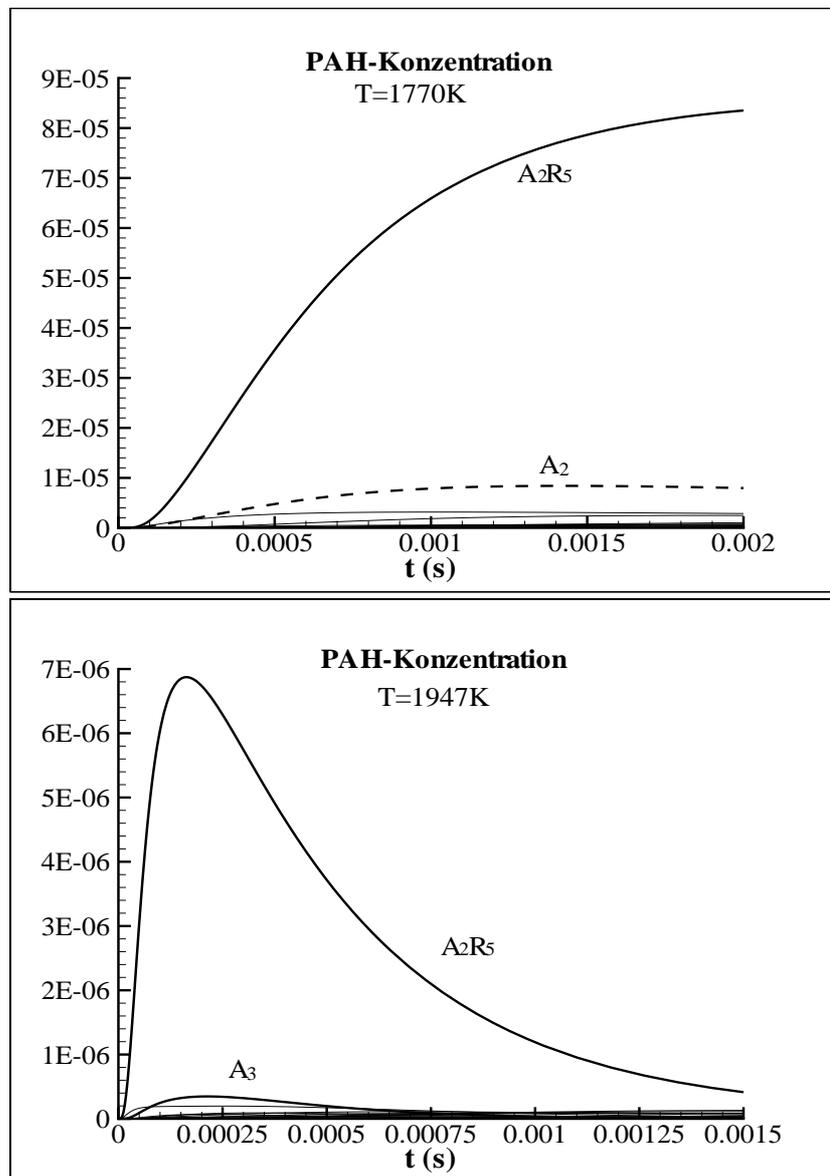


Abbildung 5.2: PAH-Konzentrationen in Molenbruch, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus bis C_{24} . Brennstoff: Phenylacetylen (0,05% Phenylacetylen in Argon)

oben: Stoßrohr-Experiment, Nr. 10 in Tab. 4.1, $T=1770\text{K}$, $p=59,4$ bar

unten: Stoßrohr-Experiment, Nr. 11 in Tab. 4.1, $T=1947\text{K}$, $p=59,0$ bar

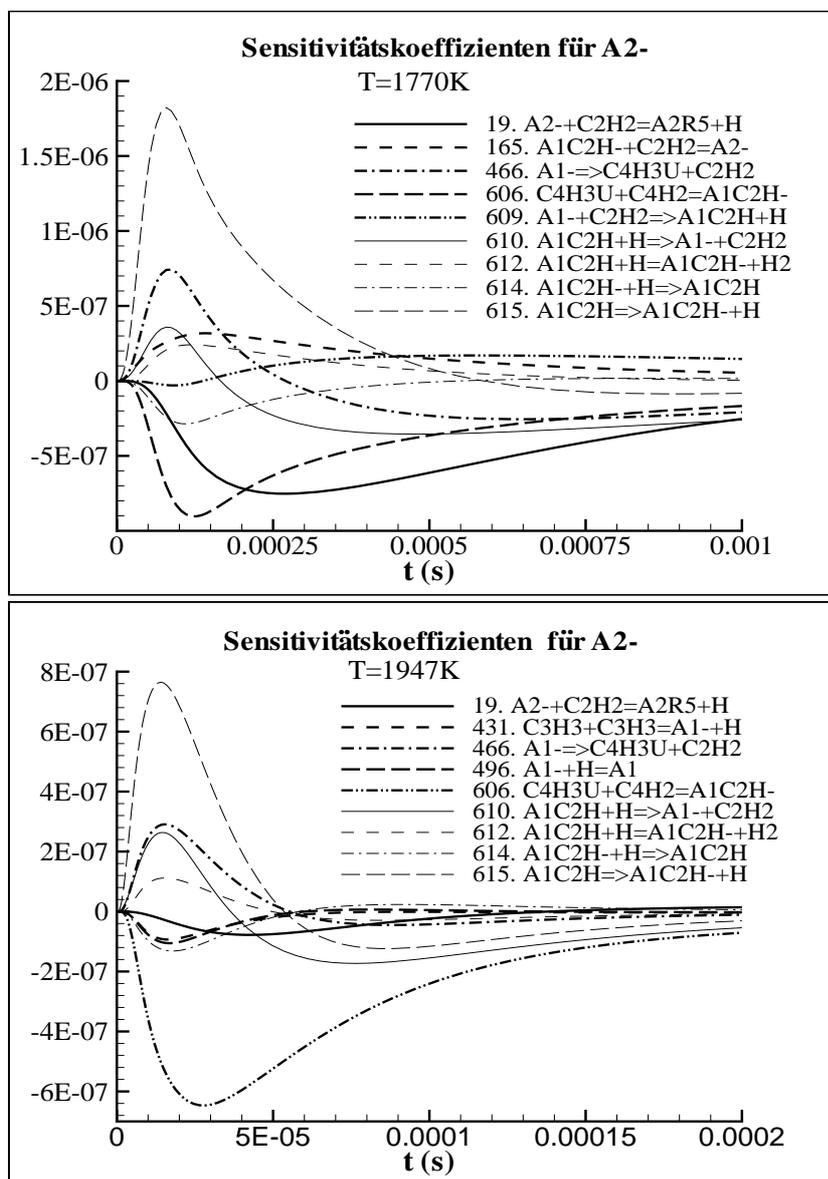
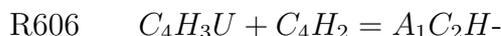


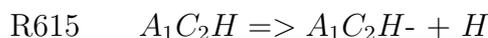
Abbildung 5.3: Die Sensitivitätskoeffizienten für das Naphthyl-Radikal A₂-, Brennstoff: Phenylacetylen (0,05% Phenylacetylen in Argon)
oben: Stoßrohr-Experiment, Nr. 10 in Tab. 4.1, T=1770K, p=59,4 bar
unten: Stoßrohr-Experiment, Nr. 11 in Tab. 4.1, T=1947K, p=59,0 bar

Aus den Sensitivitätsanalysen (Abb. 5.3) ergibt sich, daß die Reaktion



die wichtigste Verbrauchsreaktion des Naphtylradikals ist und somit die Bildung des Rußvorläufermoleküls A_2R_5 erniedrigt. Während bei Temperatur von 1770K auch andere Reaktionen zu berücksichtigen sind, ist Reaktion R606 bei höherer Temperatur nahezu die einzige Verbrauchsreaktion.

Die wichtigste Bildungsreaktion entsprechend Abb. 5.3 ist für die beiden Temperaturen Reaktion R615, in Übereinstimmung mit der Abb. 5.1:



Im Folgenden betrachten wir diese beiden Reaktionen etwas eingehender.

Wie im Kapitel 3 erwähnt, wurde der Gasphasenmechanismus des Basismodells um einige Reaktionssubmechanismen erweitert, für die neue experimentelle Erkenntnisse unter flammenrelevanten Bedingungen vorlagen. Der Submechanismus des Phenylacetylen-Zerfalls basiert auf der Arbeit von Herzler [26] (siehe Tab. 3.3). In dieser Arbeit wurde der Phenylacetylen-Zerfall zwischen 1600-1900K, bei Drücken zwischen 2,0 und 2,6 bar durch Messung der H-Atom-Konzentration hinter reflektierten Stoßwellen untersucht. Um die gemessenen Konzentrationen der H-Atome zu interpretieren, hat Herzler einen Submechanismus für den Phenylacetylen-Zerfall vorgeschlagen (siehe Kap. 4.1), in dem die Reaktion R606: $C_4H_3U + C_4H_2 = A_1C_2H-$ nicht berücksichtigt wurde. Für diese Reaktion liegen keine Messungen vor. Vielmehr wurde der Zerfall des Phenylacetylen-Radikals nach R606 aufgrund von RRKM-Rechnungen vorgeschlagen von Frenklach und Wang [66] und gilt für den Hochdruckbereich bei unendlichem Druck. Die so berechneten k-Werte für den Zerfall des Phenylacetylen-Radikals liegen um bis zu einem Faktor 100 höher als der Phenylacetylenzerfall selbst.

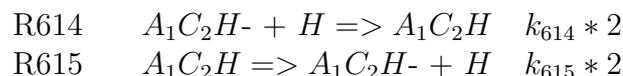
	$C_4H_3U + C_4H_2 \leq A_1C_2H-$ (s^{-1})	$A_1C_2H \Rightarrow A_1C_2H- + H$ (s^{-1})
T=1700K	1.36E+04	1.29E+02
T=1900K	2.42E+05	4.44E+04

Wenn die Reaktion R606 $C_4H_3U + C_4H_2 = A_1C_2H-$ in der Herzlerschen Arbeit berücksichtigt worden wäre, hätte dies zu einer stark erhöhten H-Atom-Konzentration geführt, da C_4H_3U unter den gegebenen Versuchsbedingungen sofort zerfällt und H-Atome erzeugt (entsprechend der Reaktion $C_4H_3U = C_4H_2 + H$). Damit wäre die Wiedergabe seiner experimentellen Daten unmöglich. Sie stehen somit in Widerspruch zu dem Experiment von Herzler. Deshalb muß der k-Wert des Zerfalls des Phenylacetylen-Radikals erheblich niedriger sein als der von Frenklach

[66] angenommen. Dieser Befund wird weiterhin unterstützt durch die neuesten Rechnungen von Wang [56], der nun für diese Reaktion einen druckabhängigen Arrhenius-Ausdruck angibt, der zu erheblich niedrigeren Geschwindigkeitskoeffizienten führt als bisher. Deswegen wird diese Reaktion in der vorliegenden Arbeit erheblich erniedrigt bzw. ausgeschaltet.

Abb. 5.4 zeigt diese Wirkung (dünn durchgezogene Linie). Bei $T=1947\text{K}$ nimmt der Rußvolumenbruch stark zu, während bei niedriger Temperatur die Wirkung nicht so groß ist, weil diese Reaktion nicht so empfindlich bei $T=1770\text{K}$ ist (Abb. 5.3, oben). Ursache dafür ist, daß das Phenylacetylenradikal nicht so schnell zerfällt und daraus mehr Acenaphthylen (A_2R_5) gebildet werden kann.

Da in der Arbeit von Herzler der Phenylacetylenzerfall bei Drücken zwischen 2,0 und 2,6 bar untersucht wurde, sollte die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten berücksichtigt werden, da der Druck in dem betrachteten Experiment der vorliegenden Arbeit sehr viel höher ist (ca. 50 bar). In der Abb. 5.4 wird deshalb auch ein anderer Versuch gezeigt: die Zerfallsgeschwindigkeit von Phenylacetylen wird um einen Faktor 2 schneller gesetzt gegenüber der nach der Arbeit von Herzler:



Diese Änderung verursacht ebenso eine Erhöhung des berechneten Rußvolumenbruchs für beide Temperaturen (dünn gestrichelte Linie in Abb. 5.4).

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt die Auswirkung der wichtigsten Reaktionen in Bezug auf die Berechnung des Rußvolumenbruchs für die Stoßrohr-Experimente mit dem Brennstoff Phenylacetylen untersucht. Ein Zerfall des Phenylacetylen entsprechend $\text{R606 } C_4H_3U + C_4H_2 = A_1C_2H^-$ wurde nicht berücksichtigt aus folgenden Gründen:

- Er führt zu einem Widerspruch zu den Experimenten von Herzler.
- Es gibt keine experimentelle Untersuchungen für diese Reaktion.
- Die neuesten Rechnungen von Wang zeigen einen erheblich niedrigeren Geschwindigkeitskoeffizienten für diese Reaktion.

