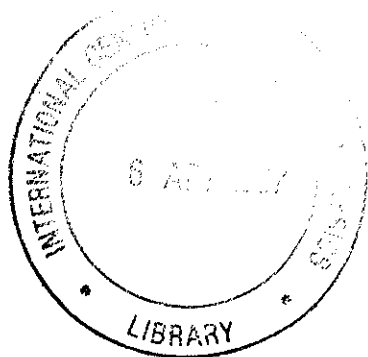




INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 460302-1

H4.SMR/204 - 31

WINTER COLLEGE ON
ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS

(9 March - 3 April 1987)

CHEMICAL KINETICS IN COMBUSTION SYSTEMS:
THE SPECIFIC EFFECT OF ENERGY, COLLISIONS, AND
TRANSPORT PROCESSES

J. Wolfrum
Physikalisch-Chemisches Institut
Heidelberg
West Germany

CHEMICAL KINETICS IN COMBUSTION SYSTEMS: THE SPECIFIC EFFECT OF ENERGY, COLLISIONS, AND TRANSPORT PROCESSES

J. WOLFRUM

*Physikalisch-Chemisches Institut
der Ruprecht-Karls-Universität
D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 253
and
Max-Planck-Institut für Strömungsforschung
D-3400 Göttingen, Böttingerstraße 6-8
West-Germany*

Experimental results on the effect of selective translational and vibrational excitation of reactants in elementary combustion reactions using laser photolysis and time-resolved atomic line resonance absorption, laser-induced fluorescence and CARS spectroscopy are compared with the results of quasiclassical trajectory studies on *ab initio* potential surfaces and thermal rate parameters. Experimental data on collisional energy transfer from vibrationally highly excited polyatomic molecules and the pressure and temperature dependence of product formation in elementary combustion reactions with complex formation are discussed. Models for the prediction of transport coefficients in multicomponent mixtures, and recent model calculation and experiments on the coupling of chemical reactions and transport effects are presented.

Introduction

It has been known, since the first use of fire by mankind,¹ that the rates of chemical reactions depend strongly on the energy of the reactants. Traditionally, the energy dependence of the chemical reaction rate is studied under conditions in which the rate of reaction is slow compared to that of collisional energy transfer. Under these conditions, the energy of the reactants is characterized by temperature. The temperature variation of the reaction rate can then often be expressed with sufficient accuracy by the Arrhenius equation. The Arrhenius parameters obtained in this way, however, contain no direct information on how the various degrees of freedom of the reacting molecules and in the "activated complex" contribute to the potential pathways of product formation in the chemical reaction. Investigations on the chemical reactivity under a wide range of conditions, such as pressure variation and specific excitation of the reactants, give important insights into the microscopic dynamics of the chemical reaction. This information, on one hand, can be compared with the results of theoretical predictions using potential energy surfaces for chemical reactions obtained by *ab initio* methods, and, on the other hand, is of basic interest in improving the kinetic data used in detailed chemical kinetic modelling of combustion processes. The experimental possibilities for the detailed study of elementary

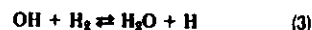
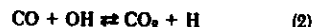
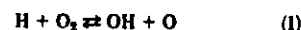
chemical reactions have expanded quite dramatically in recent years as a result of the development of various laser sources. The coherence, collimation, monochromaticity, polarization, tunability and short pulse duration of laser light sources now available in the infrared, visible, and ultraviolet region allow the preparation and detection of chemically reacting molecules with an unprecedented degree of selectivity.

The present paper cannot give a comprehensive compilation of experimental and theoretical results in this field. Instead, a number of typical examples is presented. The first part gives specific examples of experimental and theoretical investigations with selective translational and vibrational excitation of the reactants. The second part describes studies on the pressure and temperature dependence of elementary steps with complex formation and unimolecular dissociations pathways. In the last part, models for the prediction of transport coefficients are described, and a comparison between recent laser experiments and model calculations of ignition processes is made.

The Effect of Translational Excitation

Despite the large number of elementary steps taking place even in the oxidation of simple hydrocarbons, the important parameters of the combus-

tion process are controlled by relatively few elementary reactions. As shown in Fig. 1, in the case of the oxidation of methane, ethane and butane, the flame velocities calculated by detailed chemical kinetic modelling are relatively insensitive to reactions specific for the oxidation of these molecules.² However, there is a strong influence on the calculated flame velocity by a number of unspecific reactions such as



At least in one direction considerable collision energies are necessary to surmount the reaction barrier in these elementary steps. The dynamics of such high barrier reactions can be studied in microscopic detail by combining translationally hot atom and radical formation by laser photolysis (forming reactants with initially high and monoenergetic collision energies) with time and state resolved product detection by laser-induced fluorescence spectroscopy.³⁻⁵ The experimental apparatus is shown in Fig. 2. Fig. 3 gives nascent rotational state distributions for the reactions (1), (-2) and (-3) at relative collision energies around 250 kJ/mol. Despite of the comparable total reaction energies, the nascent OH ($v = 0$) rotational distributions are quite different. The distribution is extremely hot from the $\text{H} + \text{O}_2$ reaction, broadly peaked at rotational quantum numbers around $K = 11$ in the $\text{H} + \text{CO}_2$ case, and restricted to low values with only 3% of the total available energy partitioned into rotation for the $\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ system. The observed rotational energy distributions give interesting microscopic details on the molecular dynamics of these elemen-

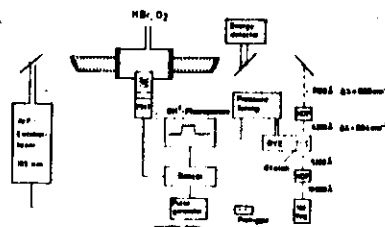


FIG. 2. Schematic of the experimental arrangement for the study of radical reactions with substantial threshold energies using UV-laser photolysis and time resolved product detection by laser induced fluorescence.

tary steps. Spin-orbit and orbital-rotation interactions in the OH radical cause fine-structure splittings for each rotational level. Each of these fine structure levels can be probed by different rotational sub-bands. As shown in Table I, the two OH spin states $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ are, within experimental error, equally populated. However, the A-doublet fine structure states show a clear preference for the lower energy Π' component. The experimental result shows that the break-up of the reaction complex generates forces in a plane containing the bond to be broken. OH rotates in that plane and JOH is perpendicular to it and to the broken bond. This picture is consistent only with a preferential planar exit channel in these reactions. This could also be directly demonstrated using polarized photolysis and analysis laser beams.⁶

Reaction (1) is known to take place adiabatically on the ground state potential surface of the HO_2 ($^2A'$)-radical. Trajectory calculations⁷ on an ab initio surface (Melius-Blint⁸) are in agreement with cal-

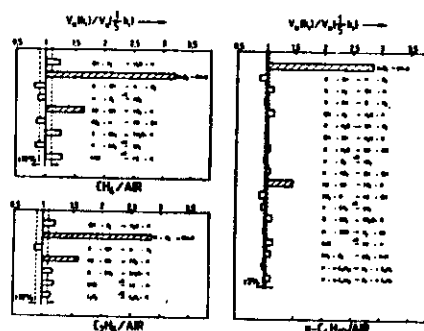


FIG. 1. Sensitivity of calculated free flame velocity (V_f) on the reduction of elementary reaction rate coefficients by a factor of five (Warnatz²).

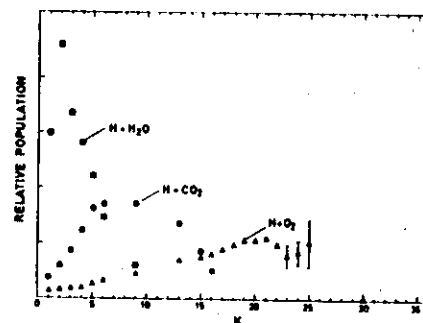
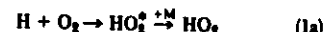


FIG. 3. Nascent rotational state distributions in OH ($v = 0$) produced in the reactions (1), (-2) and (-3) at relative collision energies of 250 kJ/mol. K is the rotational quantum number.

TABLE I
Measured absolute reaction cross sections, vibrational and fine structure partitioning for rotational levels of OH produced in the reactions (1), (-2) and (-3)

	H + H ₂ O	H + CO ₂	H + O ₂
E_{rel} [kcal/mol]	58.2	60.1	60.7
$\sigma(\text{Å}^2)$	0.24 ± 0.1	0.37 ± 0.1	0.42 ± 0.2
$\sigma(v=1)$	≤ 0.1	≤ 0.1	0.47 ± 0.15
$\sigma(v=0)$			
$\sigma(^2\Pi_{1/2})$			
$\sigma(^2\Pi_{3/2})$			
$\frac{K}{K+1}$	1.1 ± 0.2	1.2 ± 0.2	1.2 ± 0.2
$\sigma(\Pi')$	3.2 ± 1.0	3.0 ± 1.0	5.9 ± 1.0
$\sigma(\Pi)$			

culated OH rotational distributions from the phase space theory⁹ for low relative translational energy. With increasing relative translational energy, the OH rotational distribution becomes considerably hotter than the statistical one, and no long-lived HO_2 -complex exists during the reaction. As given in Table I, the experimental total reaction cross section at $E_{\text{rel}} = 254$ kJ/mol is 0.42 ± 0.2 Å² for reaction (1). The theoretical cross section obtained under this condition by quasi classical quantum mechanical threshold calculations¹⁰ at the Melius-Blint surface is 0.38 Å². These numbers cannot be compared directly because the multiplicity of the $^2A'$ -surface at infinite $\text{H}-\text{O}_2$ separation is not taken into account. Miller¹⁰ uses a multiplicity factor of 1/3. This would yield a theoretical cross section of 0.13 Å² which is significantly outside the experimental range. Calculated rate coefficients using this theoretical cross section¹⁰ are in agreement with shock tube measurements of the rate of reaction (1) by Schott¹¹ and Chiang and Skinner.¹¹ However, as shown in Fig. 4, very recent shock tube experiments by Just and Frank,¹² using time resolved atomic resonance line absorption, coincide with the extrapolated values recommended by Baulch et al.¹³ Even higher rate data for k_1 are reported by Bowman.¹⁴ Also in the recombination pathway



new measurements of the high pressure limit recombination rate coefficient¹⁵ are higher than calculated values.¹⁶ The observed discrepancies could be attributed to a reduction of calculated reactive cross sections due to a 'rigid' character and a barrier of 8 kJ/mol of the Melius-Blint surface for dis-

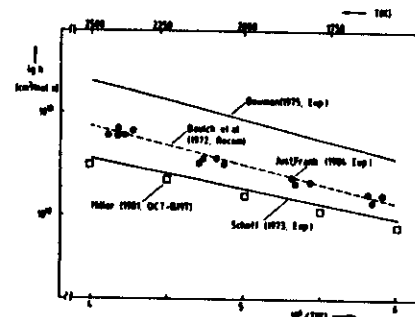


FIG. 4. Measured and calculated rate coefficients for reaction (1).

sociation of the HO_2 in reaction (-1a).¹⁵ Calculations by Dunning et al.¹⁷ reduce this barrier to less than 1.7 kJ/mol. Also, for reaction (-1) the Melius-Blint surface apparently overestimates the long range O—OH attraction,¹⁸ whereas the Quack-Troe interpolation scheme¹⁹ leads to better agreement with the experimental values at low temperatures.²⁰

In summary, it is encouraging to see that recent microscopic and macroscopic experimental data start to give a more converging picture on this reaction which is central to all combustion modelling calculations. However, more work should be done on the potential energy surface used for this system. Further experiments should be directed to additional thermal rate data measurements in the high temperature range, and measurements of absolute reaction cross sections at different collision energies.

In reaction system (2), four atoms with a relatively large number of electrons are involved, making theoretical calculations more difficult. The three lowest electronic states of the HOCO radical have been studied by configuration interaction calculations.²¹ More recent calculations by Dunning and Harding²² show that the reaction proceeds through an exoergic addition to OH to CO forming the transomer of HOCO (see Fig. 5). Interconversion of the trans- and cis-isomer of HOCO appears to be a very easy process involving only a low barrier. Product formation is predicted to take place from the cis-isomer of HOCO exclusively. While the saddle point for addition of OH to CO is very 'early' and broad, the saddle point for elimination of H from HOCO is centrally located and very narrow. The narrowness of the second barrier can lead to an important contribution to the rate coefficient from quantum mechanical tunneling. Using a simple Wigner approximation, the calculation shows that the tunneling contribution to the room temperature

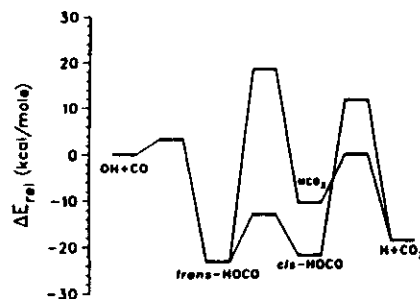


FIG. 5. Schematic diagram of the calculated potential energy surface for the reaction (2) (Dunning and Harding^{22,23}).

rate coefficient of reaction (-2) is of more than 90%.²³ However, more sophisticated tunneling calculations and a variational treatment of transition state theory should be carried out. Energies for two alternative reaction pathways were also calculated: one indirect route by (1,2)-hydrogen migration from HOCO with a barrier of 25 kJ/mol above the HCO₂ route discussed first, and a direct insertion of the CO into the OH bond for which a very large barrier of 126 kJ/mol is predicted. Presently, no dynamic calculations are available which can be compared with experiments using hot hydrogen atoms^{24,25,26} and hot OH radicals²⁶ that show substantial rate enhancement with increasing translational energy. Several authors²⁷ have applied transition-state theory to explain the upward curvature for the rate data for reaction (2) in the Arrhenius diagram. The curvature can not be explained by vibrational excitation of the reactants. A rate enhancement of less than a factor of two was measured after vibrational excitation of OH,²⁸ while vibrational excitation of CO even results in a decrease of the rate coefficient.²⁹ Clearly, more experimental and theoretical studies are necessary to understand this key reaction of all hydrocarbon oxidations.

