



Institut für Technische Verbrennung

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Heinz Pitsch

Chemische Energieumwandlung I

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Thermodynamik von Verbrennungsprozessen	7
2.1	Die thermodynamische Betrachtungsweise	7
2.2	Molenbruch und Massenbruch	8
2.2.1	Die thermische Zustandsgleichung	11
2.3	Die Massenbilanz	13
2.4	Mengen- und Massenbilanz bei chemischer Stoffumwandlung	14
2.5	Lineare Abhängigkeit der Reaktionsgleichungen	16
2.6	Stöchiometrische Mischung bei Einkomponentenbrennstoffen	17
2.7	Der Mischungsbruch	17
2.8	Stöchiometrische Mischung bei beliebigen Brennstoffen	18
2.9	Mindestluftbedarf und Luftzahl λ	19
2.10	Abgaszusammensetzung bei magerer Verbrennung	20
2.11	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	21
2.12	Innere Energie und Enthalpie für Gasgemische	29
2.13	Reaktionsenthalpie und Heizwert	31
2.14	Die adiabate Flammentemperatur	38
2.15	Die Entropie und das chemische Potential	39
2.16	Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz	40
2.17	Das Van't-Hoffsche Gesetz	42
2.18	Gleichgewichtskonstanten	43
2.19	Das heterogene Gleichgewicht	47
2.20	Partielle Gleichgewichte	49
3	Thermodynamik der Elektrochemie	52
3.1	Aufbau und Prozesse eines elektrochemischen Reaktors	52
3.2	Betrieb einer Zelle	52
3.3	Zusammenhang zwischen Gibbscher Enthalpie und Spannung	52
3.4	Standardelektrodenpotential	52
3.5	Temperaturabhängigkeit der Zellspannung	52
3.6	Druckabhängigkeit der Zellspannung	52
3.7	Konzentrationabhängigkeit der Zellspannung	53

3.8	Das elektrochemische Potential	53
4	Reaktionskinetik homogener Gasreaktionen	54
4.1	Grundlagen und Definitionen	54
4.1.1	Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit	54
4.1.2	Klassifizierung von Elementarreaktionen	56
4.2	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten	58
4.3	Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten	61
4.4	Katalyse	63
4.5	Die chemische Produktionsdichte	68
4.6	Komplexe Reaktionsschemata	69
4.7	Kinetische Aspekte der Schadstoffbildung	79
4.8	Vereinfachung von Reaktionsschemata	86
5	Verbrennung in homogenen Systemen	97
5.1	Explosionen in geschlossenen Systemen	97
5.1.1	Grundgleichungen für die homogene Verbrennung bei konstantem Volumen	97
5.1.2	Theorie der thermischen Explosion unter adiabaten Bedingungen	99
5.1.3	Explosionsgrenzen bei der Wasserstoff-Oxidation	105
5.1.4	Zündung von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen	107
5.1.5	Explosionsgrenzen bei der Kohlenwasserstoff-Oxidation	111
5.2	Reaktionsprozesse im gut durchgemischten Strömungsreaktor	112
5.2.1	Herleitung der Reaktorgleichungen	113
5.2.2	Stationäre Lösungen der Reaktorgleichungen	116
5.2.3	Zünd- und Löschbedingungen	118
5.2.4	Stabilität der stationären Lösung	120
6	Bilanzgleichungen chemisch reagierender Strömungen	121
6.1	Bilanz der Masse	124
6.2	Bilanz des Impulses	124
6.3	Energiebilanz	126
6.3.1	Bilanz der kinetischen Energie	126
6.3.2	Bilanz der potenziellen Energie	126
6.3.3	Bilanz der Gesamtenergie, der Inneren Energie und der Enthalpie	126