Desweiteren wurde die Zerfallsgeschwindigkeit von Phenylacetylen um einen Faktor 2 schneller gesetzt wegen des hohen Druckes. Beide Änderungen führen zu einer Erhöhung des berechneten Rußvolumenbruchs.

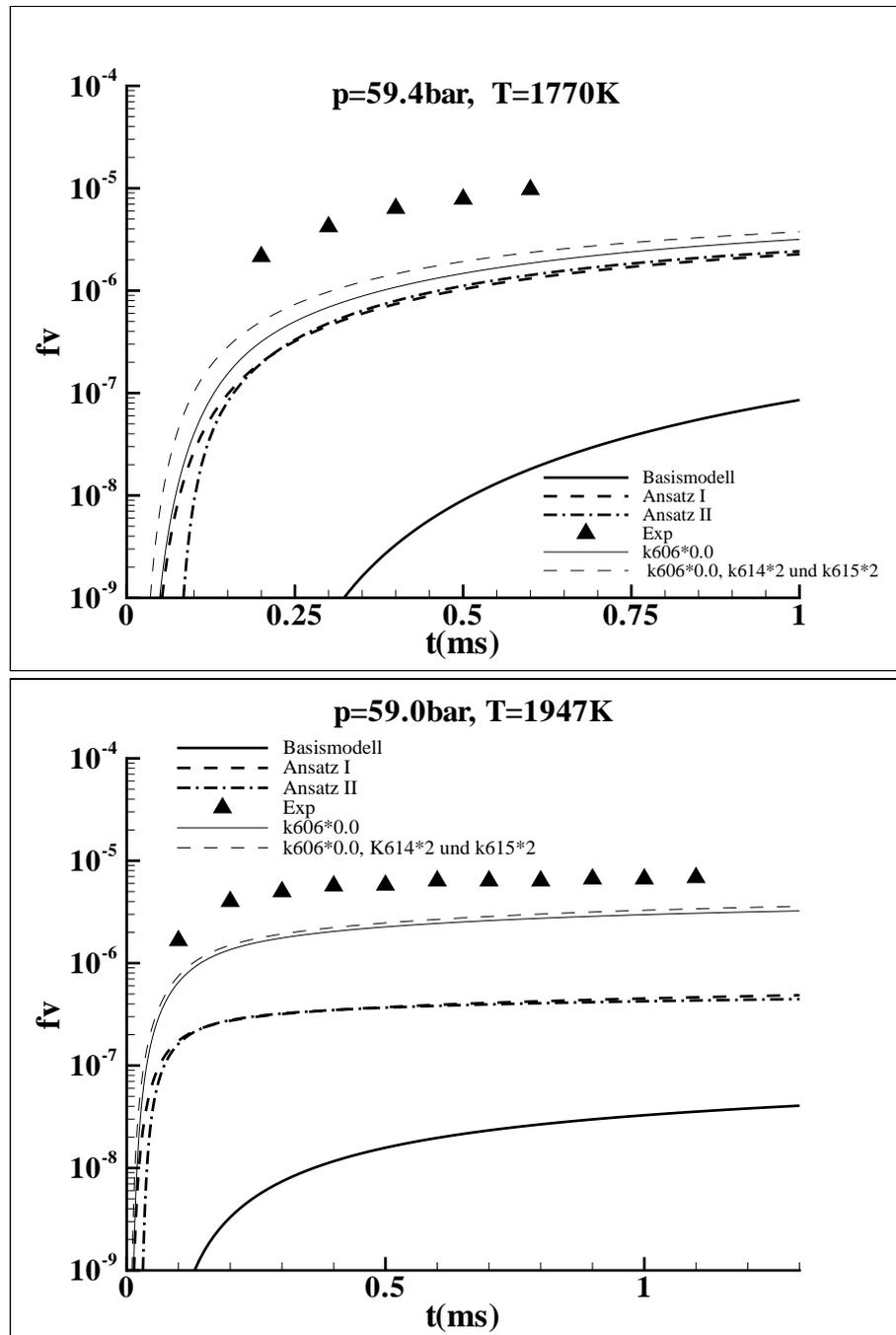


Abbildung 5.4: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v : der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Phenylacetylen (0,05% Phenylacetylen in Argon)
 oben: Stoßrohr-Experiment Nr. 10 in Tab. 4.1, $T=1770\text{K}$, $p=59,4\text{ bar}$
 unten: Stoßrohr-Experiment Nr. 11 in Tab. 4.1, $T=1947\text{K}$, $p=59,0\text{ bar}$

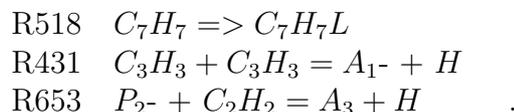
5.2.2 Der Brennstoff Toluol

Der Reaktionsweg von Toluol zu den Rußvorläufern ist etwas komplizierter als bei Phenylacetylen (siehe Abb. 5.1). Toluol zerfällt über zwei Wege, wobei zum einen hauptsächlich Benzyl- und zum anderen Phenylradikale entstehen [24]. Damit kann Toluol über Benzyl zu Bibenzyl und weiter zu Fluoren reagieren, andererseits über Phenyl zu Phenylacetylen und dann zu Acenaphthylen (A_2R_5) führen. Das weitere kann Toluol auch durch Rekombination von Benzol und Phenyl zu Biphenyl und danach mittels des HACA-Mechanismus Phenanthren bilden (siehe Abb. 5.1).

Abb. 5.5 zeigt den berechneten Verlauf der in Hinblick auf die Rußbildung relevanten PAH-Konzentrationen für zwei unterschiedliche Temperaturen. Bei niedriger Temperatur (oberes Bild in Abb. 5.5) wird zuerst aus Toluol Fluoren gebildet. Nach dem Zeitverlauf hat A_2R_5 die höchste Konzentration. Bei hoher Temperatur (unteres Bild in Abb. 5.5) zerfällt Toluol sehr schnell zu Benzyl und bildet rasch Fluoren. Die Rußvorläufer werden schon innerhalb 0,1 Millisekunden aus Toluol gebildet.

Mit Hilfe der Sensitivitätsanalyse wurden die wichtigen Reaktionen für die Bildung der relevanten Rußvorläufer identifiziert. Auch hier liegt das Augenmerk auf Experimente bei hohen Temperaturen, da auch im Fall des Brennstoffs Toluol eine zunehmende Abweichung zwischen dem berechneten Rußvolumenbruch und dem Experiment bei hohen Temperaturen zu beobachten ist. Deshalb wurde exemplarisch die Sensitivitätsanalyse für Phenanthren (A_3) und Fluoren ($C_{13}H_{10}$) durchgeführt, die bei hohen Temperaturen die höchsten Konzentrationen der PAH aufweisen (siehe Abb. 5.5).

Da im letzten Abschnitt die Auswirkung des Phenylacetylenmodell untersucht wurde, wird in diesem Abschnitt zuerst diskutiert, wie diese Änderungen im Falle des Brennstoffs Toluol den berechneten Verlauf des Rußvolumenbruchs beeinflussen. Danach werden entsprechend der Abb. 5.6 folgende drei Reaktionen in Hinblick auf die Rußbildung untersucht:



Die ersten zwei Reaktionen sind die Hauptverbrauchsreaktionen für A_3 und für Fluoren. Die dritte Reaktion ist die Hauptbildungsreaktion für A_3 .

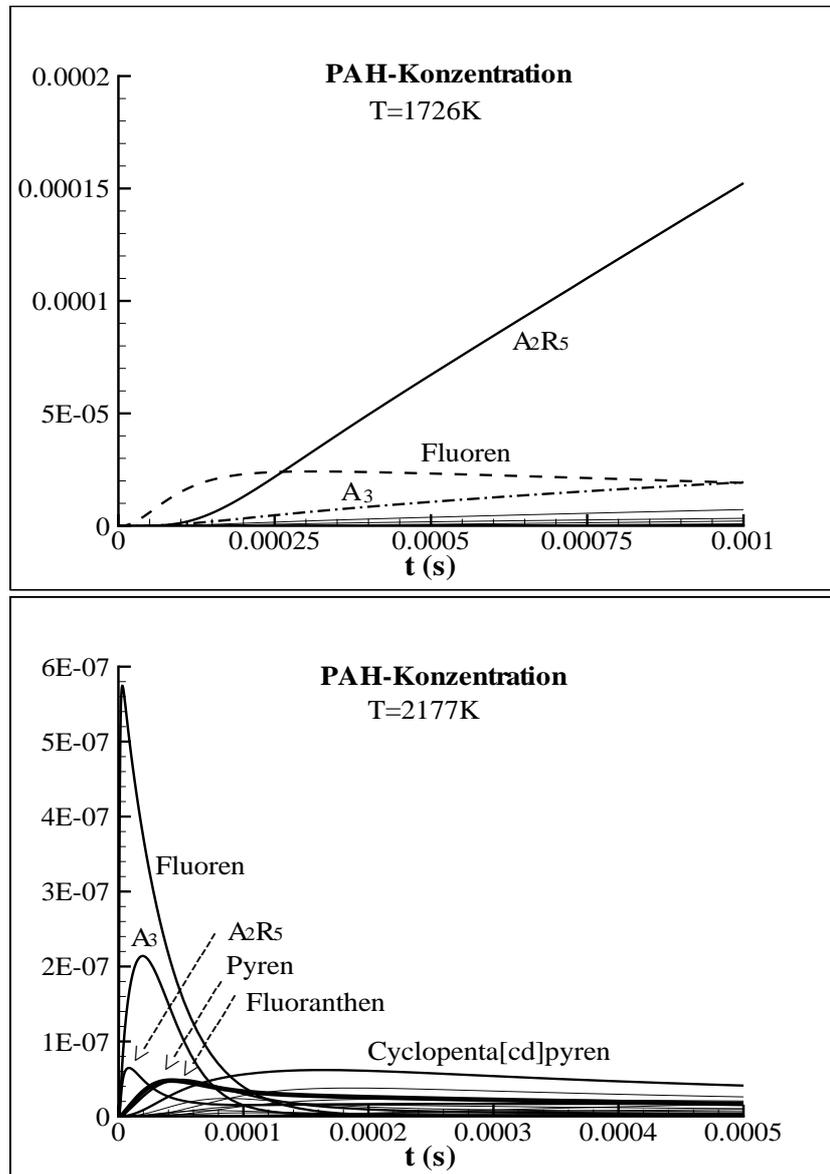


Abbildung 5.5: PAH-Konzentrationen in Molenbruch, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus bis C_{24} . Brennstoff: Toluol (0,5% Toluol in Argon)
 oben: Stoßrohr-Experiment Nr. 14 in Tab. 4.1, $T=1726\text{K}$, $p=14,14$ bar
 unten: Stoßrohr-Experiment Nr. 16 in Tab. 4.1, $T=2177\text{K}$, $p=13,97$ bar

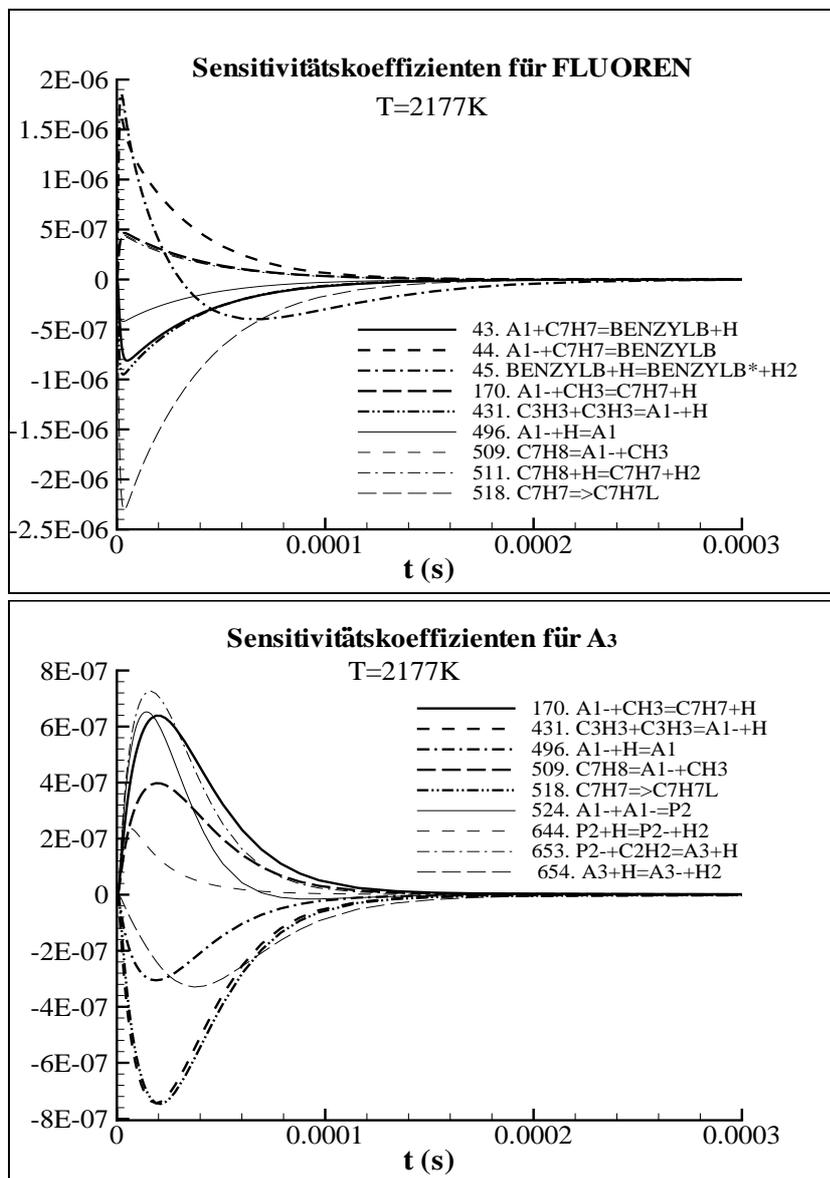
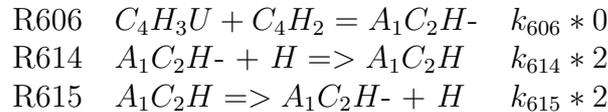