In contrast, good agreement is obtained for experimental and theoretical results for reaction (-3) with high translational energy of the reactants^{30,31} using an ab initio potential energy surface.³² This surface gives also fairly accurate thermal rate coefficients for reaction (3).³³

The classical source of information about the dependence of reaction cross sections on relative translational energy of the reactants are molecular beam scattering investigations.^{34,35} Early investigations of reactions relevant to combustion processes have used effusive O-atom beams with initial translation energy around 3 kJ/mol from a low pressure discharge.³⁶ Energies of 30 kJ/mol were

obtained with a high temperature (2500 K) furnace as source of O-atoms.³⁷ In more recent experiments using a high pressure microwave discharge to provide a supersonic O-atom beam seeded in helium, initial translational energies of 40 kJ/mol could be obtained.^{38,39} In the reactions of O-atoms with halogen molecules, the measured angular and product translational energy distributions show the existence of a long-lived collision complex.^{38,39} A seeded supersonic O-atom nozzle beam source was used for reactive scattering experiments with benzene⁴⁰ and toluene.⁴¹ By combining OH radical detection with laser-induced fluorescence and molecular beam scattering experiments, excitation functions for the abstraction of primary, secondary, and tertiary hydrogen atoms from saturated hydrocarbons,⁴² substituted olefins, alkynes, amines, and CH₃CHO⁴³ could be measured directly.

The Effect of Vibrational Excitation

The exchange reaction between the hydrogen atom and the hydrogen molecule provides the simplest case where, for neutral species, the effect of vibrational excitation on the kinetic process of bond breaking under the influence of new bond formation can be studied experimentally and theoretically. As shown in Fig. 6, single vibrational quantum excitation of the H₂-molecule exceeds the Arrhenius activation energy (E_a), the threshold energy (E_0) as well as the potential energy barrier height (E_c) of the reaction $D + H_2$. More than half a century ago, London⁴⁴ was the first who pointed out that the potential energy of the H₃ system can be expressed in terms of three coulombic interaction integrals and three exchange integrals. This simple valence bond calculation leads to a potential energy barrier $E_c = 36.9$ kJ/mol, not far from the result obtained with modern high speed electronic computing devices.⁴⁷ However, a more precise treatment of the London method, including contribu-

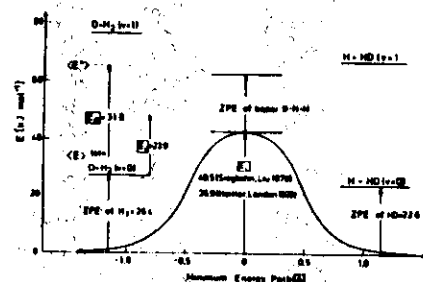


FIG. 6. Characteristic energies for the $D + H_2(v)$ reaction.

tions resulting from requisite overlap and three center terms, destroys the good accidental agreement with modern results. Some 150 carefully selected ab initio points were calculated by Siegbahn and Liu⁴⁷ and fitted by Truhlar and Horowitz⁴⁸ to an analytical function which represents the potential energy hypersurface mathematically in a smooth and easily handable way.

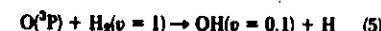
Experiments on the effect of vibrational excitation on the rate of the hydrogen atom exchange reaction were hampered by the difficulties in preparing and measuring known concentrations of vibrationally excited hydrogen molecules. The methods used include thermal generation of $H_2(v=1)$,⁴⁹ energy transfer from laser excited $HF(v=1)$,⁵⁰ and microwave discharge generation of $H_2(v=1)$.^{51,52} Fig. 7 shows results of direct measurements and calculations of the rate of the reaction



A distinct temperature dependence is observed in the experiments using CARS spectroscopy for the detection of H₂-molecules in different vibrational states⁵² which compares well with theoretical calculations performed recently using different methods for treating the dynamics of the chemical reaction.⁵³⁻⁵⁸ In calculations using quantized periodic orbits, a barrier of 18.3 kJ/mol was found in the entrance channel of the $H_2(v=1)$ adiabatic surface far from the saddle point.^{53,54} Similar barriers have been found in recent exact quantum calculations^{55,57,58} and quasiclassical trajectory studies.⁵⁶ There is also good agreement of theory and experiment in the case of $D + H_2(v=0)$ and $H + D_2(v=0)$ reactions with high translational energy of the reactants.⁵⁹⁻⁶² This indicates that the surface⁶³ is correct even at high energies where only a few ab-initio points were calculated. On the other

hand, there are still significant discrepancies between theory and experiments, as well as among the different theoretical treatments for the absolute values of the $D + H_2(v=1)$ rate coefficients. The disagreement between theory and experiment for this reaction which should be the best-understood of all chemical processes surely provides a continuing theoretical and experimental challenge.

Surprisingly good agreement between experiment and theory is obtained for the effect of vibrational excitation on the reaction⁶³



The reported rate for $H_2(v=1)$ is 2.6×10^3 times higher than that measured for thermal H_2 at room temperature. This large vibrational rate enhancement leads to the suggestion that differences of the reported rate coefficient values for thermal H_2 at temperatures below 400 K might be explained by the presence of vibrationally excited H_2 in these studies.⁶³ Theoretical calculations on reaction (5) are consistent with the experimental findings. They not only predict the observed large vibrational rate enhancement but also the branching ratio in the product $OH(v=1)/OH(v=0)$.⁶⁴

For reaction (3), rate coefficients have been measured for both $OH(v=1)$ and $H_2(v=1)$. While OH excitation leads to negligible rate enhancement,⁶⁵ vibrational excitation of H_2 accelerates the rate of reaction (3) by more than two orders of magnitude.⁶⁶ The experimental result can be understood by considering the OH bond in agreement with ab-initio calculations of the transition state configuration^{67,68} as a "spectator bond" which remains essentially unchanged during the course of the reaction. Although only a few experimental data on the temperature dependence of the $OH + H_2(v=1)$ reaction are available,⁶⁹ it can be concluded that at elevated temperatures a substantial part of the reactive flux in the thermal reaction occurs via vibrationally excited states of H_2 . Similar results have been obtained from measurements of the temperature dependence of the rate of the reaction $Br + HCl(v=2)$ ⁷⁰ and $^{37}Cl + H^{35}Cl(v=1)$,^{70,71} using isotopically selective vibrational excitation of HCl and mass spectrometric detection of the reaction products. However, the effective use of vibrational energy to overcome the potential energy barrier E_c is very restricted in general. Unless the vibrational excitation leads to a substantial increase in the preexponential factor combined with the reduction of the barrier height, the rate increase by vibrational energy is usually cancelled in thermal reactions by the Boltzmann factor. In addition, very efficient vibrational energy transfer may occur in potentially reactive collisions. A theoretical model to explain the effective energy transfer in collisions involving P-state atoms as a result of electronically

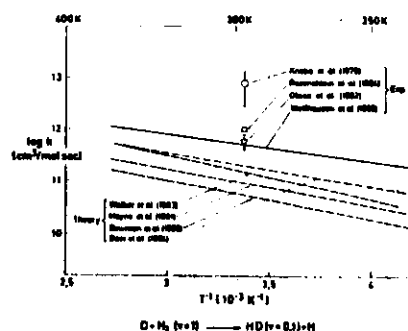
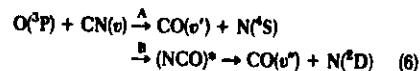


FIG. 7. Comparison of experimental and calculated rate constants for reaction (4) (References see text).

non-adiabatic curve crossing was given by Nikitin and Umanski.⁷² As shown in Fig. 8, several potential surfaces exist for the interaction of $O(^3P)$ atoms with $HCl(v)$. At certain distances, a nonadiabatic coupling between the different vibronic states is possible. Experimental results on the reverse reaction⁷³ $Cl + OH(v)$ and the observed formation of $OH(v=1)$ from $O(^3P) + HCl(v=2)$ ⁷⁴ indicate that the chemical reaction is predominantly vibronic on a triplet surface and does not proceed through a long-lived $HOCl$ -complex.

An interesting example in which complex and direct pathways can be observed simultaneously is the radical reaction



Channel A connects the reactants directly with electronic ground state nitrogen atoms and CO molecules, while channel B correlates with the electronic ground state of the NCO radical as intermediate, and with electronically excited nitrogen atoms and electronic ground state CO molecules as products. The deep attractive "well" of the NCO ground state allows an effective energy exchange for several vibrational periods in the collision complex. The reaction energy, therefore, is distributed along path B in a statistical way among the reaction products.⁷⁵ Along the direct path A, vibrational energy in the CN radical is mainly transformed into vibrational excitation of the CO product molecule. The experimental results⁷⁶ are in good agreement with trajectory calculations.⁷⁷ Among other details, the trajectory calculations also give a picture of how the vibrational excitation of $CN(v)$ influences the rate of reaction (6) on the two different pathways. As shown in Fig. 9, along the complex path the reaction cross section decreases with increasing vibrational exci-

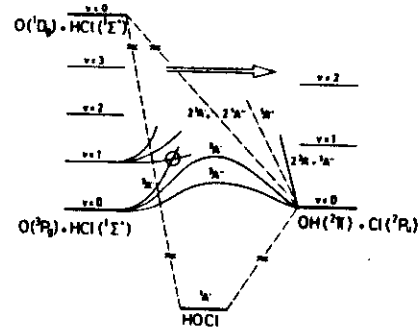
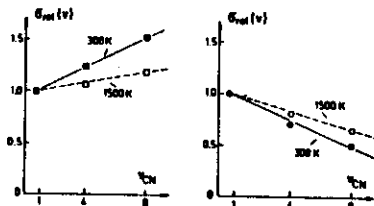
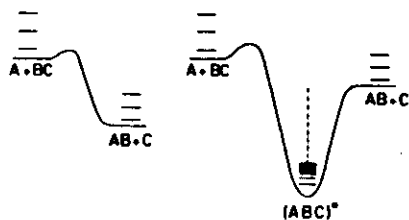


FIG. 8. Reaction and vibrational deactivation of $HCl(v)$ in collisions with $O(^3P)$.

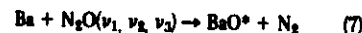


$O(^3P) + CN(v) \rightarrow CO(v') + N(^4S)$ $O(^3P) + CN(v) \rightarrow (NCO)^* \rightarrow CO(v'') + N(^4D)$

FIG. 9. Dependence of reactive cross section on the vibrational excitation of CN radicals in the direct and complex pathway of reaction (6).

tation of CN. This can be understood from the standpoint of the unimolecular decomposition of the intermediate NCO complex, which gives an increasing amount of redissociation into reactants with increasing total energy. As mentioned earlier,²⁹ this kind of behaviour has been observed experimentally for reaction (2). For the direct path A, the opposite trend is observed. The increase in the reactive cross section with vibrational excitation can be rationalized by an "induced attraction":⁷⁸ the barrier due to the repulsion between an attacking atom A and the molecule BC in the vibrational ground state will decrease for $BC(v)$ in high vibrational levels, since in the limit of dissociation of BC an attraction exists between the free atoms A and B.

With investigations of reactions between atoms and vibrationally excited triatomic molecules, one encounters a fascinating aspect of elementary reaction kinetics: the question of mode-specific energy consumption. Molecular beam studies of the reaction



suggest that the v_2 -bending mode in N_2O acts as a promoting mode and is more effective than an equivalent amount of translational energy.⁷⁹ Trajectory studies using a colinear model of the $O + CS_2 \rightarrow CO + CS$ reaction⁸⁰ indicate that the asymmetric stretch vibration v_3 will not be the promoting mode, even though v_3 appears to displace the

The Effect of Collisions

As illustrated in Fig. 11, even the oxidation of a C_1 -hydrocarbon involves a large number of elementary reactions. In lean and stoichiometric flames the CH_3 radical formed by reactions of H, O, and OH with CH_4 react predominantly with O atoms to give formaldehyde from which the HCO radical is formed which can decompose to CO and H atoms. This simple scheme is complicated by the recombination of CH_3 radicals. In rich flames, recombination and addition of the CH_3 radical to unsaturated compounds can form higher hydrocarbons which are then successively reduced and oxidized. Looking at this scheme, it is immediately clear that in addition to the energy requirements in these elementary steps, the effect of collisions must play an equally important role. There are many competing recombination and dissociation reactions which show a complicated pressure and temperature dependence.