6.4	Bilanz der Partialmassen	128
6.5	Molekulare Transportprozesse	130
6.5.1	Das Newtonsche Spannungsgesetz	130
6.5.2	Das Ficksche Diffusionsgesetz und die Thermodiffusion	131
6.5.3	Der Energietransport	131
6.6	Verschiedene Formen der Energiegleichung	132
6.7	Erhaltungsgleichungen für die Elementenkonzentrationen	133
7	Laminare Vormischflammen	134
7.1	Kinematik der Flammenausbreitung	134
7.2	Exp. und num. Ergebnisse zur laminaren Brenngeschwindigkeit	138
7.3	Approximation der laminaren Brenngeschwindigkeit	140
7.4	Die thermische Flammentheorie	141
7.5	Die Flammendicke und die Flammenzeit	148
7.6	Flammbarkeitsgrenzen	150
8	Laminare Diffusionsflammen	158
8.1	Der Mischungsbruch	159
8.2	Das Flammenflächenmodell	161
8.3	Die runde laminare Freistrahldiffusionsflamme im Grenzfall unendlich schneller Chemie	167
9	Beispiele der Elektrochemie	173

1 Einleitung

Diese Einleitung konzentriert sich auf den Verbrennungsteil der Veranstaltung chemische Energieumwandlung. Eine Einleitung in den Elektrochemieteil kann den Vorlesungsfolien entnommen werden.

Verbrennung bedeutet Freisetzung chemisch gebundener Energie in Wärme durch Stoffumwandlung. Dabei werden Brennstoff (B) und Sauerstoff (O_2) als Ausgangsstoffe der Reaktion, sogenannte Edukte, in Endprodukte wie Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) in einer Folge von chemischen Reaktionen umgesetzt. Während des Ablaufs dieser Reaktionen, die auch als Kettenreaktionen bezeichnet werden, werden Zwischenprodukte wie Kohlenmonoxid (CO) gebildet; es können darüber hinaus aber auch Schadstoffe wie Stickstoffmonoxid (NO) und Ruß auftreten. Ziel der Vorlesung *Chemische Energieumwandlung* ist es, diese Vorgänge aus physikalischer und chemischer Sicht zu beschreiben, wobei auf Kenntnisse aus den Vorlesungen *Thermodynamik*, *Strömungsmechanik* und *Wärme- und Stoffübertragung* zurückgegriffen wird. Im Verlauf der Vorlesung wird immer wieder auf praktische Anwendungen in Motoren und Gasturbinen verwiesen.

Als erstes Beispiel soll der Fall einer offenen Freistrahlf Flamme betrachtet werden (Hörsaaldemonstration). Hierbei tritt Brennstoff aus einer Düse aus und vermischt sich mit der umgebenden Luft. Die Mischung erfolgt durch laminare und turbulente Diffusionsvorgänge. Daher wird dieser Flammentyp auch Diffusionsflamme genannt. In vielen Fällen sind die chemischen Reaktionen sehr viel schneller als die Diffusion. Die Diffusion ist daher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Wir werden Diffusionsflammen in Kapitel 7 genauer kennen lernen.

Bild 1.1 zeigt die Struktur einer Diffusionsflamme, die mit Hilfe von laseroptischen Methoden sichtbar gemacht wurde. Die erste Darstellung auf der linken Seite zeigt das Eigenleuchten der Flamme. In der zweiten Darstellung ist die Brennstoffkonzentration im Kern des Strahls sichtbar gemacht. Die dritte Darstellung zeigt die dünne Schicht der Flammenzone, in der u. a. das OH° -Radikal auftritt, hier mittels laserangeregter Chemielumineszenz sichtbar gemacht. Die Temperaturverteilung ist rechts daneben zu sehen; es zeigen sich Werte bis 2000K. Hohe Temperaturen führen zur Bildung von NO_x . (NO_x steht zusammenfassend für NO und NO_2), dessen Emission ein Umweltproblem darstellt. Örtliche Werte von NO_x sind in der letzten Darstellung gezeigt.

Solche turbulenten Diffusionsflammen treten in Feuerungen, aber auch in Dieselmotoren auf.