Abbildung 5.6: Die Sensitivitätskoeffizienten für das Fluoren ($C_{13}H_{10}$) und das Phenanthren (A_3). Brennstoff: Toluol (Stoßrohr-Experiment Nr. 16 in Tab. 4.1: 0,5% Toluol in Argon, $p=13,97$ bar, $T=2177$ K)

1. Im letzten Abschnitt wurden die Reaktionen



untersucht. Dabei wurde gezeigt, daß diese Reaktionen großen Einfluß auf die Konzentration von Acenaphthylen (A_2R_5) und dadurch auf den Rußvolumenbruch haben. In diesem Abschnitt wird zuerst untersucht, wie diese Reaktionen die Rechnung des Rußvolumenbruchs für den Brennstoff Toluol beeinflussen. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 5.8. Da diese Änderungen zu einer Erhöhung der Konzentration von Phenylacetylenradikal und damit der Konzentration von Acenaphthylen führen, wird hier auch eine Zunahme der A_2R_5 -Konzentration und damit eine Zunahme des Rußvolumenbruchs zu erwarten sein (dünne durchgezogene Kurve in Abb. 5.8).

2. Die Reaktion R518 $C_7H_7 \Rightarrow C_7H_7L$ beschreibt den Zerfall des Benzyl-Radikals zur offenkettigen Struktur. Nach der Sensitivitätsanalyse (Abb. 5.6) ist Reaktion 518 eine wichtige Reaktion für die Bildung der Rußvorläuferspezies Fluoren und Phenanthren (A_3). Der Mechanismus über den Toluol-Zerfall basiert auf der Dissertation von Braun-Unkloff [24]. Dabei wurde die Pyrolyse des Toluols (C_7H_8) bei Temperaturen zwischen 1400 und 1700K und bei Gesamtdrücken von 1,8 bis 7 bar durch Messung der entstehenden H-Atome studiert. Die beim Toluolzerfall gemessenen H-Profile können mit dem in Tab. 3.5 zusammengefassten Submodell wiedergegeben werden. Da in der vorliegenden Arbeit auch Experimente bei sehr hoher Temperatur betrachtet werden (2217K), wird eine Extrapolation der gemessenen Daten auf diesen hohen Temperaturbereich derart durchgeführt, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeiten im Bereich 1400 bis 1700K kaum von den in [24] angegebenen unterscheiden, bei hohen Temperaturen aber um ca. einen Faktor 5 niedriger liegen (siehe Abb. 5.7). In der Abb. 5.8 zeigt die dünne kurzgestrichelte Kurve die Wirkung bei Verwendung dieses extrapolierten Geschwindigkeitsausdruckes für die Reaktion 518. $C_7H_7 \Rightarrow C_7H_7L$.
3. Die Reaktion R431 $C_3H_3 + C_3H_3 = A_1- + H$ wurde in der Arbeit von Scherer [31] untersucht. Dabei wurden pyrolytische Reaktionen der für die Rußvorläuferchemie interessanten Propargylradikale hinter reflektierten Stoßwellen mittels H-Resonanzabsorption auf L_α (121,5nm) untersucht. Es wurde gefunden, daß Propargylradikale hauptsächlich zu einem molekularen Teilchen der Summenformel C_6H_6 abreagieren. Für den Kanal



konnte im untersuchten Temperaturintervall ($T = 1200$ bis $1600K$) eine obere Grenze für den Geschwindigkeitskoeffizienten abgeleitet werden: $k \leq 3 \cdot 10^{11}$

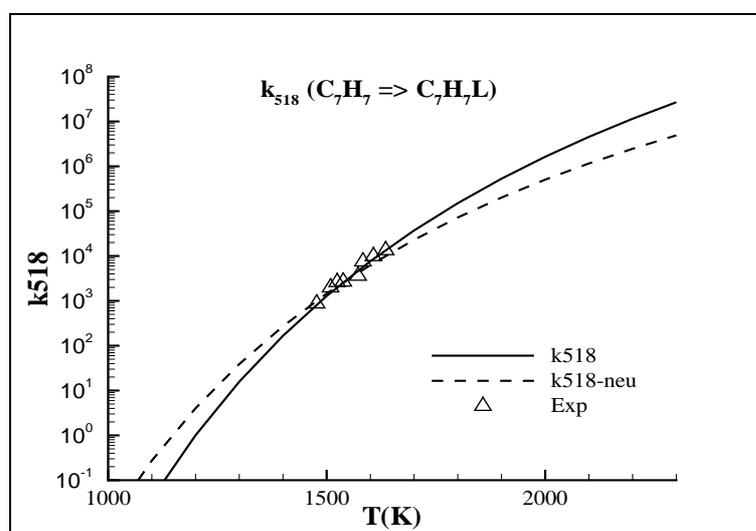


Abbildung 5.7: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Reaktion $C_7H_7 \Rightarrow C_7H_7L$
 Symbole: die aus dem Experiment bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten
 durchgezogene Linie: Extrapolation aus Braun-Unkloff [24]
 gestrichelte Linie: neue Extrapolation

$cm^3mol^{-1}s^{-1}$. Die Geschwindigkeit der entsprechenden Rückreaktion ($A_1^- + H \Rightarrow 2C_3H_3$) wird aus dem thermodynamischen Gleichgewicht berechnet. Bei hohen Temperaturen ($T \geq 2000K$) wären diese so berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion äusserst hoch, z.B. bei $T=2200K$ ist $k = 2.22 \cdot 10^{14} cm^3mol^{-1}s^{-1}$. Dieser hohe Wert steht im Widerspruch zu dem gemessenen Wert für die Reaktion Phenyl + H \Rightarrow Produkte. Scherer gibt in seiner Dissertation [32] für einen allerdings erheblich niedrigen Temperaturbereich ($1250K \leq T \leq 1400K$) einen temperaturunabhängigen Wert von $(2-4) \cdot 10^{13} cm^3mol^{-1}s^{-1}$ für die Geschwindigkeitkoeffizienten an bei Drücken von $1,2 bar \leq p \leq 5 bar$. Anzumerken sei, daß das Phenyl-Radikal bei dieser hohen Temperatur ($T > 2000K$) sofort (innerhalb von wenigen Mikrosekunden) zerfällt. Aus diesen Gründen wurde untersucht, welche Auswirkung es hat, wenn der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion R431 $C_3H_3 + C_3H_3 = A_1^- + H$ um einen Faktor 10 verringert wird ($k_{-431} * 0.1$). Diese Auswirkung wird in Abb. 5.8 gezeigt (siehe dünne strichpunktierte Kurve).

- Die Reaktion R653: $P_2^- + C_2H_2 = A_3 + H$ bildet direkt die Spezies Phenanthren (A_3). Die Abb. 5.6 zeigt, daß sie die Hauptbildungsreaktion für A_3 ist. Die in dem vorliegenden Gasphasenmechanismus verwendete Arrhenius-Darstellung für diese Reaktion wurde der Arbeit von Richter et al. [48] entnommen. Für diese Reaktion gibt Wang deutlich andere Arrheniusparameter an:

	A $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	n	E cal/mol	k (T=1700K) $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	k (T=2200K) $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
Richter [48]	3.43E+37	-6.9	27803.0	4.68E+11	5.13E+11
Wang [56]	4.60E+06	2.0	7300	1.23E+12	3.33E+12

Da diese Reaktion große Auswirkung auf die Höhe der Konzentration von A_3 hat, der ja für den Brennstoff Toluol der relevante Rußvorläufer bei hohen Temperaturen ist (siehe Abb. 5.1 und 5.5), ist zu erwarten, daß diese Änderung den berechneten Rußvolumenbruch bei hohen Temperaturen stärker beeinflusst als bei niedrigen Temperaturen, weil bei niedrigen Temperaturen A_3 einen geringeren Anteil an der gesamten PAH-Konzentration hat (siehe Abb. 5.5). Eine entsprechende Rechnung mit dem von Wang abgeleiteten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten ($k_{653_{neu}}$ in Abb. 5.8) zeigt eine Zunahme des Rußvolumenbruchs gegenüber der ursprünglichen Rechnung (dünne langgestrichelte Kurve in Abb. 5.8).

Die Abb. 5.8 faßt alle obigen diskutierten Änderungen zusammen. Festzustellen ist, daß jede einzelne dieser Änderungen im Gasphasenmechanismus eine Zunahme des Rußvolumenbruchs bei hohen Temperaturen bewirkt. Bei niedrigen Temperaturen ist die Wirkung nicht so stark, wie aus den Sensitivitätsanalysen (siehe Abb. 5.5) und den berechneten PAH-Konzentrationen (siehe Abb. 5.6) erwartet wurde.

Aus der Sensitivitätsanalyse (Abb. 5.6) ist die Reaktion:



ebenfalls sehr empfindlich für die Bildung der Spezies A_3 . Diese Reaktion wurde von Richter et al. [48] eingeführt, um das in einer vorgemischten Benzolflamme [19] gemessene Benzylprofil zufriedenstellend beschreiben zu können. Eine direkte Messung dieser Reaktion ist jedoch nicht bekannt. Der Arrheniusausdruck für diese Reaktion kommt von einer quantenmechanischen Rechnung von Richter [73]. Aufgrund dieser Überlegung wird auch eine Rechnung ohne diese Reaktion durchgeführt ($k_{170} * 0$), siehe Abb. 5.9 (dünne strichdoppelpunktierte Kurve). Wie nach der Sensitivitätsanalyse erwartet, liegt der unter dieser Annahme berechnete Rußvolumenbruch niedriger.

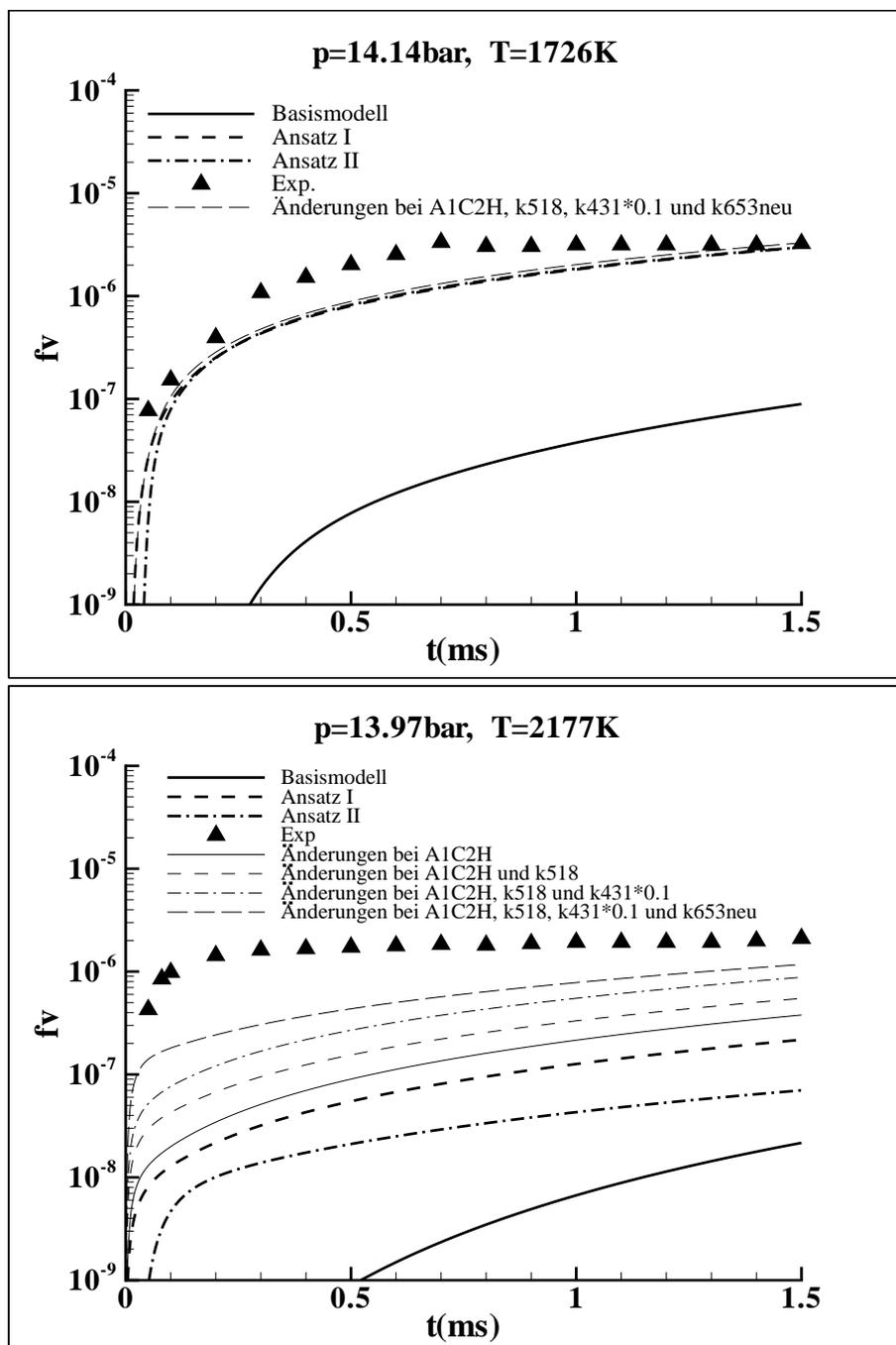


Abbildung 5.8: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v : der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Toluol (0,5% Toluol in Argon)
 oben: Stoßrohr-Experiment Nr. 14 in Tab. 4.1, $T=1726\text{ K}$, $p=14,14\text{ bar}$
 unten: Stoßrohr-Experiment Nr. 16 in Tab. 4.1, $T=2177\text{ K}$, $p=13,97\text{ bar}$