Collisional energy transfer in vibrationally highly excited polyatomic molecules has been studied extensively. Instead, the lower frequency mode v_1 (symmetric stretch) couples more efficiently into the motion along the reaction coordinate. In a more recent investigation, the reaction (3) could be studied by the quasi-classical trajectory method³¹ on the previously already mentioned potential energy surface.³² As shown in Fig. 10, the reaction rate coefficients are enhanced by exciting any of the vibrational modes of the H_2O molecule. Most of that enhancement is due to a reduction in the threshold energy. The efficiency of threshold reduction varies significantly from mode to mode. The bending mode is the most efficient mode and the asymmetric stretch mode the least. However, there are some ambiguities in the potential energy surface, as well as more general ones in the application of classical mechanics to polyatomic systems, due to the inability of classical mechanics to constrain at least the zero point energy in each mode during the reaction. No experimental studies on the effect of vibrational excitation of H_2O in reaction (-3) are available. However, as reported at this symposium,¹⁵³ highly vibrationally excited H_2O^* molecules are formed in the $NH_2 + NO$ reaction which could be used for such investigations. Further studies on reactions of vibrationally excited molecules can be found in a recent review.⁸²

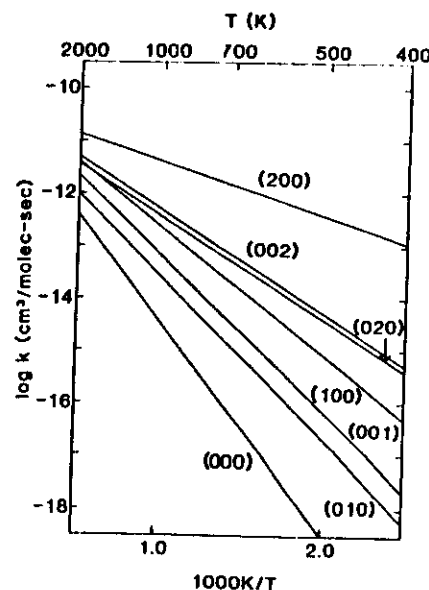


FIG. 10. Calculated rate coefficients of reaction (-3) for vibrationally excited H_2O molecules in different normal mode states (Schatz et al.⁴¹).

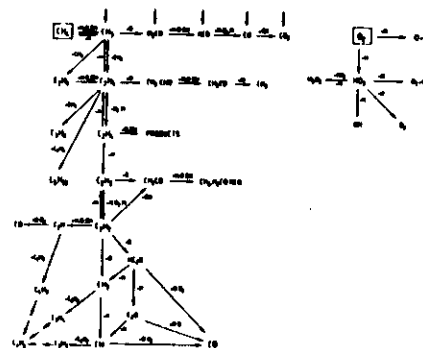
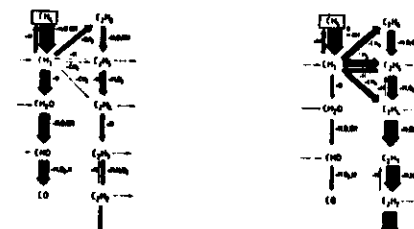


FIG. 11a. Elementary steps in the oxidation of methane.



STOICHIOMETRIC

RICH

FIG. 11b. Molar chemical fluxes in atmospheric CH_4 -air flames (Warnatz²).

2. WERNATZ, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87, 1008 (1983).
3. KLEINERMANN, K. AND WOLFRUM, J.: *J. Chem. Phys.* 80, 1446 (1984).
4. KLEINERMANN, K. AND WOLFRUM, J.: *Appl. Phys. B* 34, 5 (1984).
5. KLEINERMANN, K. AND WOLFRUM, J.: *Chem. Phys. Lett.* 104, 157 (1984).
6. KLEINERMANN, K. AND LINNEBACH, E.: *Appl. Phys. B* (to be published, 1985).
7. KLEINERMANN, K. AND SCHINKE, R.: *J. Chem. Phys.* 80, 1440 (1984).
8. MELIUS, C. F. AND BLINT, R. J.: *Chem. Phys. Letters* 64, 183 (1979).
9. PECHUKAS, P., LIGHT, J. C. AND RANKIN, C.: *J. Chem. Phys.* 44, 794 (1966).
10. MILLER, J. A.: *J. Chem. Phys.* 74, 5120 (1981).
11. SCHMITT, G. L.: *Combust. Flame* 21, 357 (1973).
12. CHANG, C.-C. AND SKINNER, G. B.: Twelfth (International) Symposium on Shock Tubes and Waves, 629 (1980).
13. JUST, TH. AND FRANK, P.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1985).
14. BAULCH, D. L., DRYSDALE, D. D. AND HORNE, D. G.: Fourteenth Symposium (International) on Combustion, p. 107, The Combustion Institute (1973).
15. BOWMAN, C. T.: Fifteenth Symposium (International) on Combustion, p. 869, The Combustion Institute (1975).
16. COBOS, C., HIPPLER, H. AND TROE, J.: *J. Chem. Phys.* (in press, 1985).
17. MILLER, J. A. AND BROWN, N. J.: *J. Phys. Chem.* 86, 772 (1982).
18. BROWN, N. J. AND MILLER, J. A.: *J. Chem. Phys.* 80 (1984).
19. DUNNING, JR., T. H., WALCH, S. P. AND GOODGAME, M. M.: *J. Chem. Phys.* 74, 3482 (1981).
20. RAI, S. N. AND TRUHLAR, D. G.: *J. Chem. Phys.* 70, 6046 (1983).
21. QUACK, M. AND TROE, J.: *Chem. Soc. Spec. Period. Report Gas Kinet. Energy Transfer* 2, 175 (1977).
22. COHEN, N. AND WESTBERG, K. R.: Chemical Kinetic Data Sheets for High Temperature Chemical Reactions, Aerospace Report No. ATR 82(7888)-3, El Segundo (1982).
23. PEYERIMHOFF, S. P., SKELL, P. S., MAY, D. D. AND BUENKER, R. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4515 (1982).
24. DUNNING JR., T. H. AND HARDING, L. B.: "Ab Initio Determination of Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions" in *Theory of Chemical Reaction Dynamics* (M. Baer, Ed.), CRC Press (1984).
25. WAGNER, A. F. AND HARDING, L. B.: Annual Report Theoretical Chemistry Group, p. 8, Argonne National Laboratory (1983).
26. OLDERSHAW, G. A. AND PORTER, D. A.: *Nature* 223, 490 (1969).
27. QUICK, C. R. AND TEE, J. J.: *Chem. Phys. Letters* (1984).
28. JACOBS, A. AND WOLFRUM, J.: (to be published, 1984).
29. DRYER, F. L., NAEGELI, D. AND GLASSMAN, I.: *Combust. Flame* 17, 270 (1971).
30. MOZURKOWITZ, M., LAMB, J. L. AND BENSON, S. W.: *J. Phys. Chem.* (to be published, 1984).
31. SPENCER, J. E., ENDO, H. AND GLASS, G. P.: Sixteenth Symposium (International) on Combustion, p. 829, The Combustion Institute (1977).
32. DREIER, T. AND WOLFRUM, J.: Eighteenth Symposium (International) on Combustion, p. 801, The Combustion Institute (1981).
33. ELGERSMA, H. AND SCHIATZ, G. C.: Intern. J. Quantum Chem. Symp. 15, 311 (1981).
34. SCHIATZ, G. C., COLTON, M. C. AND GRANT, J. L.: *J. Phys. Chem.* (to be published, 1984).
35. WALCH, S. P., DUNNING JR., T. H.: *J. Chem. Phys.* 72, 1303 (1980).
36. SCHIATZ, G. C., WALCH, S. P.: *J. Chem. Phys.* 72, 776 (1980).
37. SCHIATZ, G. C., ELGERSMA, H.: *Chem. Phys. Letters* 73, 21 (1980).
38. TRUHLAR, D. G., ISAACSON, A. D.: *J. Chem. Phys.* 77, 3516 (1982).
39. TOENNIES, J. P.: in "Physical Chemistry—An Advanced Treatise" (W. Jost, Ed.), Vol. VIa, Chap. 5, Academic Press, New York (1975).
40. BEARSTEIN, R. B.: *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques*, Clarendon Press, Oxford (1982).
41. PARRISH, D. D. AND HERSCHBACH, D. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6133 (1973).
42. CLOUGH, P. N., O'NEILL, G. M. AND GEDDY, J.: *J. Chem. Phys.* 69, 3128 (1978).
43. BRIWETT, R. J., HOBSON, J. H., DAVIDSON, F. E. AND GRICE, R.: *Molec. Phys.* 43, 113 (1981).
44. FERRIE, D. P., SMITH, D. J., DURKIN, A. AND GRICE, R.: *Molec. Phys.* 46, 41 (1982).
45. DURKIN, A., SMITH, D. J. AND GRICE, R.: *Molec. Phys.* 46, 55, 1251, 1261 (1982); 48, 1137 (1983).
46. SIBENER, S. J., BUSS, R. J., CASAVECCHIA, P., HIRAKA, T. AND LEE, Y. T.: *J. Chem. Phys.* 72, 4341 (1980).
47. GUOZUONG HE, BUSS, R. J., BASEMAN, R. J., TSE, R. AND LEE, Y. T.: *J. Phys. Chem.* 86, 3547 (1982).
48. GORRY, P. A., NOWIKOW, C. V. AND GRICE, R.: *Molec. Phys.* 38, 1485 (1979).
49. BUSS, R. J., SIBENER, S. J. AND LEE, Y. T.: *J. Phys. Chem.* 87, 4840 (1983).
50. BASEMAN, R. J., BUSS, R. J., CASAVECCHIA, P. AND LEE, Y. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4108 (1984).

51. ANDRESEN, P. AND LUNTZ, A. C.: *J. Chem. Phys.* 72, 5842, 5851 (1980).
52. KLEINERMANN, K. AND LUNTZ, A. C.: *J. Chem. Phys.* 77, 3533, 3537, 3774 (1982).
53. LONDON, F. C.: *Probleme der Modernen Physik*, p. 104, Hirzel, Leipzig (1928).
54. SIEGBAHN, P. AND LIU, B.: *J. Chem. Phys.* 68, 2457 (1978).
55. LIU, B.: *J. Chem. Phys.* 80, 581 (1984).
56. TRUHLAR, D. G. AND HOROWITZ, C. J.: *J. Chem. Phys.* 68, 2460 (1978).
57. GORDON, E. B., IWANOV, B. I., PERMINOV, A. P., BALALAEV, V. G., PONOMAREV, A. N. AND FRATOV, V. V.: *Chem. Phys. Letters* 58, 425 (1978).
58. ROZENSHTEIN, V. B., GERSHENZON, YU. M., IVANOV, A. V., KUCHERAVII, S. I.: *Chem. Phys. Letters* 105, 423 (1984).
59. KNEBA, M., WELLHAUSEN, U. AND WOLFRUM, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 940 (1979).
60. GLASS, G. P. AND CHATURVEDI, B. N.: *J. Chem. Phys.* 77, 3478 (1982).
61. WELLHAUSEN, U.: Dissertation Universität Göttingen (1984).
62. WELLHAUSEN, U. AND WOLFRUM, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1985).
63. POLLAK, E.: *Chem. Phys. Letters* 80, 45 (1981).
64. POLLAK, E. AND WYATT, R. E.: *J. Chem. Phys.* 78, 4464 (1983).
65. WALKER, R. B. AND HAYES, E. F.: *J. Phys. Chem.* 87, 1255 (1983).
66. MAYNE, H. R. AND TOENNIES, J. P.: *J. Chem. Phys.* 75, 1794 (1981).
67. BOWMAN, J. M., LEE, U. T. AND WALKER, R. B.: *J. Chem. Phys.* 79, 3742 (1983).
68. ABU SALBI, N., KOURI, D. J., SHIMA, Y. AND BAER, M.: *Chem. Phys. Letters* 105, 472 (1984).
69. GERRITY, D. P. AND VALENTINI, J. J.: *J. Chem. Phys.* 81, 1298 (1984).
70. RETTNER, C. T., MARINERO, E. E. AND ZARE, R. N.: *J. Chem. Phys.* 80, 4142 (1984).
71. GÖTTING, R., MAYNE, H. R. AND TOENNIES, J. P.: *J. Chem. Phys.* 80, 2230 (1984).
72. BLAIS, N. C. AND TRUHLAR, D. G.: *Chem. Phys. Letters* 102, 120 (1983).
73. LIGHT, G. C. AND MATSUMOTO, J. H.: *Chem. Phys. Letters* 58, 578 (1978).
74. LIGHT, G. C. AND MATSUMOTO, J. H.: *Int. J. Chem. Kinet.* 12, 451 (1980).
75. SCHINKE, R. AND LESTER, W. A.: *J. Chem. Phys.* 70, 4893 (1979).
76. ZELLNER, R. AND STEINERT, W.: *Chem. Phys. Letters* 81, 568 (1981).
77. SCHIATZ, G. C.: *J. Chem. Phys.* 74, 1133 (1981).
78. ZELLNER, R.: *J. Phys. Chem.* 83, 18 (1979).
79. KNEBA, M., STENDER, R., WELLHAUSEN, U. AND WOLFRUM, J.: *J. Mol. Struct.* 59, 207 (1980).
80. KNEBA, M. AND WOLFRUM, J.: *J. Phys. Chem.* 83, 69 (1979).
81. KNEBA, M. AND WOLFRUM, J.: Seventeenth Symposium (International) on Combustion, p. 497, The Combustion Institute (1978).
82. NIKITIN, E. E. AND UMANSKI, S. Y.: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 53, 1 (1972).
83. BLACKWELL, B. A., POLANYI, J. C. AND SLOAN, J. J.: *Chem. Phys.* 44, 25 (1977).
84. BUTLER, J. E., HUDGENS, J. W., LIN, M. C. AND SMITH, G. K.: *Chem. Phys. Letters* 58, 216 (1978).
85. TROE, J.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29, 223 (1978).
86. QUACK, M.: *J. Phys. Chem.* 83, 150 (1979).
87. SCHMATKO, K. J. AND WOLFRUM, J.: Sixteenth Symposium (International) on Combustion, p. 819, The Combustion Institute (1977).
88. SCHMATKO, K. J. AND WOLFRUM, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79, 69 (1975); 83, 419 (1978).
89. DING, A. M. G., KIRSCH, L. J., PERRY, D. S., POLANYI, J. C. AND SCHREIBER, J. L.: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 252 (1973).
90. WHEN, D. J. AND MENZINGER, M.: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67, 97 (1979).
91. SCHIATZ, G. C.: *J. Chem. Phys.* 71, 542 (1979); ELGERSMA, H. AND SCHIATZ, G. C.: *Chem. Phys.* 54, 201 (1981).
92. BROWN, N. J.: (personal communication).
93. WOLFRUM, J.: "Reactions of Vibrationally Excited Molecules" in: *Reaction of Small Transient Species, Kinetics and Energetics*. A. Fontijn and M.A.A. Clyne (Eds.), chap. 3, Academic Press, London (1983).
94. TARDY, D. C. AND RABINOVITCH, B. S.: *Chem. Rev.* 77, 369 (1977).
95. QUACK, M. AND TROE, J.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 1, 97 (1981).
96. TROE, J.: *J. Chem. Phys.* 77, 3485 (1982).
97. HIPPLER, H., TROE, J. AND WENDELKEN, H. J.: *J. Chem. Phys.* 78, 6709, 6718 (1983).
98. HEYMANN, H., HIPPLER, H. AND TROE, J.: *J. Chem. Phys.* 80 (1984).
99. SMITH, G. P. AND BARKER, J. R.: *Chem. Phys. Letters* 78, 253 (1981).
100. RUSSI, M. J. AND BARKER, J. R.: *Chem. Phys. Letters* 85, 21 (1982).
101. KLEIN, I. E., RABINOVITCH, B. S. AND JUNG, K. H.: *J. Chem. Phys.* 67, 3833 (1977).
102. KRONCAUZ, V. V. AND RABINOVITCH, B. S.: *J. Chem. Phys.* 78, 3872 (1983).
103. KRONCAUZ, V. V., RABINOVITCH, B. S. AND LIN, KAITTY-WEISS, E.: *J. Chem. Phys.* 78, 5643 (1983).
104. ASTHOLZ, D. C., TROE, J. AND WIETERS, W.: *J. Chem. Phys.* 70, 5107 (1979).
105. TROE, J. AND WIETERS, W.: *J. Chem. Phys.* 71, 3831 (1979).