Der Verbrennungsprozess in Ottomotoren basiert dagegen auf einem anderen Flammentyp. Da das Gemisch im Ottomotor nahezu homogen vorgemischt ist, handelt es sich hierbei um eine sog. vorgemischte Verbrennung. Dies ist neben der nichtvorgemischten Verbrennung in Diffusionsflammen (siehe oben) die andere wichtige Gruppe von Verbrennungsvorgängen. Das typische Merkmal von Vormischflammen ist, dass eine Flammenausbreitung durch das vorgemischte Gas auftritt. Bild 1.2 zeigt die Ausbreitung einer turbulenten Flamme in einem Ottomotor, deren Eigenleuchten durch ein Quarzfenster im Kolben verfolgt werden kann. Zur Sichtbarmachung der Flammenausbreitung sind ebenfalls laseroptische Verfahren geeignet, wobei zum Beispiel Komponentenverteilungen oder Temperaturverteilungen gemessen werden.

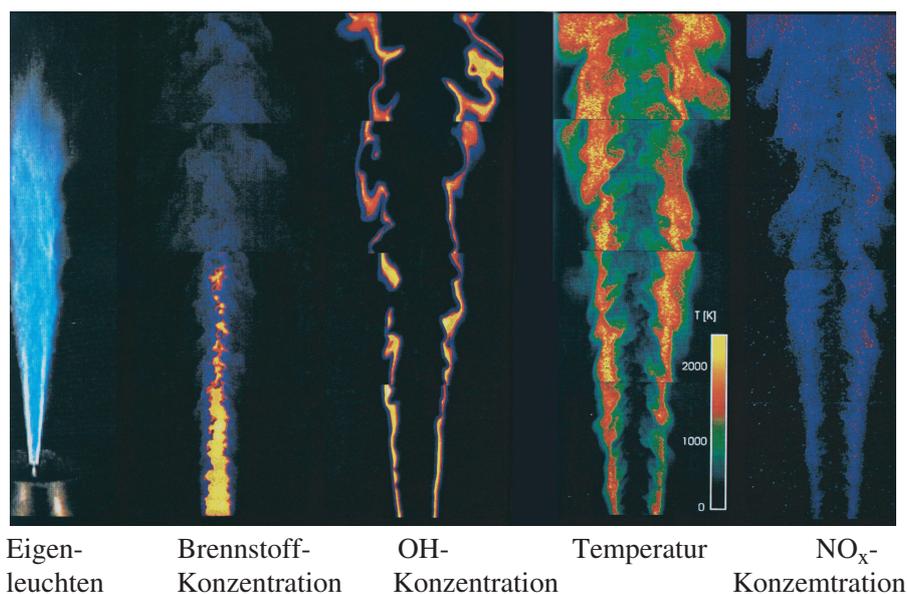


Bild 1.1: Turbulente Diffusionsflamme

Neben den genannten Flammentypen gibt es als Mischform die teilweise vorgemischte Verbrennung, wie sie z. B. in abgehobenen Diffusionsflammen an der Abhebehöhe (Hörsaaldemonstration, siehe auch Bild 1.3) vorliegt. Nach Austritt aus der Brennerdüse hat sich der Brennstoff mit der Luft auf dem Weg von der Düse bis zur Abhebehöhe teilweise gemischt. Die sich stromab der Abhebehöhe ausbildende Diffusionsflamme versucht, sich in Gegenrichtung zur Strömung in Richtung der Düse auszubreiten und stabilisiert sich im Strömungsfeld, so dass die turbulente Brenngeschwindigkeit lokal gleich der mittleren örtlichen Strömungsgeschwindigkeit ist. Die Stelle mit dem geringsten Abstand zur Düse definiert die Abhebehöhe. In Bild 1.4 ist eine Fluggasturbine¹ von Rolls-Royce gezeigt, die teilweise aufgeschnitten ist, so dass die einzelnen Aggregate sichtbar werden. Auf der linken Seite findet sich der Lufteinlass mit dem Turbo-Fan. Die Luft verzweigt sich in einen Mantelstrom (oben) und einen zweiten Anteil, der in der Nähe der Welle dem Verdichter zugeführt wird. Die Verdichterschaufeln sind deutlich zu sehen.