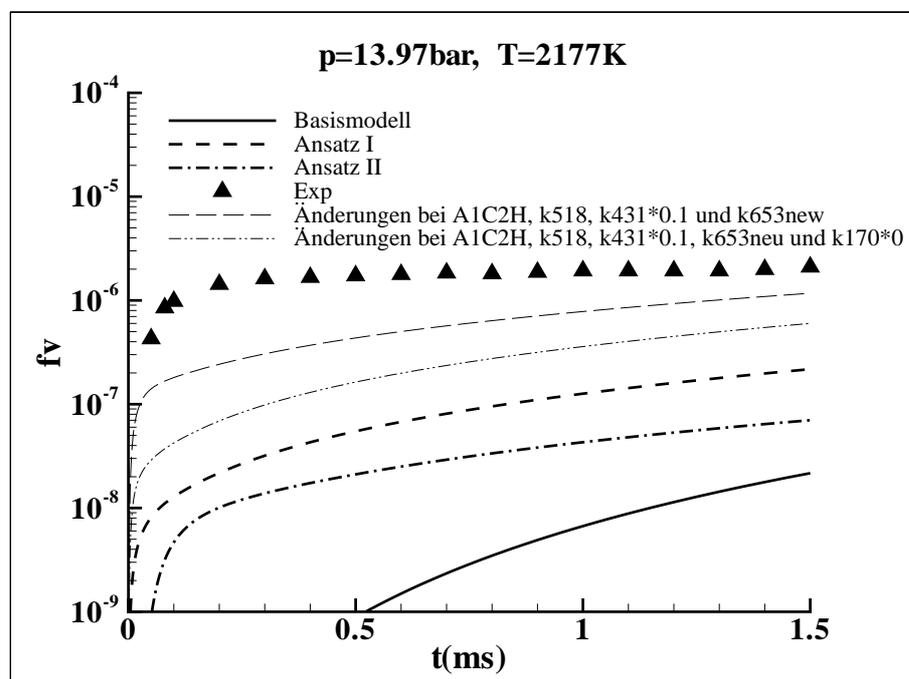
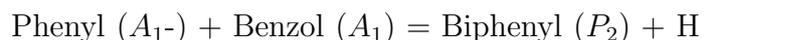


Abbildung 5.9: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v : der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Toluol (Stoßrohr-Experiment Nr. 16 in Tab. 4.1: 0,5% Toluol in Argon, $p=13,97$ bar, $T=2177K$)

5.2.3 Der Brennstoff Benzol

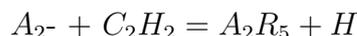
Für den Brennstoff Benzol sind die wichtigen Rußvorläufer Phenanthren (A_3) und Acenaphthylen (A_2R_5), deren Hauptbildungswege in Abb. 5.1 skizziert sind. Phenanthren (A_3) entsteht auf folgendem Weg: durch H-Atom-Abstraktion wird zunächst das Phenyl-Radikal (A_1^-) gebildet, dieses reagiert mit Benzol (A_1) weiter zu Biphenyl (P_2^-) entsprechend der Reaktion:



Nach dem HACA-Mechanismus wird dann Phenanthren (A_3) aus Biphenyl produziert. Der andere wichtige Rußvorläufer Acenaphthylen (A_2R_5) wird aus Phenyl (A_1^-) direkt entsprechend dem HACA-Mechanismus gebildet (siehe Abb. 5.1).

In Abb. 5.10 sind die Konzentrationen der für die Rußbildung relevanten PAH für zwei unterschiedliche Temperaturen geplottet. Zu erkennen ist, daß wiederum die beiden Spezies A_3 und A_2R_5 die höchsten Konzentrationen aufweisen. Daneben ist bei höheren Temperaturen die Bildung weiterer höherer Kohlenwasserstoffe zu bemerken, wenn auch in geringerer Konzentration.

Um die wichtigsten Reaktionen für die Bildung der Rußvorläufer zu identifizieren, wurde die Sensitivitätsanalyse für Phenanthren (A_3) und für das Naphthalin-Radikal (A_2^-) durchgeführt, weil Acenaphthylen (A_2R_5) hauptsächlich aus dem Naphthalin-Radikal gemäß



gebildet wird (siehe auch Kap. 3.2.2). Die Abbildung 5.11 zeigt das Ergebnis dieser Analyse. Entsprechend dieser Sensitivitätsanalyse ist die Reaktion:



eine Hauptverbrauchsreaktion für A_3 bei hoher Temperatur. Die Hauptbildungsreaktion:



für Phenanthren (A_3) bei hoher Temperatur wurde bereits im letzten Abschnitt (Kap. 5.2.2) diskutiert. Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt im höheren Temperaturbereich, da die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment bezüglich des Verlaufes des Rußvolumenbruchs hauptsächlich bei hoher Temperatur relativ gering ist (siehe Abb. 4.16).

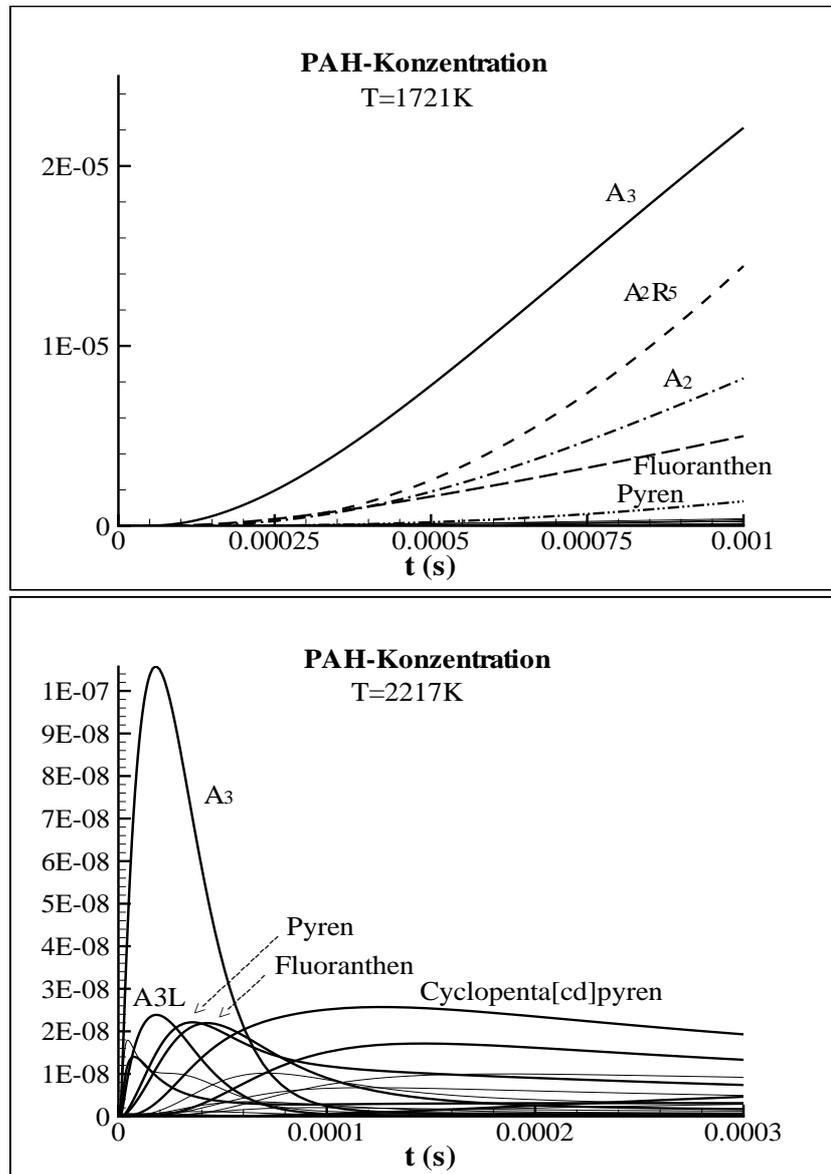


Abbildung 5.10: PAH-Konzentrationen in Molenbruch, berechnet mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus bis C_{24} . Brennstoff: Benzol (0,2% Benzol in Argon)
 oben: Stoßrohr-Experiment Nr. 7 in Tab. 4.1, $T=1721\text{K}$, $p=54,3$ bar
 unten: Stoßrohr-Experiment Nr. 8 in Tab. 4.1, $T=2217\text{K}$, $p=50,1$ bar

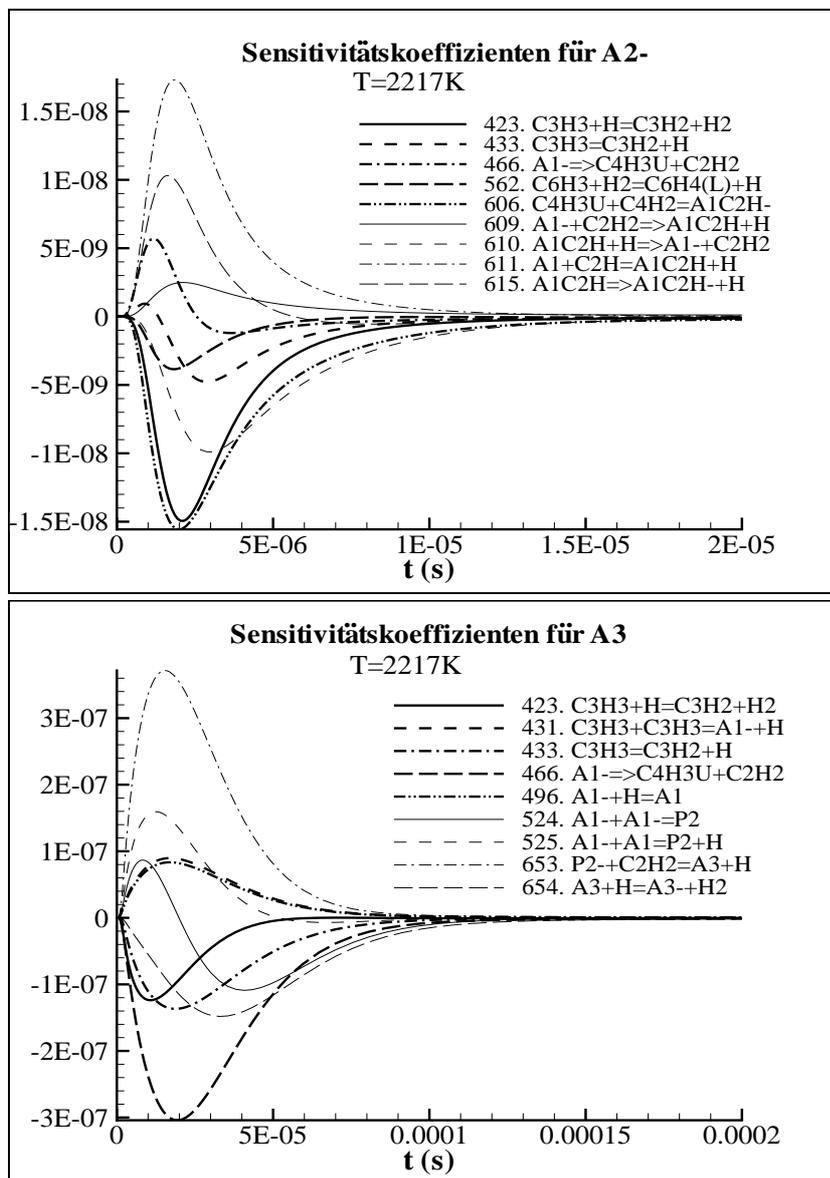


Abbildung 5.11: Die Sensitivitätskoeffizienten für das Naphthalin-Radikal (A₂-, oben) und das Phenanthren (A₃, unten). Brennstoff: Benzol (Stoßrohr-Experiment Nr. 8 in Tab. 4.1: 0,2% Benzol in Argon, p=50,1 bar, T=2217K)

Im Folgenden wird zuerst die Auswirkung der in den letzten zwei Abschnitten (Kap. 5.2.1 und 5.2.2) vorgestellten Änderungen untersucht in Hinblick auf ihre Bedeutung für das Rußbildungsvermögen, danach folgt eine Diskussion der Reaktion R466 $A_1 \rightarrow C_4H_3U + C_2H_2$.