95. HIPPLER, H., LUTHER, K., TROE, J. AND WENDELKEN, H. J.: *J. Chem. Phys.* 79, 239 (1983).
96. CRETANOVIC, R. J.: *Prog. React. Kinet.* 2, 39 (1964).
97. KANOPSKY, J. R. AND GUTMAN, D.: *Chem. Phys. Letters* 15, 236 (1972).
98. PRUSS, F. J., SLAGLE, I. R. AND GUTMAN, D.: *J. Phys. Chem.* 78, 663 (1974).
99. BLUMENBERG, B., HOYERMANN, K. AND SIEVERT, R.: Sixteenth Symposium (International) on Combustion, p. 841, The Combustion Institute (1977).
100. BUSS, R. J., BASEMAN, R. J., GUOZHONG HE, LEE, Y. T.: *J. Photochem.* 17, 389 (1981).
101. CLEMO, A. R., DUNCAN, G. L. AND GRICE, R.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 78, 1231 (1982).
102. KLEINERMANN, K. AND LUNTZ, A. C.: *J. Phys. Chem.* 85, 1966 (1981).
103. INONE, G. AND AKIMOTO, H.: *J. Chem. Phys.* 74, 424 (1981).
104. HUNZIKER, H. E., KNEPPE, H. AND WENDT, H. R.: *J. Photochem.* 17, 377 (1981).
105. TEMPS, F. AND WAGNER, H. GG.: *MPI für Strömungsforschung, Bericht* 18/1982.
106. SRIDHARAN, U. C. AND KAUFMAN, F.: *Chem. Phys. Letters* 102, 45 (1983).
107. DUPUIS, M., WENDOLOSKI, J. J., TAKADA, J. AND LESTER JR., W. A.: *J. Chem. Phys.* 76, 481, 488 (1982).
108. BENSON, S. W. AND HAUGEN, G. R.: *J. Phys. Chem.* 71, 4404 (1967).
109. JUST, TH., ROTH, P. AND DAMM, R.: Sixteenth Symposium (International) on Combustion, p. 961, The Combustion Institute (1977).
110. LEE, J. H., MICHAEL, J. V., PAYNE, W. A. AND STEF, L. J.: *J. Chem. Phys.* 68, 1817 (1978).
111. GROCE, A. AND TROE, J.: First Specialist Meeting (International) of the Combustion Institute, Vol. 2, p. 321, Soc. Francaise du Combustion Institute (1981).
112. HOYERMANN, K. AND WAGNER, H. GG.: *Oxidation Communications* 2, 259 (1982).
113. KLEIN, TH., BARNES, I., BECKER, U. H., FINK, E. H. AND ZABEL, F.: *J. Phys. Chem.* (to be published, 1985).
114. BARTELS, M., HOYERMANN, K. AND SIEVERT, R.: Nineteenth Symposium (International) on Combustion, p. 61, The Combustion Institute (1982).
115. CHAPMAN, S. AND COWLING, T. G.: "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases," Cambridge University Press (1970).
116. KLEIN, M. AND SMITH, F. J.: *J. Research of the NBS* 72a, 359 (1968).
117. MAITLAND, G. C., RIGBY, M., SMITH, E. B. AND WAKEHAM, W. A.: "Intermolecular Forces," Clarendon Press, Oxford (1981).
118. MASON, E. A. AND MONCHICK, L.: *J. Chem. Phys.* 36, 1622 (1962).
119. REED, T. M. AND GUBBINS, K. E.: "Applied Statistical Mechanics," McGraw-Hill, New York (1973).
120. MONCHICK, L., PEREIRA, A. N. G. AND MASOP, E. A.: *J. Chem. Phys.* 42, 3241 (1965).
121. MAITLAND, G. C., MUSTAFA, M. AND WAKEHAM, W.: *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 1, 7, 163 (1983).
122. HIRSCHFELDER, J. O., CURTIS, C. F. AND BIRD, R. B.: "Molecular Theory of Gases and Liquids," John Wiley, New York (1954).
123. MASON, E. A. AND SAXENA, S. C.: *Phys. Fluids* 1, 361 (1958).
124. HEINTZ, A.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (to be published, 1985).
125. FAUBEL, M.: *Adv. in Atomic and Molecular Physics*, 19, 345 (1983).
126. PACK, R. T., VALENTINI, J. J. AND CROSS, J. B.: *J. Chem. Phys.* 77, 5486 (1982).
127. WESTBROOK, F. L., *Dryer: Comb. Flame* 37, 171 (1980).
128. PETERS, N. AND WARNATZ, J. (Eds.): *Numerical Methods in Laminar Flame Propagation*, Vieweg, Wiesbaden (1982).
129. DIXON-LEWIS, G.: *Proc. Roy. Soc. A* 307, 11, (1968).
130. WARNATZ, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 193 (1978).
131. ORAN, E. AND BORIS, J. P.: *Progr. Energy Combust. Sci.* 7, 1-72 (1981).
132. HEIMERL, J. M. AND COFFEE, T. P.: in: N. Peters, J. Warnatz (Eds.), *Numerical Methods in Laminar Flame Propagation*, Vieweg, Wiesbaden (1982).
133. LEE, J. H. AND KNYSTANTAS, R.: *AIAA J.* 7, 312 (1969).
134. WEINBERG, F. J. AND WILSON, J. R.: *Proc. Roy. Soc. Land. A* 321, 41 (1971).
135. BAUER, S. H., BAR-ZIV, E. AND HABERMAN, J. A.: *IEEE J. QE* 14, 237 (1978).
136. AVOURIS, P.: *J. Phys. Chem.* 84, 1797 (1980).
137. SCHMIEDER, R. W.: *J. Appl. Phys.* 52, 300X (1981).
138. HILL, R. A. AND LAGUNA, G. A.: *Opt. Commun.* 32, 435 (1980).
139. HILL, R. A.: *Appl. Optics* 20, 2239 (1981).
140. AVOURIS, P., BETHUME, D. S., LANKARD, J. R., ORS, J. A. AND SONOKIN, P. P.: *J. Chem. Phys.* 74, 2304 (1981).
141. TROTT, W. M.: *J. Appl. Phys.* 54, 118 (1983).
142. LUCAS, D., PETERSON, R., BROWN, N. J. AND OPPENHEIM, A. K.: Lawrence Berkeley Laboratory Report 17-222 (1984).
143. WARNATZ, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 193 (1978).
144. MCCAA, D. J. AND SHAW, J. H.: *J. Mol. Spectrosc.* 25, 374 (1968).
145. QUACK, M. AND SUTCLIFFE, E.: *Chem. Phys. Lett.* 99, 167 (1983).

146. ASTIKHLZ, D. C., CMKE, A. E. AND TROE, J.: *J. Phys. Chem.* 86, 696 (1982).
147. WARNATZ, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 193 (1978).
148. KEE, H. J., MILLER, J. A. AND WARNATZ, J.: Eastern States Section Combustion Meeting, Providence, Rhode Island (to be published, 1984).
149. PETZOLD, L. R.: *Proc./MACS World Conference, Montreal und: Sandia National Laboratories, Rept. SAND 82-8637.*
150. DEUPLHARD, P. AND ZUCK, J.: (to be published).
151. ADLER-GOLDEN, S. M., SCHWETZER, E. L. AND STEINFELD, J. I.: *J. Chem. Phys.* 76, 2201 (1982).
152. HANSON, R. K., KUNTZ, P. A. AND KRUGER, C. H.: *Appl. Optics* 16, 2045 (1977).
153. RAFFEL, B., WARNATZ, J. AND WOLFRUM, J.: *Appl. Phys. B* (to be published, 1985).
154. WARNATZ, J., WOLFF, H. AND WOLFRUM, J.: *Appl. Phys. B* (to be published, 1985).
155. DREIER, T. AND WOLFRUM, J.: Twentieth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute (1984).

ELEMENTARREAKTIONEN IN VERBRENNUNGSPROZESSEN

Der Mechanismus der Oxidation von einfachen Kohlenwasserstoffen wird beschrieben und zur Interpretation der Struktur von laminaren Vormisch- und Diffusionsflammenfronten benutzt*). Weiterhin werden einige Konsequenzen diskutiert, die sich aus der detaillierten Kenntnis dieses Verbrennungsmechanismus ergeben. Im einzelnen besprochen werden laminare Vormisch- und Diffusionsflammenfronten und ihr Verhalten in turbulenten Geschwindigkeitsfeldern, Rußbildung, NO-Bildung und thermisches DeNO_x, Löschvorgänge, Fremdzündung und Selbstzündung (Motorklopfen).

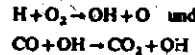
J. Warnatz, Heidelberg

Einführung

Der Erfolg (obwohl noch viele Probleme geblieben sind) der Modellierung von einfachen Verbrennungssystemen ist im letzten Jahrzehnt aufgrund des Zusammenwirkens mehrerer Vorbedingungen möglich geworden: 1) der Verfügbarkeit von Großrechnern zusammen mit der Entwicklung von Methoden zur Lösung von steifen Differentialgleichungssystemen [1; 2], 2) der Verfügbarkeit von zuverlässigen kinetischen Daten (aufgrund der Entwicklung von stark verbesserten experimentellen Methoden) über die in Verbrennungssystemen ablaufenden Elementarreaktionen aus den letzten fünfzehn Jahren (siehe z.B. [3; 4]), und 3) nicht zuletzt aufgrund der systemimmanenten Tatsache, daß der Gegenstand der Betrachtung (Kohlenwasserstoff-Verbrennung in laminaren Flammen) von nur wenigen Geschwindigkeitskoeffizienten der beteiligten Elementar-

schritte wirklich empfindlich abhängt (siehe weiter unten). Jede dieser drei Bedingungen ist dabei unverzichtbar.