Nach dem Austritt aus dem Verdichter wird dieser Luftstrom der relativ kleinen Brennkammer zugeführt, die rot eingezeichnet ist. In diese wird das flüssige Kerosin eingespritzt und unmittelbar zerstäubt. Am Austritt der Brennkammer ergeben sich Temperaturen von 1200 K - 1500 K. Das Abgasgemisch dieser Temperatur tritt auf die erste Turbinenschaufelreihe, die daher thermisch stark belastet ist. Abhängig von der thermischen Belastbarkeit ist daher die Brennkammeraustrittstemperatur eine der wichtigsten Entwurfparameter des Gasturbinenprozesses. Die sich in Bild 1.4 anschließende Turbine ist relativ klein im Vergleich zum Verdichter. Der weitaus größte Teil ihrer Leistung wird genutzt, über die Längswelle den Verdichter anzutreiben, ansonsten kommt sie noch für die Stromerzeugung an Bord des Flugzeuges zum Einsatz.

Bild 1.5 zeigt eine CFD-Rechnung zur Mischung in dieser Brennkammer. Dargestellt

¹Quelle des Bildes: Rolls-Royce Deutschland

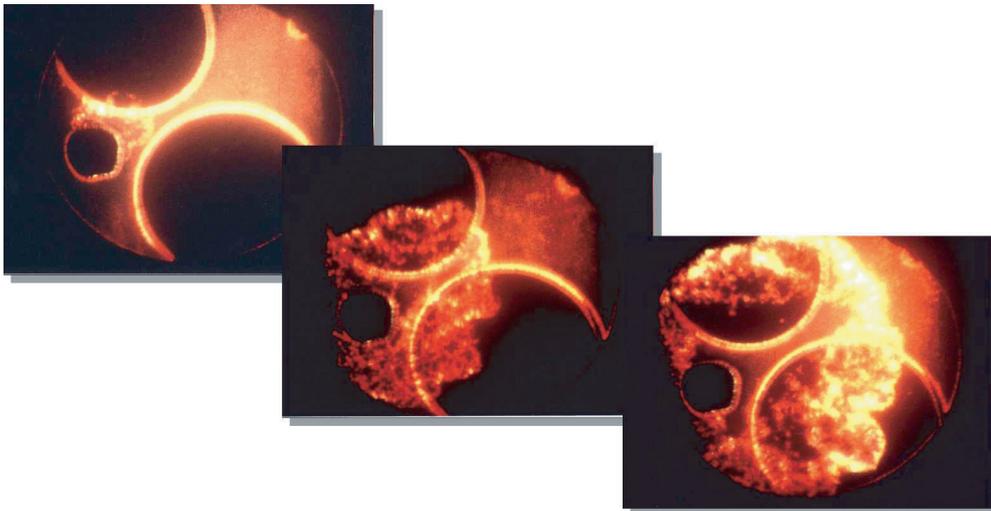


Bild 1.2: Turbulente Vormischflamme

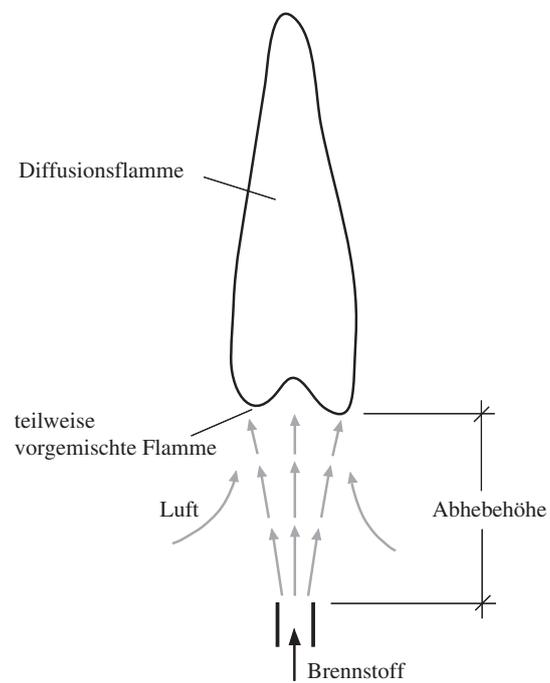


Bild 1.3: Abgehobene Diffusionsflamme