1. In den letzten zwei Abschnitten wurde die Auswirkung einiger für die Rußvorläufer wichtigen Reaktionen untersucht, z.B. die Reaktion R653 $P_2 + C_2H_2 = A_3 + H$ und R606 $C_4H_3U + C_4H_2 = A_1C_2H$. Im Falle von Benzol als Brennstoff zeigte die Sensitivitätsanalyse, daß die Reaktion R653 $P_2 + C_2H_2 = A_3 + H$ auch die Hauptbildungsreaktion für Phenanthren (A_3) sowie die Reaktion R606 $C_4H_3U + C_4H_2 = A_1C_2H$ die Hauptverbrauchsreaktion für A_2R_5 ist. Aus diesem Grund wird die Auswirkung der gesamten Änderung in den letzten zwei Abschnitten (Kap. 5.2.1 und 5.2.2) auf den Rußvolumenbruch für Brennstoff Benzol untersucht. In Abbildung 5.12 wird dieses Ergebnis mit den dünnen durchgezogenen Kurven dargestellt. Wie man aus der Sensitivitätsanalyse erwartet, nimmt der Rußvolumenbruch bei Benzol als Brennstoff mit diesen Änderungen zu. Die Zunahme ist bei hohen Temperaturen viel größer als bei niedrigen Temperaturen entsprechend den unterschiedlichen Sensitivitäten.
2. Die Sensitivitätsanalyse (Abb. 5.11) zeigt auch, daß die Reaktion R466 $A_1 \rightarrow C_4H_3U + C_2H_2$ eine Hauptverbrauchsreaktion für A_3 bei hoher Temperatur ist. Der Phenylzerfall wurde in der Dissertation von Braun-Unkloff [24] im Temperaturbereich 1400 bis 1700K untersucht. Entsprechend den experimentellen Daten wurde geschlossen, daß das Phenylradikal zunächst in ein offenkettiges, aliphatisches Teilchen isomerisiert, welches dann unter Bildung von H-Atomen rasch weiter zerfällt, wobei die Produkte C_2H_2 und C_4H_2 entstehen. Der in [24] angegebene Arrheniusausdruck für diese Isomerisierungsreaktion wird ähnlich wie in der Abb. 5.7 extrapoliert zu den in der vorliegenden Arbeit erforderlichen hohen Temperaturen (Temperatur bis etwa 2200K). Dieser extrapolierte Arrheniusausdruck ergibt für Temperaturen zwischen 1400 und 1700K ähnliche Geschwindigkeitskoeffizienten wie in [24], bei T=2200K dagegen liegen die so extrapolierten Werte um einen Faktor 5 niedriger als der in Ref. [24] angegebene Arrheniusausdruck. Wie aus der Sensitivitätsanalyse erwartet, nimmt der Rußvolumenbruch fv mit dieser Änderung bei hohen Temperaturen zu, während sich der Rußvolumenbruch bei niedrigen Temperaturen kaum ändert.

Zusammenfassend zeigt die Abb. 5.12, daß der berechnete Verlauf des Rußvolumenbruchs bei hohen Temperaturen trotz der oben diskutierten Änderungen des Gasphasenmechanismus immer noch deutlich niedriger ist als bei tiefen Temperaturen, verglichen mit den Messpunkten. Dies könnte daran liegen, daß der Benzolabbau-Mechanismus bei hohen Temperaturen noch nicht hinreichend genau beschrieben ist im Gegensatz bei niedrigen Temperaturen (T=1600~1900K).

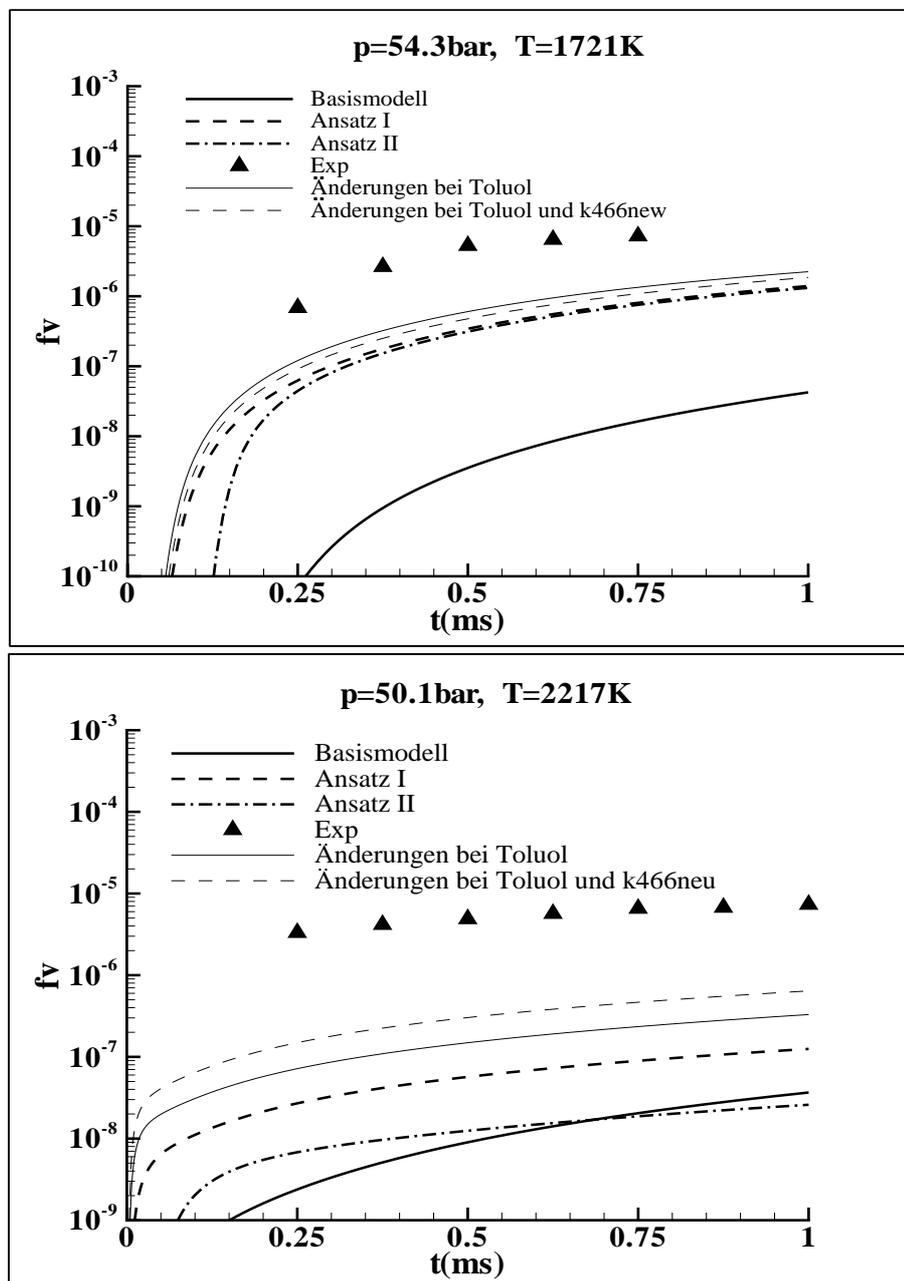


Abbildung 5.12: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v : der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Benzol (0,2% Benzol in Argon)

oben: Stoßrohr-Experiment Nr. 7 in Tab. 4.1, $T=1721\text{K}$, $p=54,3\text{ bar}$

unten: Stoßrohr-Experiment Nr. 8 in Tab. 4.1, $T=2217\text{K}$, $p=50,1\text{ bar}$

5.2.4 Der Brennstoff Ethylen

Im Falle von Ethylen als Brennstoff ist die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Rußvolumenbruch bei hohen Temperaturen nicht so schlecht wie bei anderen Brennstoffen (siehe Abb. 4.13 bis 4.16). Entsprechend Abb. 5.1 wird bei der Verbrennung von Ethylen der erste Ring im wesentlichen über C_3 - und C_4 -Teilchen gebildet, danach führt der HACA-Mechanismus zur Weiterbildung der großen PAH. Die Reaktionsflußanalyse zeigt, daß der Hauptrußvorläufer A_2R_5 ist. Abb. 5.13 zeigt die Konzentrationen der für die Rußbildung relevanten PAH und die Sensitivitätsanalyse für A_2 -, da das Acenaphthylen A_2R_5 hauptsächlich aus der Reaktion $A_2 + C_2H_2 = A_2R_5 + H$ gebildet wird.

Da bei Ethylen der Hauptrußvorläufer Acenaphthylen (A_2R_5) ist, für den nur bei der Phenylacetylen-Analyse (Kap. 6.2.2) der zusätzliche Zerfall von Phenylacetylenradikal zu C_4H_3U und C_4H_2 ausgeschaltet und der Phenylacetylenzerfall um einen Faktor 2 erhöht wurde wegen des hohen Druckes, ist zu erwarten, daß der berechnete Rußvolumenbruch in diesem Fall ebenfalls bei hohen Temperaturen erhöht wird. Die Abb. 5.14 zeigt die Wirkungen der in den letzten Abschnitten diskutierten Änderungen im Gasphasenmechanismus im Falle des im Stoßrohr durchgeführten Experiments (dünne durchgezogene Kurve).

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel die Auswirkung einiger Reaktionen in verschiedenen Submodellen der Gasphasenchemie in Bezug auf den Rußvolumenbruch untersucht, dabei wurde gezeigt, daß die Rußrechnung jeweils in Abhängigkeit vom dem eingesetzten Brennstoff empfindlich auf einzelne Reaktionen des Gasphasenmechanismus reagiert. Dieser sollte daher so detailliert wie möglich den ablaufenden Verbrennungsprozeß beschreiben, auch bei Drücken bis 60 bar und im Temperaturbereich von ca. 1200 – 2200K.

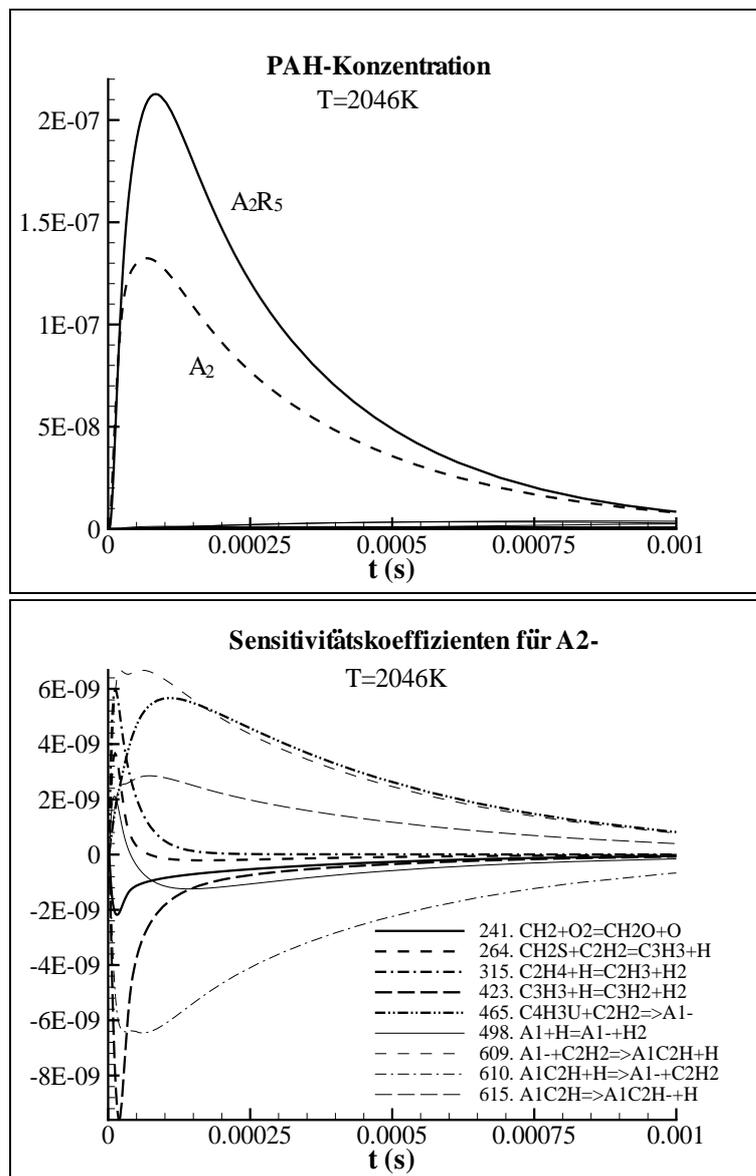


Abbildung 5.13: PAH-Konzentrationen sowie Sensitivitätskoeffizienten. Brennstoff: Ethylen (Stoßrohr-Experiment Nr. 3 in Tab. 4.1: 1,25% C_2H_4 /0,75% O_2 in Argon, $p=40$ bar, $T=2046K$)