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß die Ähnlichkeit von Kohlenwasserstoff-Flammen (ähnliche Flammgeschwindigkeit, ähnliche normalisierte Konzentrationsprofile von Reaktanden und Hauptprodukten [5] hauptsächlich vom Einfluß der Reaktionen



herrührt, die unspezifisch für den betrachteten Kohlenwasserstoff sind.

Trotzdem ist für realistische Rechnungen ein detaillierter Reaktionsmechanismus notwendig. Einige typische Probleme, die den Einfluß der vollen Chemie verlangen, sind z.B.:

- die Simulation der Bildung und des Verbrauchs von NO [6 bis 9],

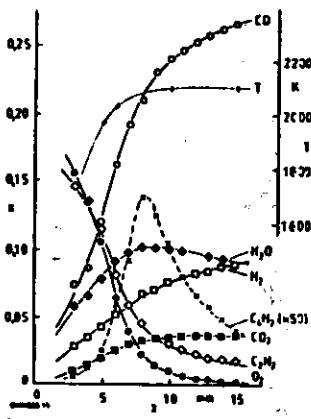
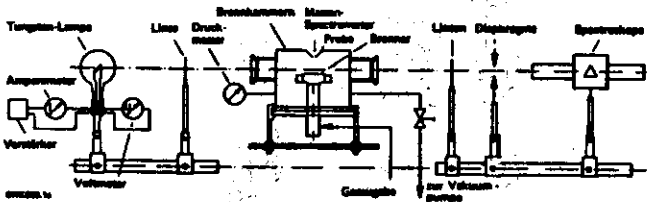


Bild 1: Beispiel: Experimentelle Profile:
a) Apparatur zur Messung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen in laminaren flachen Flammen. [10]
b) Beispiel experimenteller Profile in einer C₂H₂-O₂-Ar-Unterdruckflamme. [10]

- Ruß-Bildung und die Identifizierung seiner Vorläufer [10 bis 12],
- Motorklopfen
- zeitabhängige Rechnungen zur Simulation von Zündvorgängen und des Verlöschens von Flammenfronten an kalten Wänden [13],
- die Ausbreitung von Flammenfronten in vorgemischten Gasen.

Chemie der Verbrennung

Laminare Vormischflammen

Wenn man insbesondere an der detaillierten Kenntnis der Chemie in solch einem komplexen System wie einer Flamme interessiert ist, empfiehlt es sich, einfache Strömungsbedingungen und eine einfache Geometrie zu wählen. Daher soll hier zuerst das Verhalten einer laminaren flachen Flammenfront in einem vorgemischten Gas diskutiert werden, die eine eindimensionale Behandlung erlaubt. Berechnete Temperatur- und Konzentrationsprofile und Flam-

mengeschwindigkeiten können dann direkt mit experimentell bestimmten Profilen in einer flachen Flamme, Bild 1, bzw. mit experimentellen Flammgeschwindigkeiten verglichen werden. Die Temperatur in solch einem System ist dabei so hoch, daß die komplexen Phänomene der Niedertemperatur-Oxidation (siehe z.B. [14]) vernachlässigt werden können.

Für eine quantitative Interpretation der Messungen müssen die entsprechenden Erhaltungsgleichungen gelöst werden. Erhaltung der Enthalpie und der Masse der Spezies *i* führt zu den zeitabhängigen Gleichungen [15 bis 17]

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho v \frac{\partial T}{\partial z} + j_n \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\sum r_i h_i}{c_p} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} (A \cdot \lambda \frac{\partial T}{\partial z}) \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} = -\rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + r_i - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} (A j_i) \quad (2)$$

wobei die Diffusionsflüsse *j_i* und der mittlere Diffusionsfluß *j_n* gegeben sind durch

$$j_i = -D_{i,n} \rho \frac{\partial w_i}{\partial z} - D_{T,i} \frac{\partial \ln T}{\partial z} \\ j_n = \frac{\sum c_{p,i} j_i}{c_p} \quad (3)$$

Hierbei bedeuten *A* Flächenverhältnis, *c_p* spezifische Wärmekapazität, *D_{T,i}* Thermodiffusionskoeffizient, *h_i* spezifische Enthalpie, *r_i* Bildungsgeschwindigkeit durch chemische Reaktion, *t* Zeit, *T* Temperatur, *v* Strömungsgeschwindigkeit, *w* Massenbruch.

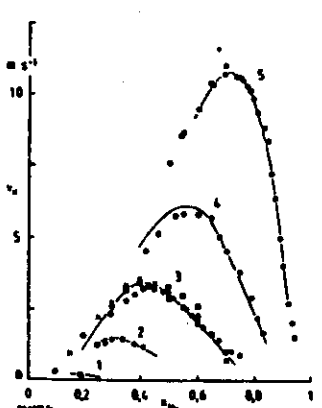


Bild 3: a) Im Knallgasystem (Punkte: Experimentelle Daten, [17; 25]; Kurven: Rechnungen)
a) Flammgeschwindigkeit *u_f* im H₂-O₂-N₂-System (*P* = 1 bar, *T* = 298 K) als Funktion der Anfangsmischung: 1: O₂(O₂ + N₂) = 0,057, 2: O₂(O₂ + N₂) = 0,125, 3: H₂-Luft, 4: O₂(O₂ + N₂) = 0,400, 5: H₂-O₂

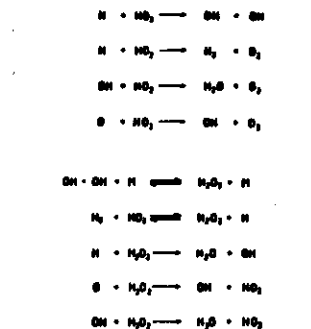
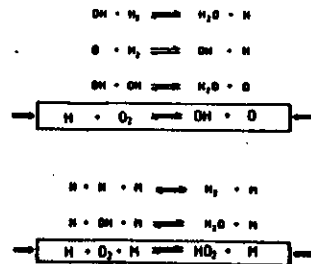


Bild 2: H₂-O₂-Mechanismus (siehe Text)

z kartesische Ortskoordinate, *λ* Wärmeleitfähigkeit der Mischung, *ρ* Dichte. Ein vereinfachtes Transportmodell

$$D_{i,n} = \frac{1 - w_i}{\sum_{j=1}^N x_j / D_{i,j}} \\ \lambda = 0,5 \left[\sum x_i \lambda_i + \left(\frac{x_j}{\lambda_j} \right)^{-1} \right] \quad (4)$$

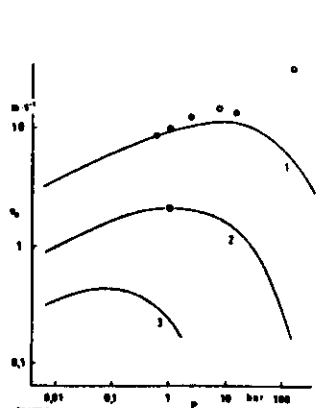
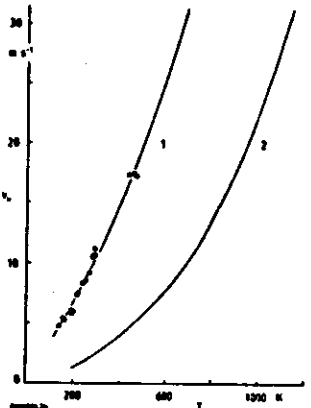
(hierbei sind *D_{ij}* binäre Diffusionskoeffizienten, *x_j* Molenbruch, *λ* Wärmeleitfähigkeit des Stoffes *j*) kann benutzt werden, da der Vergleich mit Multikomponenten-Transportmodellen relativ klein Abweichungen zeigt [16; 18 bis 20].

Wegen der Steifheit des Systems (1)-(2) von Differentialgleichungen wird zur Lösung eine implizite Methode endlicher Differenzen benutzt [15; 16; 20 bis 22].

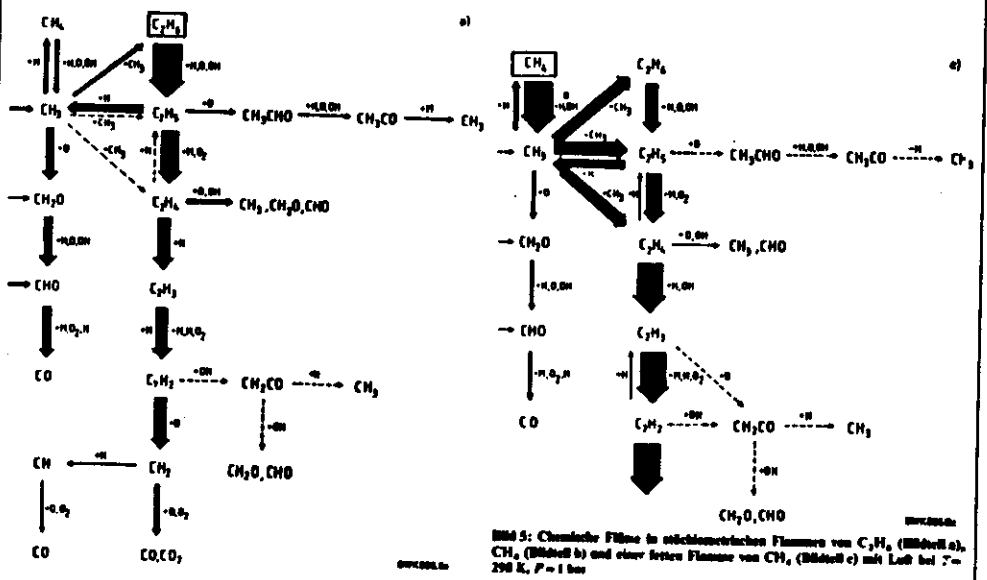
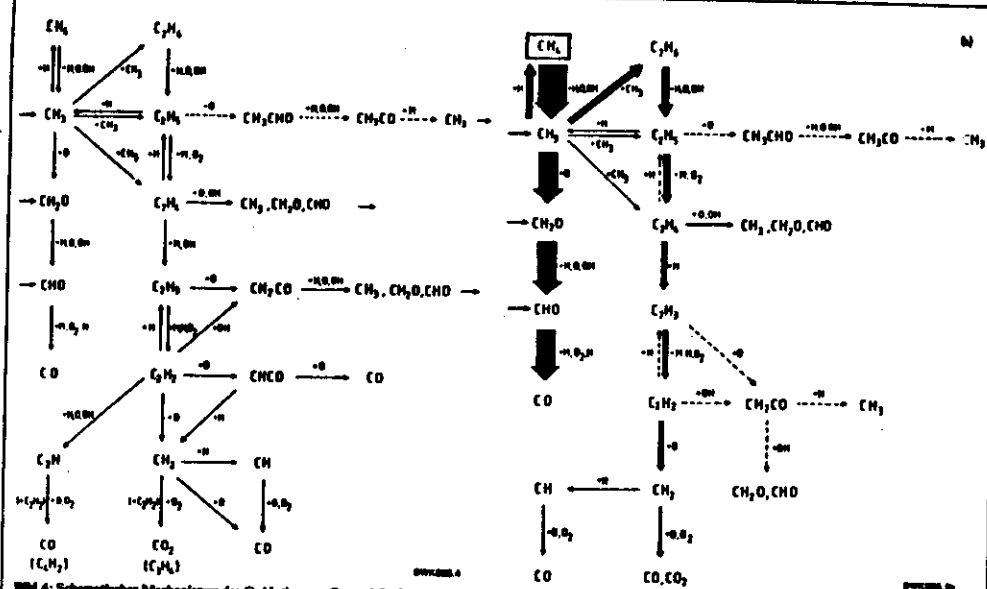
Mechanismus der Hochtemperaturverbrennung

Wie weiter unten gezeigt wird, spielt die Oxidation von H₂ und CO eine herausragende Rolle bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Einerseits enthält der Knallgas-Mechanismus die Kettenverzweigungsschritte zur Produktion von H, O und OH, die dann den Kohlenwasserstoff angreifen können. Bild 2. Andererseits ist CO das Primärprodukt der Kohlenwasserstoffoxidation, das dann in einer langsamen Folgereaktion zum CO₂ umgewandelt wird. Außerdem wird sich herausstellen, daß sich Kohlenwasserstoff-Flammen im Prinzip wie Knallgas-Flammen verhalten, die durch den Kohlenwasserstoff inhibiert (aber auch aufrechterhalten) werden.

Das ausführliche Schrifttum über die H₂-O₂-Reaktion soll hier nicht diskutiert werden, da ausführliche Zusammenfassungen vorliegen [23; 24]. Wesentlich, siehe Bild 2, ist die Konkurrenz der ausgeprägten Kettenverzweigung $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ und der Rekombinationsreaktion $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$, die Kettenabbruch verursachen kann. Die erste Reaktion hat eine hohe Aktivierungsenergie (70,4 kJ/mol), so daß sie der ge-



c) Flammgeschwindigkeit in stöchiometrischen H₂-O₂-N₂-Mischungen (*T* = 298 K) als Funktion des Druckes: 1: H₂-O₂, 2: H₂-Luft, 3: *x*(N₂) = 0,776



geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Knallgasreaktion ist, während die zweite Reaktion einen negativen Temperatureffizienten aufweist. Da sich auch die Reaktionsordnungen unterscheiden, tritt die Verzweigung bevorzugt bei hohen Temperaturen und kleinen Drücken auf, während der Abbruch bei hohen Drücken

und niedrigen Temperaturen dominiert. Dieser Mechanismus reproduziert die Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeit von der Mischungszusammensetzung, Bild 3a, von der Temperatur des unverbrannten Gases, Bild 3b, und vom Druck, Bild 3c. Außerdem können Kon-

zentrationenprofile in Knallgasflammen simuliert werden [18; 20; 21; 26]. Rechnungen unter Berücksichtigung der Reaktionen, die die Oxidation von CO beschreiben (hauptsächlich $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$) erlauben die Ausdehnung auf das H_2 - O_2 - CO -System [17]. Auch die Oxidation von C_1 - und C_2 -

Kohlenwasserstoffen kann heute einigermaßen gut beschrieben werden [3; 10; 15]. Bild 4 zeigt zum Beispiel, daß Methan über CH_3 , CH_2O und CHO zum CO abgebaut wird.