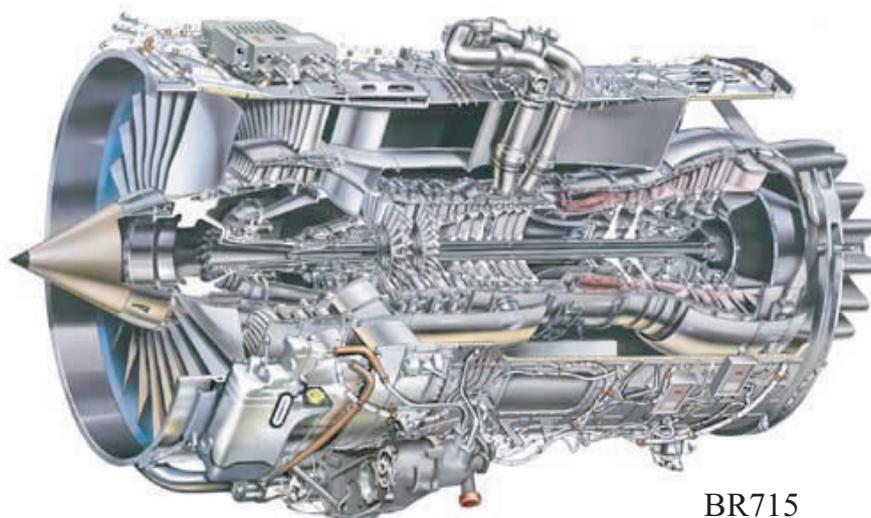


Bild 1.4: Fluggasturbine

ist ein 18° -Segment der Brennkammer (am Umfang sind 20 Haupt- und 20 Pilotkammern angeordnet). Die halbrunden Scheiben unten links stellen jeweils die Hälfte der Einlassöffnung eines Pilotbrenners dar. Die hinter der Stufe oben angeordnete runde Öffnung ist diejenige des Hauptbrenners. Durch diese strömt Brenngas in die Brennkammer. In die einzelnen Schnittebenen sind Werte des Mischungsbruchs (siehe Kapitel 7) durch Farbkodierung dargestellt. Der Auslass des Brennraums befindet sich am rechten oberen Ende.

In Bild 1.6 ist die Temperaturverteilung in der Auslassebene dargestellt. Experimentelle Ergebnisse sind mit den Ergebnissen der CFD-Rechnung auf der Basis des Flamelet-Modells (siehe Kapitel 7) verglichen. Angestrebt wird eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung, um die thermische Belastung der ersten Turbinenschaufelreihe gering zu halten. Man sieht, dass die Temperaturabweichungen im Mittel von der gleichen Größenordnung sind und um ca. 20% um den Mittelwert streuen.