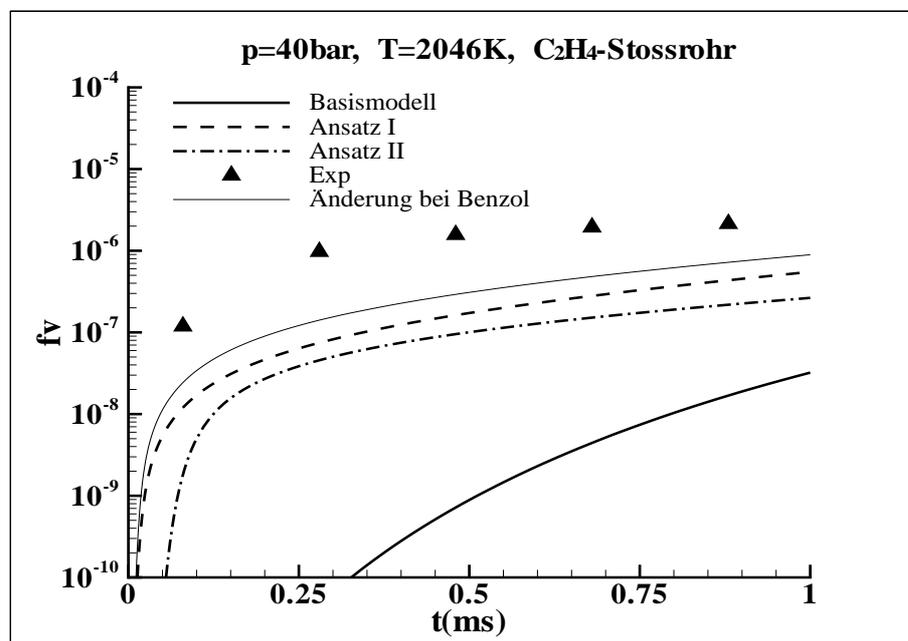


Abbildung 5.14: Vergleich von gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Rußvolumenbrüchen f_v : der Einfluß des Gasphasenmechanismus. Brennstoff: Ethylen C_2H_4 (Stoßrohr-Experiment Nr. 3 in Tab. 4.1: 1,25% C_2H_4 /0,75% O_2 in Argon, $p=40$ bar, $T=2046K$)

Kapitel 6

Zusammenfassung

Rußbildung ist ein äußerst komplexer physikalischer und chemischer Prozeß, der unter brennstoffreichen Bedingungen zu beobachten ist. In der Gasphase werden ausgehend vom jeweiligen Brennstoff Makromoleküle gebildet, die ab einer bestimmten Größe als Rußpartikel bezeichnet werden. Sowohl die Makromoleküle als auch die Rußpartikel reagieren chemisch mit der sie umgebenden Gasphase. Gleichzeitig koagulieren die Makromoleküle und die Rußpartikel untereinander.

Als Ursache für die Rußbildung wird eine chemische Reaktionsfolge angesehen, die unter für sie günstigen Bedingungen sehr schnell ist. Innerhalb weniger Millisekunden werden aus einfachen Kohlenwasserstoffen Rußpartikel mit mehr als 10^6 C-Atomen gebildet. Von vielen Autoren wird vorgeschlagen, daß der HACA-Mechanismus dieser Reaktionsfolge entspricht. Nach diesem Modell werden die Makromoleküle als PAH und Benzol als der erste Baustein auf dem Wege zu Ruß identifiziert. Demnach läßt sich die Rußbildung im wesentlichen in drei Abschnitte unterteilen:

- Die Bildung des ersten aromatischen Rings (Benzol)
- Bildung und Wachstum von PAH
- Bildung und Wachstum von Ruß.

Aufbauend auf dieser Vorstellung hat Frenklach ein Rußmodell entwickelt, welches die Basis der vorliegenden Arbeit ist. Dieses Basismodell wurde in der vorliegenden Arbeit kritisch untersucht und weiterentwickelt, wobei der Schwerpunkt auf die Betrachtung der frühen Rußpartikelbildung lag. Ferner wurden vor allem Versuche bei hohen Drücken (bis zu 60 bar) rechnerisch simuliert, da aufgrund moderner Brennkammerkonzepte immer höhere Drücke bei gleichzeitig niedrigen Aufenthaltszeiten, die im Bereich von wenigen Millisekunden liegen, angestrebt

werden. Folgende Erkenntnisse wurden erzielt:

1. In der vorliegenden Arbeit wurde zusammenfassend eine systematische Modellierung mit dem Basis-Rußmodell für unterschiedliche Experimente durchgeführt unter Berücksichtigung von bereits in der Studienarbeit [34] vorgestellten Ergebnisse. Die Berechnungen beschränkten sich auf vorgemischte Verbrennungssysteme. Betrachtet wurden insbesondere Stoßrohre und laminare flache Vormischflammen. Der Gasphasenmechanismus wurde aktualisiert und mit Submodellen erweitert, entsprechend den betrachteten Brennstoffen Ethylen, Benzol, Toluol und Phenylacetylen. Dabei wurden folgende Ergebnisse gefunden:

- Die Rechnungen mit dem Basis-Rußmodell stimmen mit den Experimenten in der Abgaszone relativ gut überein. In der Anfangszeit (d.h. in der Phase des PAH-Wachstums und der Rußpartikelneubildung) dagegen ist jedoch sowohl bei Flammen- als auch bei Stoßrohr-Versuchen eine relativ große Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Rußvolumenbrüchen festzustellen.
- Durch Änderung der in dieser Arbeit untersuchten Module des Basismodells - hierzu gehören der sogenannte Haftungskoeffizient α , einzelne Arrheniusausdrücke von Reaktionen des PAH-Wachstums im "Lumping-Mechanismus" und des Oberflächenwachstumsmechanismus,- kann eine gleichzeitige Verbesserung sowohl für Flammen- als auch für Stoßrohrexperimente nicht erreicht werden.

Entsprechend diesen Befunden wird geschlossen, daß die Bildung der primären Rußpartikel nicht schnell genug ist, um den im Experiment gemessenen schnellen Anstieg des Rußvolumenbruchs wiederzugeben.

2. Da in der vorliegenden Arbeit die Rußbildung bei hohen Drücken von besonderem Interesse ist, wurde das Basis-Rußmodell für diesen Druckbereich nach der Methode von Kazakov [36] weiterentwickelt. Es zeigte sich, daß auch mit dieser Beschreibung des Koagulationsmodells die große Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Rußvolumenbrüchen zu Beginn der Reaktionszone nicht überwunden werden kann.
3. Um die Bildungsrate der primären Rußpartikel zu erhöhen, wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit das PAH-Wachstum statt durch den "Lumping-Mechanismus" durch einen detaillierten Mechanismus beschrieben. Dabei wurden zwei Ansätze für die Bildung der primären Rußpartikel untersucht:

- Ansatz I: Alle PAH, die größer als Acenaphthalin (A_2R_5) sind, können durch Koagulation zur Bildung der primären Rußpartikel führen.
- Ansatz II: Die kleinen PAH wachsen durch "reaktive Koagulation" zu größeren Molekülen. Moleküle ab 750 amu können miteinander zu Rußpartikel koagulieren. Um den großen Aufwand der numerischen Rechnung zu vermindern, werden bei diesem Ansatz nur drei PAH-Moleküle betrachtet.

Mit diesen zwei Ansätzen wurde eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem anfangs eingesetzten Basismodell für beide Experimenttypen und für unterschiedliche Brennstoffe erzielt.

4. Trotz der Verbesserung mit den beiden neuen Ansätzen kann der Verlauf des berechneten Rußvolumenbruchs bei hoher Temperatur nicht als zufriedenstellend angesehen werden, verglichen mit den experimentellen Daten. Dies gilt insbesondere im Falle von Benzol als Brennstoff. Eine quantitative Berechnung der Rußmenge setzt einen detaillierten Gasphasenmechanismus voraus, der auch bei hohen Temperaturen und Drücken die ablaufenden Prozesse genau beschreibt. In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem mit Hilfe von Sensitivitätsanalysen der Einfluß des Gasphasenmechanismus auf die Rußbildung durchgeführt. Ferner wurde diskutiert, wie einzelne Submodelle, die z.B. den Phenylacetylen- und den Toluolzerfall beschreiben, die Rußbildung im Rußmodell beeinflussen. Die Hauptbildungs- und verbrauchsreaktionen der relevanten Rußvorläufer wurden identifiziert.
5. Festzuhalten sei, daß zukünftig insbesondere der Einfluß der Rußoxidation eingehender untersucht werden sollte. Es wird erwartet, daß so eine weitere Verbesserung zwischen vorhergesagtem und gemessenem Rußvolumenbruch vor allem bei höheren Temperaturen ($T > 2000\text{K}$) erreicht werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Heinlich, U., Fuhst, R. und Mohr, U.: Tierexperimentelle Inhalationsstudien zur Frage der tumorinduzierenden Wirkung von Dieselmotorabgasen. *VDA-Mitteilungen, Vol. 11, S. 63 (1994)*
- [2] Lary, D., Toumi, R., Lee, A., Newchurch, M., Pirre, M. und Renard, J.: (1996). Carbon Aerosols and Atmospheric Photochemistry. *Journal of Geophysical Research 102(3), S. 3671-3682 (1996)*
- [3] Bekki, S.: On the possible role of aircraft-generated soot in the middle latitude ozone depletion. *Journal of Geophysical Research 102(11), S. 10751-10758 (1997)*
- [4] Kellerer, H.: Bildung und Wachstum von Rußpartikeln bei hohen Drücken: Untersuchungen im Stoßrohr. *Dissertation, Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Universität Karlsruhe (1998)*
- [5] Löffler, S., Löffler, P., Weilmünster, P. und Homann, K.-H.: Growth of Large Ionic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sooting Flames. In: *H. Bockhorn (Hrsg.), Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models of Soot Formation, S. 66-82. Heidelberg, Springer-Verlag (1994)*
- [6] Minutolo, P., Gambi, G., d'Alessio, A. und d'Anna, A.: Optical and spectroscopic characterization of rich premixed flames across the soot formation threshold. *Combust. Sci. and Technology, Vol.101, S. 313-325 (1994)*
- [7] d'Anna, A., d'Alessio, A. und Minutolo, P.: Spectroscopic Chemical Characterization of Soot Inception Processes in Premixed Laminar Flames at Atmospheric Pressure. In: *H. Bockhorn (Hrsg.), Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models of Soot Formation, S. 83-103. Heidelberg, Springer-Verlag (1994)*
- [8] Frenklach, M. und Wang, H.: Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation. In: *H. Bockhorn (Hrsg.), Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models of Soot Formation, S. 165-190. Heidelberg, Springer-Verlag (1994)*

- [9] Haynes, B.S. und Wagner, H.Gg.: Soot Formation. *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol.7, S. 229 (1981)
- [10] Miller, J.A., Melius, C.F.: Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic Compounds in Flames of Aliphatic Fuels. *Comb. Flame* 91, S. 21-39 (1992)
- [11] Miller, J.H.: The Kinetics of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Agglomeration in Flames. *23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA)*, S. 91-98 (1990)
- [12] Bockhorn, H., Fetting, F. und Wenz, H. W.: Investigation of the Formation of High Molecular Hydrocarbons and Soot in Premixed Hydrocarbon-Oxygen Flames. *Phys. Chem.* 87, S. 1067 (1983)
- [13] Appel, J., Bockhorn, H. und Frenklach, M.: Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C₂ Hydrocarbons. *Comb. and Flame* 121, S. 122-136 (2000)
- [14] Frenklach, M., Clary, D.W., Gardiner, W.C.Jr. und Stein, S.E.: Effect of Fuel Structure on Pathways to Soot. *21st Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA)*, S. 1067 (1986)
- [15] McKinnon, J.T.Jr: Chemical and Physical Mechanisms of Soot Formation. *Dissertation, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology* (1989)
- [16] Wersborg, B.L., Yeung, A.C. und Howard, J.B.: Concentration and Mass Distribution of Charged Species in Sooting Flames. *15th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA)*, S. 371 (1967)
- [17] Krestinin, A.V.: Polyne Model of Soot Formation Process, *27th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA)*, S. 1557-1563 (1998)
- [18] Glassman, I.: Soot Formation in Combustion Processes. *22nd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA)*, S. 295-311 (1988)
- [19] Bittner, J.D. und Howard, J.B.: Composition Profiles and Reaction Mechanisms in a Near-Sooting Premixed Benzene/Oxygen/Argon Flame. *18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA)*, S. 1105-1116 (1980)