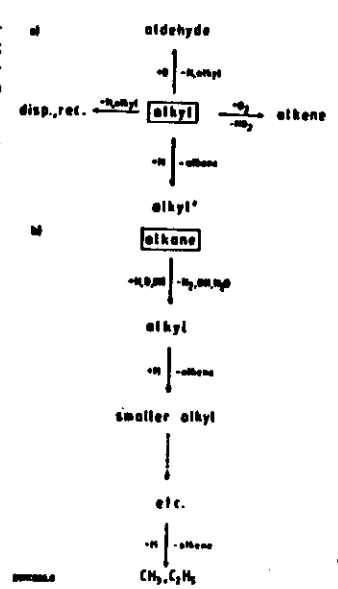
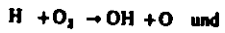
Dieses einfache Bild wird jedoch durch eine beträchtliche Rekombination der CH_3 -Radikale zu C_2 -Kohlenwasserstoffen kompliziert, die dann über C_2H_4 und C_2H_2 zum Acetylen mit seiner komplexen Chemie abgebaut werden. Das Zwischenprodukt Acetylen ist besonders wichtig, da es sich als Schlüssel zum Verständnis der Rußbildung und der Nicht-Zeldovich-NO-Bildung erweist (siehe weiter unten).

Bild 5 (Teile a bis c) zeigt noch einmal schematisch diesen Reaktionsmechanismus für einige konkrete Beispiele, wobei diesmal die chemischen Flüsse durch verschieden dicke Pfeile wiedergegeben sind. Im Fall der Methan-Flamme ist deutlich der drastische Einfluß des Brennstoff-Luft-Verhältnisses auf die Reaktionswege zu erkennen. Insbesondere ist gezeigt, daß die fette Methan-Verbrennung (Bildteil c) eigentlich eine Verbrennung von C_2 -Kohlenwasserstoffen ist [26].

Auch bei höheren Alkanen wird im ersten Reaktionsschritt ein Alkylradikal gebildet, dessen Schicksal dann zu betrachten ist, Bild 6, Teil a. Es stellt sich heraus, daß diese Radikale im Gegensatz zu CH_3 und C_2H_5 nicht oxidativ abgebaut werden, sondern nur thermisch zerfallen, so daß sich das relativ einfache Abbau-Schema nach Bild 6, Teil b ergibt. Bei niedrigen Temperaturen und geringen Radikalkonzentrationen (Zündprozesse!) ist außerdem die Reaktion des Alkylradikals mit O_2 zu berücksichtigen [27].

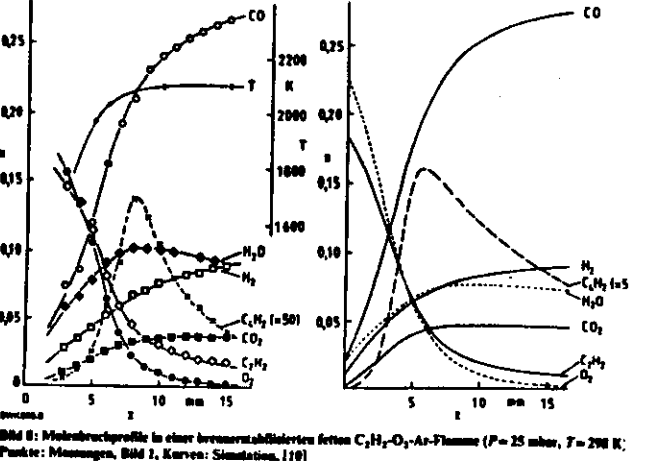
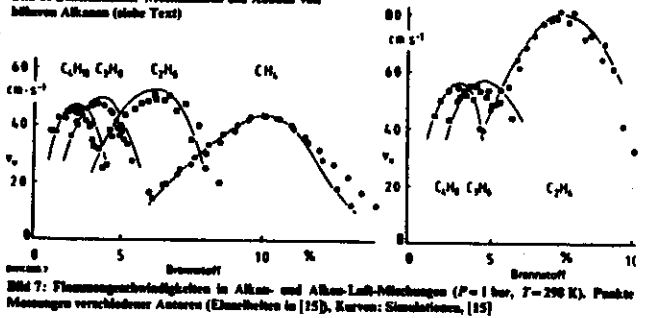
Mit diesem Mechanismus läßt sich dann die stationäre Flammenfortpflanzung in Brennstoff-Luft-Gemischen bis hinauf zum Oktan beschreiben, wenn ein vereinfachter Abbau der Alkylradikale angenommen wird [28]; Arbeiten auch zur Beschreibung von Zündprozessen von so großen Kohlenwasserstoffen sind im Gang [29].

Beispiele von Ergebnissen mit dem hier dargestellten Mechanismus sind berechnete Flammgeschwindigkeiten für aliphatische Kohlenwasserstoffe Bild 7, und Konzentrationsprofile in einer brennerstabilisierten Acetylenflamme, Bild 8. Besonders aufschlußreich ist eine Empfindlichkeitsanalyse, bei der der Einfluß einer Variation einzelner Geschwindigkeitskoeffizienten auf das Rechenergebnis (z.B. die Flammgeschwindigkeit) geprüft wird. Ein Beispiel ist in Bild 9 wiedergegeben. Deutlich erkennt man, daß insbesondere die Reaktionen



$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$
geschwindigkeitsbestimmend sind. Auch sonst ergibt sich keine Geschwindigkeitsbeschränkung durch Reaktionen, die spezifisch für den betrachteten Brennstoff C_2H_6 sind. Dieser Befund zeigt, daß die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der Oxidation von C_1 - und C_2 -Molekülen und insbesondere im H_2 - O_2 - CO -System liegen, was die Ähnlichkeit im Verbrennungsverhalten verschiedener Brennstoffe erklärt. Darüber hinaus ist diese Tatsache auch der Grund dafür, daß weiter oben angesprochene vereinfachte globale Mechanismen für den Abbau höherer Kohlenwasserstoffe zufriedenstellend arbeiten: Nur die geschwindigkeitsbestimmenden Teile des Mechanismus müssen in Elementarreaktionen aufgelöst werden [28].

Laminare Diffusionsflammen
Laminare Diffusionsflammenfronten sind von besonderem Interesse als Grundbausteine von turbulenten (technischen) Flammen [31; 32]. Dementsprechend liegen im Schrifttum experimen-



$v_{\text{rel}}(h)$	$v_{\text{rel}}(h/5)$	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$
1	2	3
$O + OH \rightarrow H + O_2$		
$H + O_2 \rightarrow OH + O$		
$O + OH \rightarrow O_2 + H$		
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$		
$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$		
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$		
$O + H_2O \rightarrow OH + OH$		
$H + O_2 \rightarrow OH + O$		
$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$		
$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$		
$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$		
$H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$		
$O + CH_4 \rightarrow CH_3O + H$		
$H + CH_3 \rightarrow CH_4$		
$H + CH_3 \rightarrow CH_3 + H_2$		
$CH_3 + O_2 \rightarrow CO_2 + H + H$		
$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + OH$		
$H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2$		
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$		

Bild 9: Einfluß einer Reduzierung von Geschwindigkeitskoeffizienten um einen Faktor 5 auf die Flammgeschwindigkeit in einer stöchiometrischen C_2H_6 -Luft-Flamme ($P=1$ bar, $T=298$ K). Weiße Balken: $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$ vernachlässigt, Einzelbalken in [30]

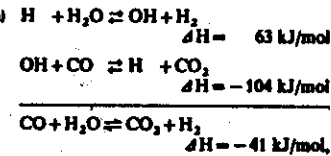
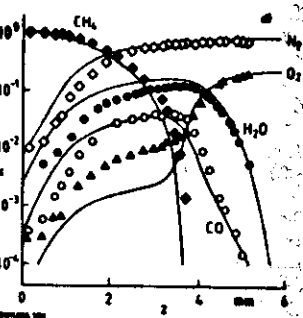
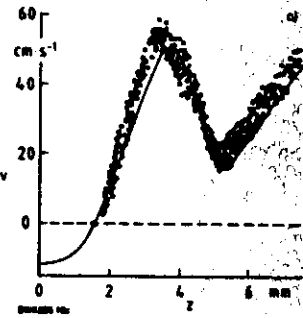
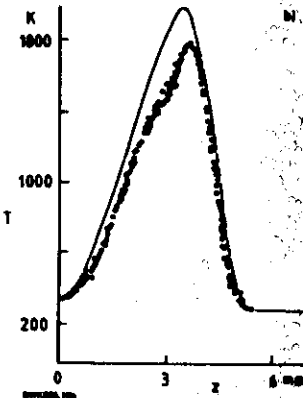
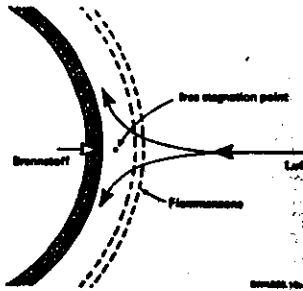
teile [33] und rechnerische Ergebnisse [34] insbesondere über Staupunkt-Gegenstrom-Diffusionsflammen vor, da dieser Flammentyp sich mit Hilfe der Grenzschichtnäherung durch eindimensionale Modelle simulieren läßt.

Beispiele für Experimente und ihre Simulation sind in Bild 10 wiedergegeben [34]; über die Verwertung solcher Ergebnisse in turbulenten Flammenmodellen wird weiter unten gesprochen.

Gleichgewichte, partielle Gleichgewichte

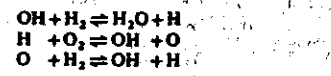
Ein beliebtes Mittel zur Vermeidung kinetischer Rechnungen mit all ihrem Aufwand ist die Annahme von Gleichgewichten oder partiellen Gleichgewichten, die zu einer drastischen Vereinfachung der Behandlung von Verbrennungsprozessen führt. Es soll daher anhand von zwei Beispielen die Grenzen ihrer Anwendung diskutiert werden.

Dazu soll zuerst die Einstellung des Gleichgewichts in CO -Luft- und CO -Sauerstoff-Flammen betrachtet werden. Eine Rechnung unter Einschluss eines detaillierten Reaktionsmechanismus, Bild 11, zeigt, wie sich das Gleichgewicht bei den für freie Verbrennung typischen Aufenthaltszeiten (Größenordnung 1 ms) einstellt. Demnach sind Temperaturen über 1800 K erforderlich, da die Reaktionen



die hauptsächlich die Einstellung des Gleichgewichtes besorgen, in jeweils einer Richtung stark endotherm sind [17]. Annahme von Gleichgewichtsverhalten bei niedrigen Temperaturen muß demnach zu ernsthaften Fehlern führen.

Als Beispiel für ein partielles Gleichgewicht soll das im Knaßgas-System betrachtet werden:



Hier lassen sich bei Annahme des partiellen Gleichgewichts für H , O und OH deren Radikalkonzentrationen durch Konzentrationen stabiler (und damit gut meßbarer Teilchen) ausdrücken, so daß

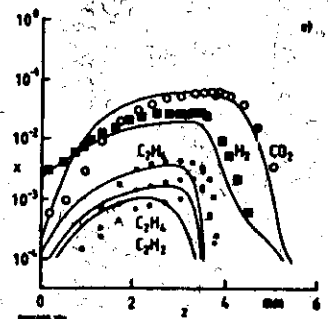


Bild 10: Stöchiometrisches H_2 -Luft-Flammensystem. a) Temperatur-, b) Geschwindigkeits- und c) Molebruchprofile (d, e) in einer CH_4 -Luft-Diffusionsflamme, [31]

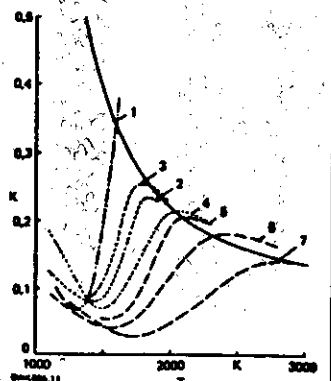


Bild 11: Vergleich von thermodynamisch (ausgezogene Kurve) und kinetisch ermittelter Gleichgewichtskonstanten in CO -Flammen, [17]

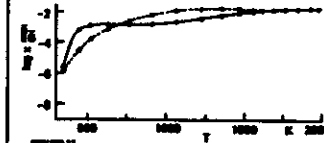
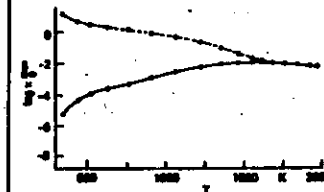
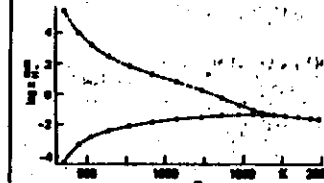


Bild 12: Maximale Konzentration von H , O und OH in einer stöchiometrischen H_2 -Luft-Flamme. Durchgezogene Kurven: aus voller Kinetik berechnet, unterbrochene Kurven: aus partiellem Gleichgewicht ermittelt, [25; 35]

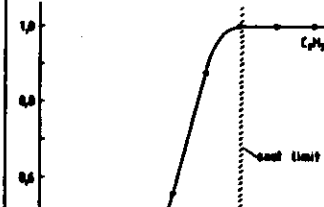


Bild 13: Bruchteil von Brennstoff in Propan-Luft-Flammen, der über C_3H_8 und C_3H_7 abgebaut wird, als Funktion des Äquivalenzverhältnisses, Elmerich in [30]



sich wesentliche Vereinfachungen bei der Behandlung ergeben [25; 35].