Mischung, Verbrennung und Schadstoffbildung in einer Gasturbinenbrennkammer sind in Bild 1.7 nochmals schematisch dargestellt. Im linken oberen Bild ist die Brennstoffzufuhr und die primäre und sekundäre Luftzufuhr und deren Vermischung im Brennraum gezeigt. Darunter findet sich ein über dem Querschnitt gemittelt Temperaturprofil. Es zeigt Temperaturen von über 2000 K in der noch relativ brennstoffreichen Primärzone, einen ersten Abfall in der Zwischenzone und einen weiteren Abfall auf ca. 1200 K in der über den Querschnitt gemittelte CO- und NO-Konzentrationen sind als Funktion der Verweilzeit in der Brennerkammer auf der rechten Seite des Bildes dargestellt. Gemessene Werte werden mit berechneten Werten verglichen, wobei chemisches Gleichgewicht angenommen wurde. Es zeigt sich, dass die gemessenen CO-Werte deutlich oberhalb, diejenigen von NO jedoch deutlich unterhalb der Gleichgewichtsrechnungen liegen. Dies zeigt, dass die Annahme chemischen Gleichgewichts bei der Verbrennung gerade in Hinblick auf Schadstoffemissionen keine gute Voraussagen ermöglicht. Verbrennungsprozesse müssen daher als Nichtgleichgewichtsprozesse behandelt werden. Während das chemische Gleich-

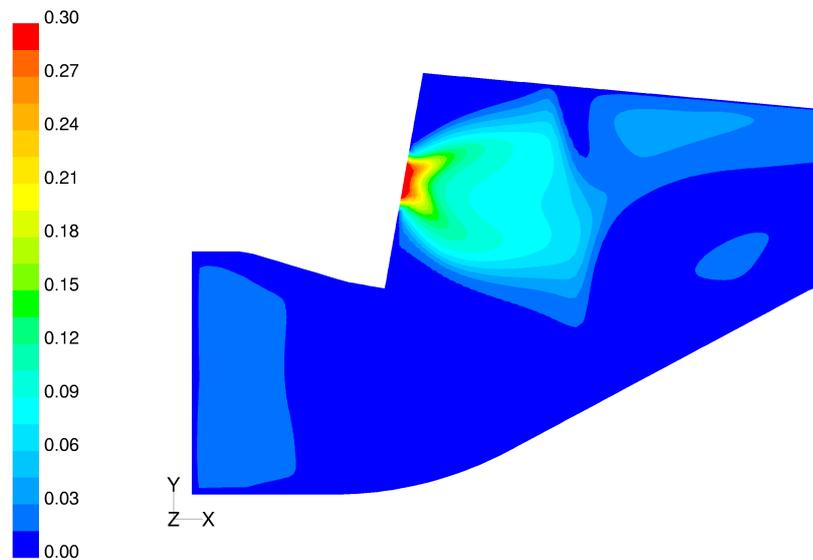


Bild 1.5: Ergebnisse einer Simulation der turbulenten Mischung in der Brennkammer der Fluggasturbine BR715. Dargestellt ist die räumliche Verteilung des zeitlich gemittelter Brennstoffanteile durch Angabe des mittleren Mischungsbruchs (zum Mischungsbruch siehe Kapitel 7).

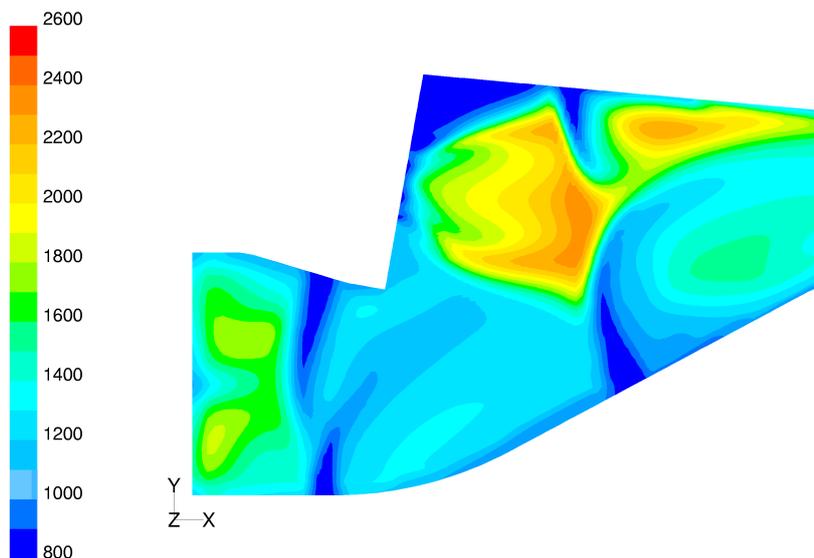


Bild 1.6: Verteilung der zeitlich gemittelten Temperatur (Angaben in Kelvin) in einer Schnittebene durch die Brennkammer der Fluggasturbine BR715