- [20] Frenklach, M., Clary, D.W., Gardiner, W.C.Jr. und Stein, S.E.: Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene. *20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 887-901 (1984)*
- [21] Burcat, A: Table of coefficient sets for nasa polynomials. in: Gardiner Jr. W.C: *Combustion Chemistry, Appendix C, Springer-Verlag, New York (1984)*
- [22] Böhm, H., Feldmann, Ch, Heidermann, Th., Jander, H., Lüers, B. und Wagner, H.Gg.: Soot Formation in Premixed C_2H_4 /air-flame up to 100 bar. *24th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 991-998 (1992)*
- [23] Bönig, M., Feldmann, Chr., Jander, H., Lüers, B., Rudolph, G. und Wagner, H.Gg.: Soot Formation in Premixed C_2H_4 Flat Flames at Elevated Pressure, *23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 1581 (1990)*
- [24] Braun-Unkhoff, M.: Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten von Toluol mit Hilfe der Stoßwellentechnik unter Berücksichtigung des Phenyl-, Methyl- und Benzylsubsystems. *Dissertation, Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung, DLR, Stuttgart (1990)*
- [25] Braun-Unkhoff, M., Chrysostomou, A., Frank, P., Gutheil, E., Lückcrath, R. und Stricker, W.: Experimental and numerical study on soot formation in laminar high pressure flames. *27th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 1565-1572 (1998)*
- [26] Herzler, J.: Untersuchung der Reaktionen von Rußvorläufermolekülen mit Hilfe der Stoßwellentechnik. *Dissertation, Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung, DLR, Stuttgart (1994)*
- [27] Chaumeix, N.: Private Mitteilung. *Centre National de la Recherche Scientifique, Orleans, France (1999)*
- [28] Colket, M.: General Discussion on PAH Formation in Sooting Flames: Experimental Investigations and Kinetics. In: H. Bockhorn (Hrsg.), *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models of Soot Formation, Heidelberg, Springer-Verlag (1994)*
- [29] Roy, K., Frank, P. und Just, Th.: Shock Tube Study of High Temperature Reactions of Cyclopentadiene. *Israel J. Chem. 36, S. 275-278 (1996)*

- [30] Roy, K., Horn, C., Frank, P., Slutsky, V. und Just, Th.: High Temperature Investigations on the Pyrolysis of Cyclopentadiene. *27th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 329-336 (1998)*
- [31] Scherer, S., Just, Th. und Frank, P.: High Temperature Investigations on Pyrolytic Reactions of Propargyl Radicals. *28th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA) (2000)*
- [32] Scherer, S.: Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Rußvorläufermoleküls Propargyl im Stoßwellenrohr. *Dissertation, Institut für Verbrennungstechnik, DLR, Stuttgart (2001)*
- [33] Hu, D., Braun-Unkhoff, M. und Frank, P.: Modeling Study on Soot Formation at High Pressures. *Combustion Science and Technology, Vol. 149, S. 79-94, (1999)*
- [34] Hu, D.: Eine Simulationsstudie über die Rußbildung in vorgemischten Verbrennungssystemen. *Studienarbeit im Institut für Verbrennungstechnik, DLR, Stuttgart (2000)*
- [35] Kazakov, A., Wang, H. und Frenklach, M.: Detailed Modeling of Soot Formation in Laminar Premixed Ethylene Flames at a Pressure of 10 bar. *Comb. and Flame 110, S. 111-120 (1995)*
- [36] Kazakov, A. und Frenklach, M.: Dynamic Modeling of Soot Partical Coagulation and Aggregation: Implementation with the Method of Moments and Application to High-Pressure Laminar Premixed Flames. *Comb. and Flame 114, S. 484-501 (1998)*
- [37] Kellerer, H.: Private Mitteilung. *Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Universität Karlsruhe (1998)*
- [38] Mauss, F.: Entwicklung eines kinetischen Modells der Rußbildung mit schneller Polymerisation. *Dissertation, Insitut für Technische Mechanik der RWTH Aachen (1997)*
- [39] Frenklach, M. und Harris, S.J.: Aerosol Dynamics Modeling Using the Method of Moment, *J. Colloid Interface Sci., Vol. 118, No.1, S. 252 (1987)*
- [40] Frenklach, M und Wang, H.: Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth. *23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 1559 (1990)*

- [41] Frenklach, M: Reduction of Chemical Reaction Models. *In: Numerical approaches to combustion modeling*, S. 129, Ed. by Oran, ES and Boris, JP. American Institute of Aeronautics and Astronautics (1991)
- [42] Harris, S.J. und Kennedy, I.M., The Coagulation of Soot Particles with van der Waals Forces, *Comb. Sci. and Tech.*, Vol.59, S. 443 (1988)
- [43] Harris, S.J. und Kennedy, I.M.: Soot Particle Aerosol Dynamics at High Pressure. *Comb. Flame* 78, S. 390-397 (1989)
- [44] Pratsinis, S.E.: Simultaneous Nucleation, Condensation and Coagulation in Aerosol Reactors. *J. Colloid Interface Sci.* 124, S. 416-428 (1988)
- [45] Kennedy, I.M.: Models of soot formation and oxidation. *Prog. Energy Combust. Sci.* 23(2), S. 95-132 (1997)
- [46] Mätzing, H und Wagner, H.Gg.: Measurements about the Influence of Pressure on Carbon Formation in Premixed Laminar C_2H_4 -Air Flames, *21st Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 1047 (1986)
- [47] McKinnon, J. und Howard, J.: The Role of PAH and Acetylene in Soot Nucleation and Growth. *24th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 965-972 (1992)
- [48] Richter, H., Grieco, W.J. und Howard, J.B.: Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Fullerenes in Premixed Benzene Flames. *Comb. and Flames* 119, S. 1-22 (1999)
- [49] Benish, T.G., Lafeur, A.L., Taghizadeh, K. und Howard, J.B.: C_2H_2 and PAH as Soot Growth Reactants in Premixed C_2H_4 -Air Flames. *26th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 2319-2326 (1996)
- [50] McEnally, C.S. und Pfefferle, L.D.: Comparison of Non-Fuel Hydrocarbon Concentrations Measured in Coflowing Nonpremixed Flames Fueled with Small Hydrocarbons. *Comb. and Flame* 117, S. 362-372, (1999)
- [51] Smoluchowski, M.V.: Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Z. Phys.Chem.* 92, S. 129 (1917)
- [52] Tanke, D.: Private Mitteilung. *Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen* (1999)
- [53] Wagner, P.E. und Kerker, M.: Brownian Coagulation of Aerosols in Rarefied Gases. *J. Chem. Phys.* 66, S. 638 (1977)

- [54] Homann, K.H. und Wagner, H.Gg.: Some New Aspects of the Mechanism of Carbon Formation in Premixed Flames. *11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 371 (1966)*
- [55] Wagner, H.Gg.: Soot Formation in Combustion, *17th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 3 (1979)*
- [56] Wang, H. und Frenklach, M.: A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames; *Combustion and Flame 110: S. 173-221 (1997)*
- [57] Wang, H.: Private Mitteilung. *Department of Mechanical Engineering, University of Delaware, Newark, USA (1999)*
- [58] Weiner, A. und Harris, S.: Optical Detection of Large Soot Precursors. *Combust. and Flame, Vol. 77, S. 261-266 (1989)*
- [59] Howard, J.B. und Bittner, J.D.: Soot in Combustion Systems and its Toxic Properties (J. Lahaye und G. Prado, Eds), S. 57, Plenum Press (1983)
- [60] Graham, S., Homer, J. und Rosenfeld, J.: The Formation and Coagulation of Soot Aerosols. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.344, S. 259-285 (1975)*
- [61] Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Castaldi, M.J. und Senkan, S.M., *Comb. Sci. Tech. 116-117, S. 211-287 (1996)*
- [62] Fuchs, N.A.: The Mechanics of Aerosols. *Pergamon Press, New York (1964)*
- [63] Graham, H und Homer, J.: Light Scattering Measurements on Aerosols in a Shock Tube. *9th Symposium (International) on Shock Tubes and Shock Waves, S. 713-719 (1973)*
- [64] Curtiss, C.F. und Hirschfelder J.O.: Transport properties of multicomponent gas mixtures. *J. Chem. Phys. 17, S. 550 (1959)*
- [65] Kee, R.J., Grcar, J.F., Smooke, M.D. und Miller, J.A.: Sandia Report No. SAND 85-8240 (1985)
- [66] Frenklach, M., Wang, H. und Rabinowitz, M.J: Optimization and Analysis of Large Chemical Kinetic Mechanisms Using the Solution Mapping Method – Combustion of Methane. *Prog. Energy Combust. Sci. 18, S. 47 (1992)*

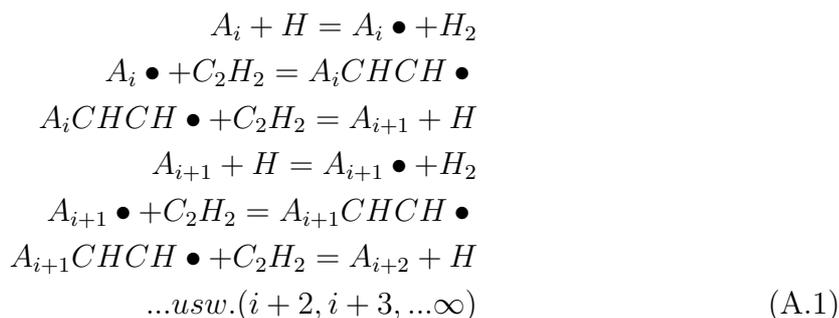
- [67] Dasch, C.J.: The Decay of Soot Surface Growth Reactivity and Its Importance in Total Soot Formation. *Comb. Flame* 61, S. 219 (1985)
- [68] Woods, I.T. und Haynes, B.S.: Soot Surface Growth at Active Sites. *Comb. Flame* 85, S. 523 (1991)
- [69] Dalzell, W. und Sarofim, A.: Optical Constants of Soot and Their Application to Heat Flux Calculations. *Journal of Heat Transfer*, Vol. 91, S. 100-104 (1969)
- [70] Frenklach, M.: Computer Modeling of Infinite Reaction Sequences: A Chemical Lumping. *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, S. 1843-1849 (1985)
- [71] Weast, R.C. und Astle, M.J.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. *CRC Press*, 60th Edition, S. F-216
- [72] Neoh, K., Howard, J. und Sarofim, A.: Soot Oxidation in Flames. In: *D. Siegl und G. Smith (Hrsg.), Particulate Carbon: Formation During Combustion*, S. 261-277, New York: Plenum Press (1981)
- [73] Richter, H.: Private Mitteilung. *Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, USA (2000)*
- [74] Roth, P: Private Mitteilung. *Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Universität Duisburg (2000)*
- [75] Schneider-Kühnle, Y: Private Mitteilung. *Institut für Verbrennungstechnik, DLR, Stuttgart (2000)*

Anhang A

Die Methode “Lineares Lumping”

Das Wachstum der PAH umfaßt eine praktisch unbegrenzte Anzahl unterschiedlicher Spezies und Reaktionen, so daß eine detaillierte Beschreibung des vollständigen Prozesses nicht möglich ist. Im Modell wird das PAH-Wachstum durch einen stufenweisen Polymerisationsprozeß simuliert. Innerhalb jeder Stufe findet eine Sequenz mit gleichen Reaktionen statt. Der Kernmechanismus für das PAH-Wachstum innerhalb einer Stufe ist der sogenannte HACA-Mechanismus. Hier werden nur die Kernreaktionen im HACA-Mechanismus betrachtet, um das Prinzip der Methode des “Linearen Lumpings” zu zeigen.

Folgende Reaktionen bilden den minimalen HACA-Mechanismus:



wobei A_i ein aromatisches Molekül mit i Aromatringen bedeutet, $A_i \bullet$ das entsprechende Radikal.