Der Vergleich von Rechnungen mit detailliertem Mechanismus und partieller Gleichgewichts-Rechnung, Bild 12, zeigt wieder, daß bei den üblichen Aufenthaltszeiten in freien Flammen (1 ms) nur oberhalb von etwa 1800 K sich partielles Gleichgewicht einstellt. Unterhalb dieser Temperatur führt die Vereinfachung wegen zu langsamer Einstellung zu drastischen Fehlern (man beachte die logarithmische Skala).

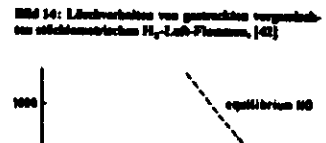
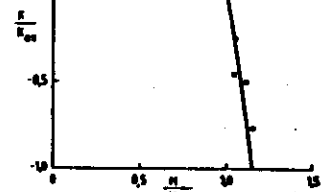


Bild 14: Lösungsverhalten von gestreckten vorgemischten stöchiometrischen H_2 -Luft-Flammen, [42]

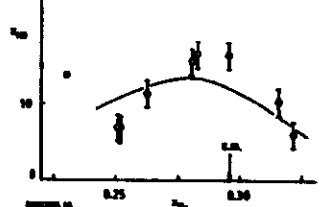


Bild 15: NO-Bildung in H_2 -Luft-Flammen, [25]. Punkte: Experimente, durchgezogene Kurve: Simulation, unterbrochene Kurve: Gleichgewichtswertung

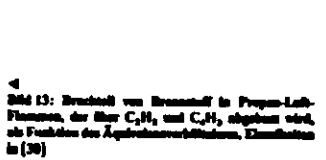


Bild 16: Bruchteil von Brennstoff in Propan-Luft-Flammen, der über C_3H_8 und C_3H_7 abgebaut wird, als Funktion des Äquivalenzverhältnisses, Elmerich in [30]

Die Rußbildung in vorgemischten Systemen ist in jedem Falle stark von der Chemie dieses Vorgangs bestimmt [36; 37]. Dabei steht besonders die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in diesem Prozeß im Vordergrund, wobei die Hoffnung besteht, daß dieser schon in einem sehr frühen Stadium der Bildung von Rußvorläufern liegt [38].

Schlüsselteilchen für die Bildung von Ruß ist das Acetylen, das in fetten Flammen durch Radikal-Pyrolyse [10; 15] in sehr hohen Konzentrationen gebildet wird und dessen Verbrennungsverhalten bei fetten Bedingungen deshalb ausführlich sowohl experimentell [37; 39] als auch rechnerisch [10] untersucht worden ist.

Der Aufbau größerer Moleküle, Bild 13, vollzieht sich nach dem heutigen Kenntnisstand über Diacetylen (C_4H_2) [10] zu den ersten Ringsystemen [40], deren genauer Bildungsmechanismus jedoch noch nicht bekannt ist.

Aus dem Ablauf der Verbrennung bei fetten Bedingungen wird klar, daß der Prozeß der Rußbildung untrennbar mit der Verbrennung selbst und der unvermeidlichen Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen verbunden ist. Erwähnenswerte Ausnahme ist das Methanol als Brennstoff, das wegen der fehlenden Bildung von C_2 -Zwischenprodukten keine Tendenz zum Rußen aufweist [41].

Technische Flammen in Brennern

Chemische Reaktion in turbulenten Verbrennungsprozessen

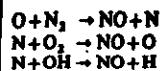
Für die Beschreibung von turbulenten Flammen ist das Verhalten der oben behandelten Vormisch- und Diffusionsflammenfronten unter dem Einfluß der Streckung durch ein (turbulentes) Geschwindigkeitsfeld von besonderem Interesse.

Für Vormischflammen liegen Ergebnisse vor für das H_2 -Luft-System und (als recht einfaches Beispiel für einen Kohlenwasserstoff) für das Methanol-Luft-System. Im ersten Falle ergibt sich ein einfaches Lösungsverhalten, wie es sich auch durch analytische Behandlung mit einer Einschnitt-Reaktion ergibt, Bild 14, [42], während die Kohlenwasserstoff-Flammen durch Streckung nicht gelöscht werden [43].

Für Diffusionsflammen unter dem Einfluß der Streckung in einem Geschwindigkeitsfeld liegen im Schrifttum ausführliche quantitative Messungen vor [33], die für Methanol-Luft-Flammen durch rechnerische Simulation untermauert und interpretiert werden können [34]. Hier erscheint es möglich, die Chemie des Verbrennungsprozesses in Form einer „skalaren Dissipationsgeschwindigkeit“ (bzw. einer lokalen Damköhlerzahl) zu extrahieren [34] und in vorhandene Modelle für turbulente Diffusionsflammen einzubauen [31; 32].

NO-Bildung

Die Bildung von NO im Abgas von Verbrennungsprozessen läßt sich auf drei Quellen zurückführen: a) Zeldovich-NO bei hohen Temperaturen aus der Reaktionsfolge



Diese Form der NO-Entstehung ist wegen der hohen Aktivierungsenergie der einleitenden Reaktion an hohe Temperaturen gebunden und kann z.B. in Knallgasflammen frei von störenden Einflüssen beobachtet werden [25; 44], Bild 15.

b) Nicht-Zeldovich-NO aus der fetten Verbrennung durch die Reaktion von Kohlenwasserstoff-Radikalen mit N_2 (genauer Ablauf noch unbekannt), z.B.:



c) NO aus Brennstoff-Stickstoff. Die Bildung von NO ist dabei noch weitgehend ungeklärt, scheint jedoch über NH_3 -Radikale und HCN zu verlaufen [45]. Es stellt sich eine komplexe Konkurrenz von NO-Reduktion und Stickstoff-Oxidation ein, bei der nur ein Bruchteil des maximal möglichen NO gebildet wird. Eine quantitative Behandlung erfordert mehr experimentelles Material, erscheint aber durch Kombination der Mechanismen von detaillierter Kohlenwasserstoff-Oxidation (siehe weiter oben) und Ammoniak-Verbrennung (siehe weiter unten) in nicht zu ferner Zukunft möglich.

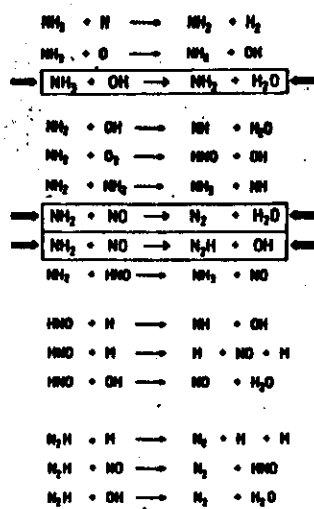


Bild 16: Mechanismus der Ammoniak-Oxidation, [45]

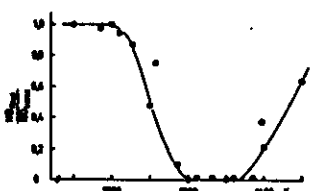


Bild 17: Relative Reduktion von NO bei NH_3 -Überschuß. Punkte: Messungen [46], Kurve: Berechnungen [29] mit dem Mechanismus ähnlich dem in [45].

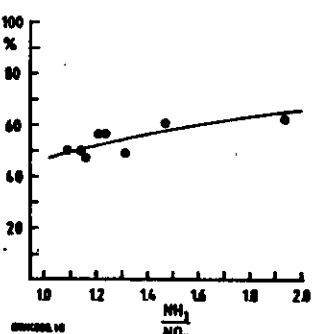


Bild 18: Mechanismus der Niedertemperatur-Oxidation bei 1100 K, [29]

Motorische Verbrennungsvorgänge
Flammenlöschung an kalten Wänden und in Spalten

Die Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen bei der motorischen Verbrennung scheint nach dem

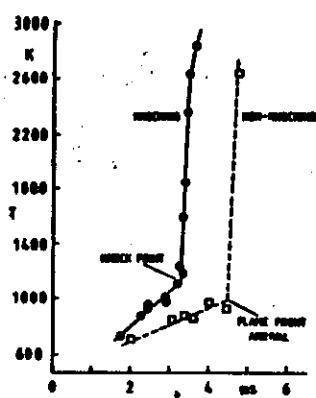


Bild 19: Raman-spektroskopische Bestimmung der Temperatur des Endgases in einem Verbrennungsrohr bei Klopfen und nicht-Klopfen Bedingungen, [54]

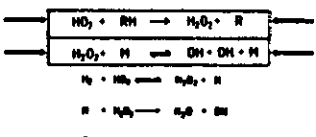
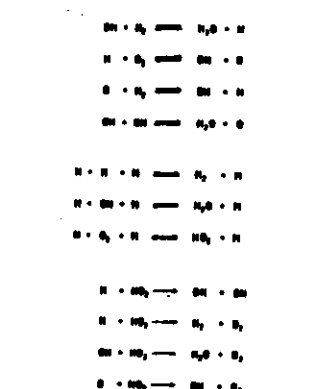


Bild 20: Mechanismus der Niedertemperatur-Oxidation bei 1100 K, [29]



Bild 21: Thermisches DeNOx unter technischen Bedingungen. Punkte: Messungen in einem 235 MW-Kraftwerksblock (Los Angeles Department of Water and Power) [49], Kurve: Berechnungen [49]

besten Wissensstand [50] etwa zur Hälfte durch Flammenlöschung in Ritzen und Spalten und zu etwa 40% auf dem Umweg über das Motoröl verursacht zu werden. Flammenlöschung auf den kalten Wänden hingegen, das lange Zeit als Hauptursache vermutet worden

ist, wird heute als nur zu etwa 10% an diesem Vorgang beteiligt angesehen. Insbesondere Simulationen des Löschverhaltens von Flammenfronten, die senkrecht auf eine kalte Wand treffen, tragen zu diesem Urteil bei [51]. Entsprechende Simulationen von Flammenfronten, die sich parallel zur Wand bewegen, stehen (da nur durch zweidimensionale Rechnungen möglich) bisher aus. Aus demselben Grund sind Rechnungen über das Löschverhalten in Spalten bisher noch nicht möglich.

Selbstzündung, Motorklopfen

Das motorische Klopfen wird in jedem Falle stark durch die Chemie des Verbrennungsablaufes (exponentielles Wachstum eines Radikal-Pools) bestimmt, die daher schon seit Jahrzehnten intensiv diskutiert wird [52].

Neuere Messungen zeigen, daß das Endgas bei der motorischen Verbrennung sehr homogen ist, so daß eine null-dimensionale Simulation möglich sein sollte. Ein bedeutender Fortschritt der letzten Zeit besteht darin, daß es nun möglich ist, die Temperatur des unverbrannten Endgases berührungsfrei und damit zuverlässig zu messen [53; 54]. Dabei stellt sich heraus, daß diese Temperaturen zu Beginn des Klopfvorganges um etwa 1100 K herum liegen, Bild 19. Sie sind damit viel höher als die Temperaturen, bei denen das Phänomen der kalten Flammen zu beobachten ist.

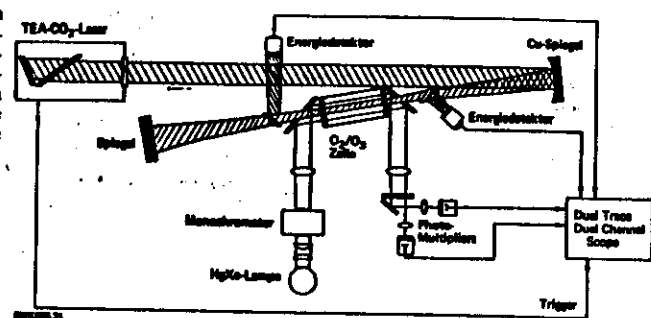


Bild 21: Schematischer Aufbau eines Apparats zur Untersuchung von thermischen Zündvorgängen in einem zylinderförmigen Gemisch

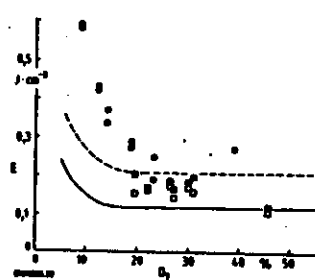


Bild 22: Mindestzündenergie im $\text{O}_2/\text{O}_2+\text{N}_2$ -System. Punkte: Experimente bei $P=0.34$ (Quadrat) und $P=0.68$ bar (Kreis), schwarze Symbole bei Zündung, weiße bei Nicht-Zündung. Berechnungen: durchgezogene Kurve für $P=0.34$ bar, gestrichelte Kurve für $P=0.68$ bar

Aufgrund dieser Tatsachen kann die Selbstzündung des Endgases bei der motorischen Verbrennung jetzt durch einen recht einfachen Verzweigungsmechanismus beschrieben werden, der sich auf zuverlässige direkte Messungen von Elementarreaktionen im Knallgasystem abstützen kann, Bild 20.