Die Differentialgleichungen dafür sind [41]:

$$\begin{aligned}\frac{d[A_i]}{dt} &= r_0 - k_1[A_i][H] + k_{-1}[A_i][H_2] \\ \frac{d[A_i \bullet]}{dt} &= k_1[A_i][H] - k_{-1}[A_i \bullet][H_2]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[A_iCHCH\bullet]}{dt} &= -k_2[A_i\bullet][C_2H_2] + k_2[A_i\bullet][C_2H_2] - k_{-2}[A_iCHCH\bullet] \\
&\quad - k_3[A_iCHCH\bullet][C_2H_2] \\
\frac{d[A_{i+1}]}{dt} &= k_3[A_iCHCH\bullet][C_2H_2] - k_1[A_{i+1}\bullet][H_2] \\
&\quad - k_{-1}[A_{i+1}\bullet][H_2] \\
\frac{d[A_{i+1}\bullet]}{dt} &= k_1[A_{i+1}][H] - k_{-1}[A_{i+1}\bullet][H_2] \\
&\quad - k_2[A_{i+1}\bullet][C_2H_2] + k_{-2}[A_{i+1}CHCH\bullet] \\
\frac{d[A_{i+1}CHCH\bullet]}{dt} &= k_2[A_{i+1}\bullet][C_2H_2] - k_{-2}[A_{i+1}CHCH\bullet] \\
&\quad - k_3[A_{i+1}CHCH\bullet][C_2H_2] \\
&\dots usw.
\end{aligned} \tag{A.2}$$

wobei r_0 die Bildungsgeschwindigkeit von A_i der Startreaktion (z.B. die Reaktion L1 in Tabelle 3.1) ist, t ist die Zeit, k_j ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion j (Annahme: Reaktion j in jedem Block hat denselben Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten). Die Summe dieser Gleichungen ergibt:

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{d[A_i]}{dt} + \frac{d[A_i\bullet]}{dt} + \frac{d[A_iCHCH\bullet]}{dt} \right. \\
&+ \left. \frac{d[A_{i+1}]}{dt} + \frac{d[A_{i+1}\bullet]}{dt} + \frac{d[A_{i+1}CHCH\bullet]}{dt} + \dots \right) = r_0
\end{aligned} \tag{A.3}$$

Mit der Definition:

$$M_0 = [A_i] + [A_i\bullet] + [A_iCHCH\bullet] + [A_{i+1}] + \dots \tag{A.4}$$

folgt dann:

$$\frac{dM_0}{dt} = r_0 \tag{A.5}$$

Diese Gleichung beschreibt die Entwicklung der totalen PAH-Konzentration M_0 .

Wird die Gleichung A.3 mit der entsprechenden Molekülmasse (berechnet durch die Zahl der Kohlenstoffmolekülen) multipliziert und dann aufsummiert, so ergibt sich:

$$m_0 \frac{d[A_i]}{dt} + m_0 \frac{d[A_i\bullet]}{dt} + (m_0 + 2) \frac{d[A_iCHCH\bullet]}{dt} + (m_0 + 4) \frac{d[A_{i+1}]}{dt}$$

$$\begin{aligned}
& + (m_0 + 4) \frac{d[A_{i+1}\bullet]}{dt} + (m_0 + 6) \frac{d[A_{i+1}CHCH\bullet]}{dt} + \dots) \\
= m_0 r_0 & + 2k_2[A_i\bullet][C_2H_2] - 2k_{-2}[A_iCHCH\bullet] + 2k_3[A_iCHCH\bullet][C_2H_2] \\
& + 2k_2[A_{i+1}\bullet][C_2H_2] - 2k_{-2}[A_{i+1}CHCH\bullet] \\
& - 2k_3[A_{i+1}CHCH\bullet][C_2H_2] + \dots
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Mit der Definition:

$$\begin{aligned}
M_1 = m_0[A_i] + m_0[A_i\bullet] + (m_0 + 2)[A_iCHCH\bullet] + (m_0 + 4)[A_{i+1}] \\
+ (m_0 + 4)[A_{i+1}\bullet] + (m_0 + 6)[A_{i+1}CHCH\bullet]
\end{aligned} \tag{A.7}$$

folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_1}{dt} = m_0 r_0 + 2k_2[C_2H_2] \sum_i [A_i\bullet] - k_{-2} \sum_i [A_iCHCH\bullet] \\
+ 2k_3[C_2H_2] \sum_i [A_iCHCH\bullet]
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Ebenso können wir auch definieren:

$$M_r^{PAH} = \sum_i m_i^r N_i^{PAH} \quad (r = 0, 1, 2, \dots) \tag{A.9}$$

mit m_i = Anzahl der Kohlenstoffatome in i-tem PAH. M_r^{PAH} sind die Konzentrationsmomente. Damit können die Gleichungen für die höheren Momente abgeleitet werden.

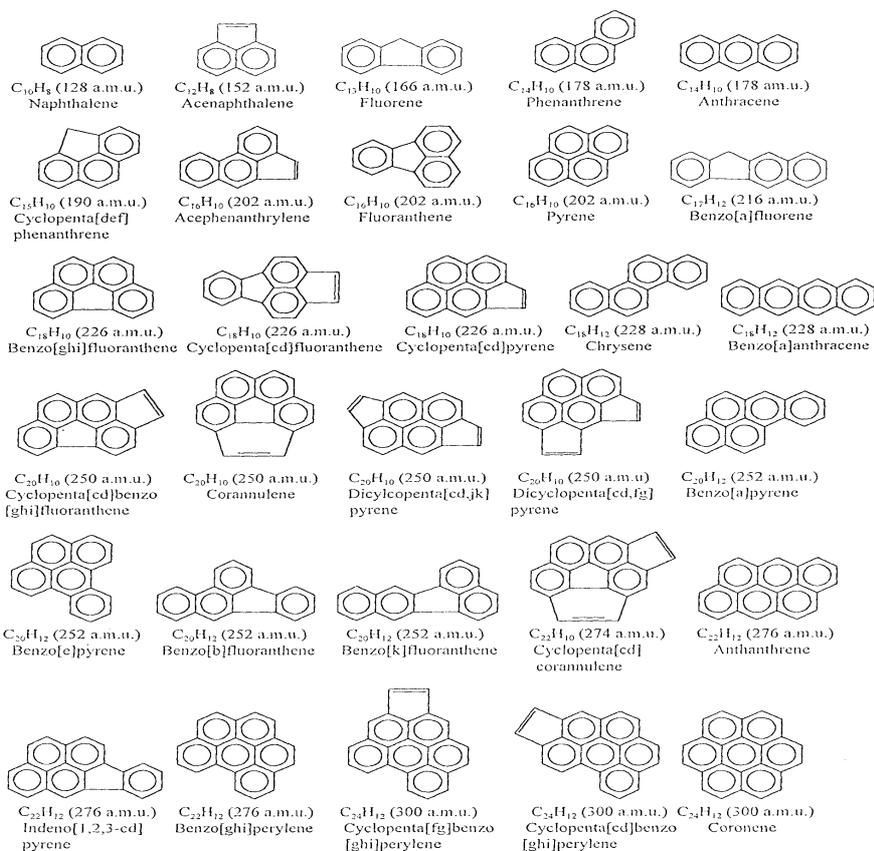
Der im Basis-Rußmodell nach Frenklach verwendete "Lumping-Mechanismus" ist in Tabelle A.1 angegeben.

No.	Reaktion	A ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	n	E kJ/mol	Bemerkung
L1	$A_{i-1} \bullet + C_2H_2 \rightarrow A_i + H$	6.6E+33	-5.92	94.5	1 atm
		1.2E+33	-5.59	106.9	10 atm
L1a	$A_i + H = A_i \bullet + H_2$	2.5E+14		66.9	
L1b	$A_i + OH = A_i \bullet + H_2O$	2.1E+13		19.1	
L1c	$A_i \bullet + H = A_i$	6.4E+20	-2.15	7.9	1 atm
		2.2E+26	-3.67	24.6	10 atm
L1d	$A_i \bullet + O_2 \rightarrow products$	2.0E+12		31.3	
L2	$A_i \bullet + C_2H_2 = A_i C_2H + H$	5.1E+38	-7.09	123.7	1 atm
		2.8E+34	-5.81	132.3	10 atm
L2a	$A_i C_2H + H = A_i C_2H \bullet + H_2$	2.5E+14		66.9	
L2b	$A_i C_2H + OH = A_i C_2H \bullet + H_2O$	2.1E+13		19.1	
L2c	$A_i C_2H \bullet + H = A_i C_2H$	6.4E+20	-2.15	7.9	1 atm
		2.2E+26	-3.67	24.6	10 atm
L2d	$A_i C_2H \bullet + O_2 \rightarrow products$	2.0E+12		31.3	
L3	$A_i C_2H \bullet + C_2H_2 = A_{i+1} \bullet$	1.4E+52	-11.58	108.9	1 atm
L3a	$A_{i+1} + H = A_{i+1} \bullet + H_2$	2.5E+14		66.9	
L3b	$A_{i+1} + OH = A_{i+1} \bullet + H_2O$	2.1E+13		19.1	
L3c	$A_{i+1} \bullet + H = A_{i+1}$	6.4E+20	-2.15	7.9	1 atm
		2.2E+26	-3.67	24.6	10 atm
L3d	$A_{i+1} \bullet + O_2 \rightarrow products$	2.0E+12		31.3	
L4	$A_{i+1} \bullet + C_2H_2 = A_{i+2} + H$	6.6E+33	-5.92	94.5	1 atm
		1.2E+33	-5.59	106.9	10 atm
L4a	$A_{i+2} + H = A_{i+2} \bullet + H_2$	2.5E+14		66.9	
L4b	$A_{i+2} + OH = A_{i+2} \bullet + H_2O$	2.1E+13		19.1	
L4c	$A_{i+2} \bullet + H = A_{i+2}$	6.4E+20	-2.15	7.9	1 atm
		2.2E+26	-3.67	24.6	10 atm
L4d	$A_{i+2} \bullet + O_2 \rightarrow products$	2.0E+12		31.3	
L5	$A_{i+2} \bullet + C_2H_2 = A_i + H$	6.6E+33	-5.92	94.5	1 atm
		1.2E+33	-5.59	106.9	10 atm

Tabelle A.1: Der Lumping-Mechanismus im Modell von Frenklach und Wang [8]
 A_i bezeichnet ein Molekül mit i aromatischen Ringen, $A_i \bullet$ das entsprechende Radikal. z.B., A_4 bedeutet Pyren, A_3 ist Phenanthren.

Anhang B

Strukturen von höheren PAH's (detaillierter Mechanismus)



Anhang C

Verwendete Programme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Programmpaket CHEMKIN II [65] zur Modellierung von Verbrennungsprozessen eingesetzt. Zur Simulation der Systeme stehen unterschiedliche Unterprogramme zur Verfügung:

PREMIX

Das PREMIX-Programm löst das beschriebene System der Erhaltungsgleichungen für eine stationäre, eindimensionale, vorgemischte Flamme. PREMIX bietet die Möglichkeit, zwei Fälle von laminaren Flammen zu berechnen. Zum einen können brennerstabilisierte Flammen und zum anderen frei brennende Flammen modelliert werden. Das Temperaturprofil wird entweder über die Lösung der Energieerhaltungsgleichung berechnet oder mithilfe der Eingabe eines gemessenen Temperaturprofils. Für eine brennerstabilisierte Flamme gilt, daß der Massenstrom konstant ist ($dM/dt = konst.$). An der kalten Seite muß die Starttemperatur, der Massenstrom und die Zusammensetzung des Gemisches angegeben werden. An der Abgasseite werden konstante Gradienten als Randbedingungen gesetzt:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0. \quad \frac{\partial w_i}{\partial z} = 0.$$

In dieser Arbeit werden die Vormischflammen-Experimente mit PREMIX simuliert.

SENKIN

Senkin ist ein Programm, das zur Berechnung von zeitabhängiger, chemischer Reaktionskinetik in einem homogenen, geschlossenen System z.B. Stoßrohr oder Strömungsreaktor eingesetzt wird. Zusätzlich bietet das Programm den Vorteil,

daß Sensitivitätsanalysen in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Elementarreaktionen durchgeführt werden können. Mit dem Programm können adiabate, isotherme und isochore Bedingungen simuliert werden. Desweiteren besteht die Möglichkeit, Temperaturverläufe vorzugeben. Im SENKIN-Programm werden die Sensitivitätskoeffizienten $w_{j,i}$ so berechnet:

$$w_{j,i} = \frac{\partial C_j}{\partial A_i} \quad (\text{C.1})$$

wobei C_j die Konzentration der j-ten Spezies in Massenbruch, A_i der präexponentielle Faktor in der Arrhenius-Gleichung der i-ten Elementarreaktion ist.

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis Dezember 2000 am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Aigner durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Maas danke ich für die freundliche Übernahme des Hauptberichts.

Herrn Prof. Dr. M. Aigner danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Frank für die Einweisung in das Gebiet, seine intensive Betreuung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die hilfreichen Ratschläge während der Durchführung dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Frau Dr. M. Braun-Unkhoff für ihre stete Gesprächsbereitschaft und die fachlichen Ratschläge.

Dank möchte ich ferner aussprechen Frau Dr. N. Chaumeix sowie den Herren Dr. D. Tanke und Dr. H. Kellerer für die freundliche Überlassung von experimentellen Daten bevor deren Veröffentlichung.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Hochtemperaturkinetik" bedanken für die Unterstützung aller Art und für das gute Arbeitsklima.

Ferner danke ich dem Rechenzentrum, insbesondere Frau G. Ott, für die Betreuung des Simulationsprogrammes.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für ihr Verständnis und ihre Unterstützung bedanken.