Rechnungen bei isothermen und isobaren Bedingungen, die denen im Motor entsprechen, liefern dann Zündverzugszeiten, die das Auftreten des Klopfens erklären können [29; 55]. Verfeinerte Rechnungen müssen den zeitlichen Verlauf von Druck und Temperatur miteinbeziehen und werden in Kürze vorliegen [29].

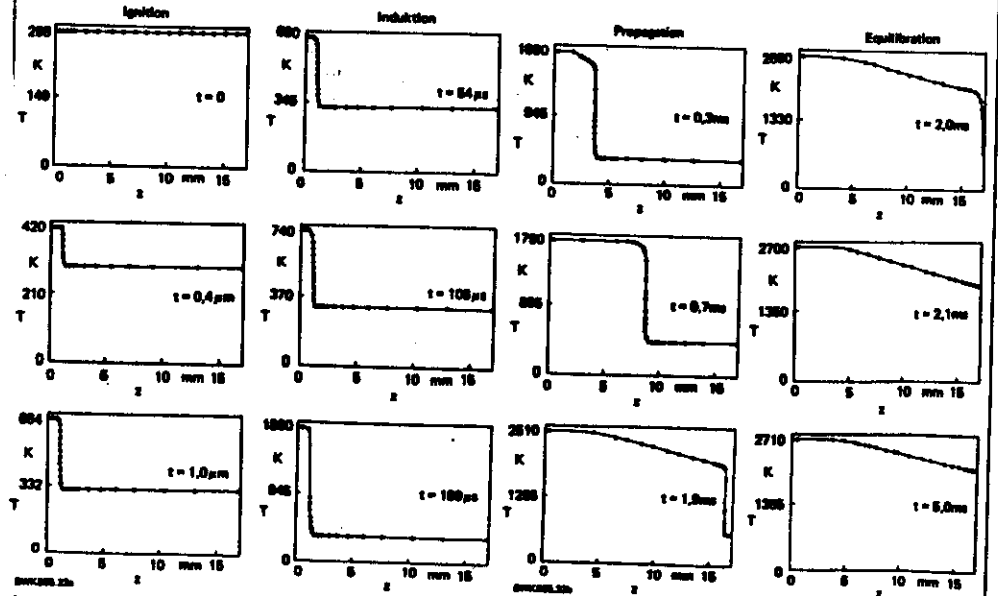


Bild 23: Zündverlauf in $\text{O}_2/\text{O}_2+\text{N}_2$ -Mischungen ($\alpha(\text{O}_2)=0.9$) bei $P=0.38$ bar am Beispiel von Temperaturprofilen

Fremdzündung, Mindestzündenergie

Da bisher nur Auswertung durch eindimensionale Rechnungen möglich ist, wurde eine Methode entwickelt, die die Untersuchung der laserinduzierten thermischen Zündung in einem zylindrischen Gefäß konstanten Volumens erlaubt [56; 57]. Zur Vermeidung von experimentellen (Beteiligung eines geeigneten absorbierenden Teilchens) und rechnerischen (Beteiligung einer großen Anzahl von Spezies) Schwierigkeiten wurde diese Methode zuerst auf O_2/O_2 -Mischungen angewendet.

Bild 21 zeigt, wie der Ozon-Zerfall durch Pulse eines TEA-CO₂-IR-Lasers eingeleitet wird. Das Licht wird fokussiert, so daß es einen Strahl mit einem Durchmesser von etwa 1,5 mm mit konstantem Fluß über den Strahlquerschnitt ergibt. Energiedetektoren vor und hinter dem Reaktor erlauben die Bestimmung der absorbierten Energie.

Der Ozon-Zerfall wird an zwei verschiedenen Stellen mit Hilfe von UV-Absorption verfolgt, wobei eine Hg-Xe-Lampe und ein Monochromator verwendet werden. In einer Reihe von Experimenten kann dann z.B. die Abhängigkeit der Mindestzündenergie vom Volumen der Zündquelle, von der Zünddauer und von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches untersucht werden. Typische Meßergebnisse sind in Bild 22 zusammen mit den Ergebnissen einer entsprechenden Simulation wiedergegeben.

Der Zündvorgang in dieser Versuchsanordnung kann durch die Lösung der entsprechenden zeitabhängigen eindimensionalen Erhaltungsgleichungen simuliert werden. Diese Rechnungen werden mit Hilfe einer räumlichen Diskretisierung durch endliche Differenzen ausgeführt. Dabei resultiert ein differentiell-algebraisches Gleichungssystem, das durch die Programme DASSL (Sandia National Laboratories [58]) oder LIMEX (Universität Heidelberg [59]) gelöst werden kann. Es stellt sich heraus, daß der Zündprozeß, Bild 23, in diesem Falle als eine thermische Explosion im Zündvolumen (Zündverzugszeit etwa 1 ms) beschrieben werden kann, gefolgt von Flammensfortpflanzung ins unverbrannte Gas hinein. Berechnete Mindestzündenergien sind in Bild 22 mit den Experimenten verglichen.

Weitere Messungen sind geplant zur Bestätigung des eindimensionalen Verhaltens dieses Experimentes und zur Untersuchung von komplexeren Gemischen (z.B. Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-Luft).

Discussion

- [2] Spaulding, D.B.; Stephenson, P.L.: Laminar Flame Propagation in Hydrogen + Bromine Mixtures. *Proc. R. Soc. A324*, 315 (1971).

- Wormst, J.: Survey of the Coefficients in the C/O System; in: *W.C. Gardner & (Ed.), Chemistry of Combustion Reactions*, Springer, New York (1983)
- [4] Wormst, J.: *Study of Rate Coefficients in the C/O System*, Scientific Report No. 10, Sonderforschungsbereich 1, Forschungslabor, Leverkusen (1983)
- [5] Fehrmann, R.M., Auer, W.H. and Gröblich, C.: *Reaction Kinetics of Hydrocarbons in Flame Fronts - Measurement of C₂ Hydrocarbon Radicals in the C/O System* (International) on Combustion, S. 894, Sonderforschungsbereich (1989)
- [6] Fehrmann, R.M.: *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*, 15th Symposium (International) on Combustion, S. 373, The Combustion Institute, Pittsburgh (1971)
- [7] Fehrmann, R.M., Jordan, S.J. and Klemm, H.Y.: *Formation of Nitric Oxide in Fuel-Limited, Premixed Hydrocarbon Flames*, 14th Symposium (International) on Combustion, S. 761, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [8] Fehrmann, R.M.: *Formation of Nitric Oxide in the Premixed Hydrocarbon Flame*, 13th Symposium (International) on Combustion, S. 371, The Combustion Institute, Pittsburgh (1967)
- [9] Fehrmann, R.M.: *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*, 14th Symposium (International) on Combustion, S. 739, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [10] Fehrmann, R.M., Müller, A. and Wenz, H.W.: *Experimental Investigations and Computerized Simulations of Anti-Pollution Flames from Heat Stochastic and Stochastic Combustion*, 15th Symposium (International) on Combustion, S. 197, The Combustion Institute, Pittsburgh (1983)
- [11] Fehrmann, R.M.: *Wormst, J. and Wolfen, C.: The Kinetics of Hydrocarbon Hydrocarbons in the Reaction of O Atoms*, 15th Symposium (International) on Combustion, S. 853, The Combustion Institute, Pittsburgh (1983)
- [12] Fehrmann, R.M.: *Survey in Sooting Plasma*, in: J. Lohrey, G. Frode (Ed.), *Science in Combustion*, S. 1 and 2, Toxic Properties, Plenum, London (1983)
- [13] Westbrook, C.K., Adomski, A.A. and Lewis, G.A.: *A Study of the Kinetics of the Nitric Oxide Reaction*, *Combust. Flame* 48, 81 (1980)
- [14] Wormst, J.: *Chemistry of Stationary and Non-Stationary Combustion*, in: K.N. Sher, P. Dugfield and W. Allen (Ed.), *Modern Topics in Chemical Reaction Systems*, Springer, Heidelberg (1984)
- [15] Wormst, J.: *The Structure of Laminar Alkane, Alkene, and Aromatic Flames*, 15th Symposium (International) on Combustion, S. 305, The Combustion Institute, Pittsburgh (1981)
- [16] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Laminar Premixed Flames*, *Flame Velocity of Fuel Propagation*, *Chem. Abst.* 82, 193 (1978)
- [17] Wormst, J.: *The Structure of Fuel Propagation and Non-Steady-State Flames in the H₂-CO-O₂ System*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [18] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Laminar Premixed Flames*, *Flame Velocity and Structure of Fuel Propagation*, *Chem. Abst.* 82, 193 (1978)
- [19] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [20] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [21] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [22] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [23] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [24] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [25] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [26] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [27] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [28] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [29] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [30] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [31] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [32] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [33] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [34] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [35] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [36] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [37] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [38] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [39] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [40] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [41] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [42] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [43] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [44] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [45] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [46] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [47] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [48] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [49] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [50] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [51] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [52] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [53] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*, *Proc. 8th Symposium (International) on Combustion*, S. 109, The Combustion Institute, Pittsburgh (1973)
- [54] Wormst, J.: *Calculation of the Structure of Fuel Propagation*, *Hydrogen-Oxygen and Hydrogen-Air Flames*,

HETEROGENE REAKTIONEN BEI DER VERBRENNUNG VON KOHLE

Kohlen sind organische Festkörper mit mineralischen Bestandteilen in unterschiedlichen Mengen und Verwachsungsgraden. Für ihr Verbréhungsverhalten ist von Bedeutung, daß sie bei der Aufheizung einem Pyrolysevorgang unterliegen. Dabei entstehen einerseits Koks, andererseits flüchtige Produkte, wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxide, Wasserstoff, Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Bei der Verbrennung einzelner Kohlekörner muß man also im einzelnen folgende Vorgänge unterscheiden: – Entbindung der flüchtigen Bestandteile während der Pyrolyse, – Zündung und Abbrand der flüchtigen Bestandteile, – Abbrand des Kokskornes.

Das Zusammenspiel dieser Einzelprozesse beim Ablauf der Verbrennung wird im Aufsatz* dargestellt und auf seine Bedeutung für die Bildung von SO_2 und NO_x aus den Elementen S und N des Brennstoffs eingegangen.

**Karl H. van Heek und
H.-J. Mühlen, Essen**

1. Einführung

Kohlen sind organische Festkörper mit mineralischen Bestandteilen in unterschiedlichen Mengen und Verwachsungsgraden. Weltweit sind sie heute mit 30% am Primärenergieaufkommen beteiligt. Sie dienen zur Erzeugung von Sekundärenergieträgern wie Strom, Gas oder Kraftstoff sowie von Reduktionsmitteln und Chemierohstoffen [1; 2], wobei die Veredlung der Kohle zu Gas und flüssigen Produkten in der Zukunft steigende Bedeutung erlangen wird [3]. Seit jeher ist die Verbrennung in Kraftwerken, Heizwerken und Einzelfeuerungen ein wichtiger Zweig der Kohleverwendung. Ihre Grundlätze und Technik waren daher stets Gegenstand von Forschung und Entwicklung. Der Stand der Verbrennung ist in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren [4; 5] zusammengefaßt worden.

Für das Verbrennungsverhalten von Kohlen ist entscheidend, daß die organische Substanz beim Aufheizen einer Pyrolyse unterliegt. Dabei entstehen einerseits Koks, andererseits flüchtige Produkte wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxide, Wasserstoff, Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Der Entbindungsvorgang ist außerdem die Ursache für die Hohlraumstruktur des Kokses. In Abwesenheit von Sauerstoff, also beim Verbrennungsvorgang, sind im Anschluß an die Pyrolyse weiterhin zu unterscheiden:

- die Zündung der flüchtigen Bestandteile und des Feststoffes,
- die homogene Verbrennung der flüchtigen und
- die heterogene Verbrennung des Kokes.

In diesem Beitrag wird nach einem kurzen Überblick über die experimentellen Methoden auf den Ablauf dieser Grundprozesse und ihre Bedeutung für die Bildung von Stickstoff- und Schwefelverbindungen eingegangen.

2. Experimentelle Methoden

Zum Studium der Pyrolyse und der Verbrennung von Kohle sind folgende experimentelle Methoden gebräuchlich [6; 7]:

• Zu den ältesten Methoden gehört die **Thermogravimetrie**, bei der man den Reaktionsfortschritt kontinuierlich