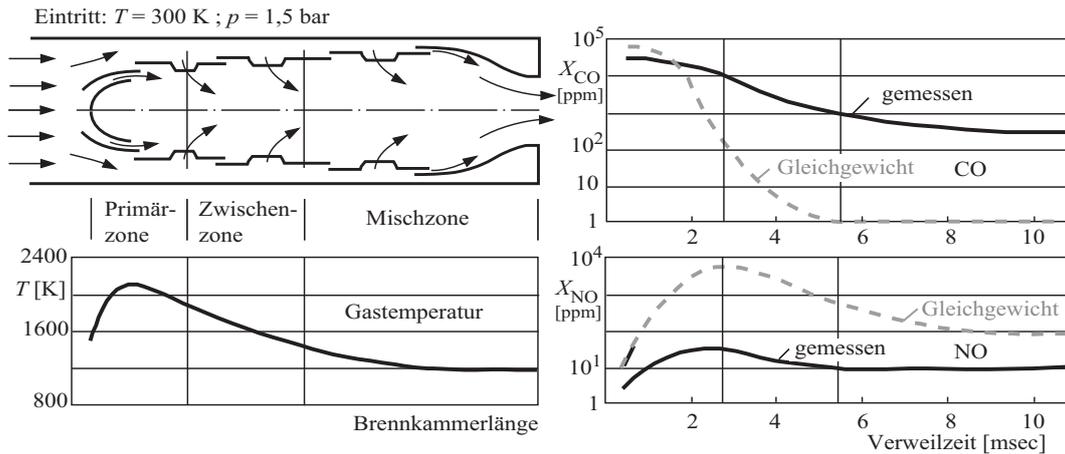


Bild 1.7: Mischung, Verbrennung und Schadstoffbildung in einer Fluggasturbine (schematisch)

gewicht mit Formeln aus der Thermodynamik berechnet werden kann, ist für das Nichtgleichgewicht das Hinzuziehen der chemischen Kinetik erforderlich.

Wir werden die Thermodynamik von Verbrennungsprozessen in Kapitel 2 und die Thermodynamik der Elektrochemie in Kapitel 3 behandeln. Die Reaktionskinetik homogener Gasreaktionen wird wir in Kapitel 4 thematisiert. In Kapitel 5 werden wir uns mit Zünd- und Löschvorgängen in homogenen Systemen beschäftigen. Als weiterführende Literatur wird das Buch *J. Warnatz, U. Maas: „Technische Verbrennung“, Springer-Verlag, 1993* empfohlen. In Kapitel 6 erfolgt eine Darstellung der Bilanzgleichungen für laminare und turbulente Strömungen. Schließlich werden in Kapitel 7 laminare Vormischflammen und in Kapitel 8 laminare Diffusionsflammen behandelt. Zum Abschluss werden wir technische Anwendungen der Elektrochemie in Kapitel 9 diskutieren.

2 Thermodynamik von Verbrennungsprozessen, chemisches Gleichgewicht

Das folgende Kapitel behandelt technische Verbrennungsprozesse unter dem thermodynamischen Gesichtspunkt. Es werden Stoff- und Wärmebilanzen aufgestellt und chemische Umwandlungen zugelassen. Grundlage der Berechnung der Endprodukte der Verbrennung sind die Stöchiometrie und die Annahme vollständiger Verbrennung. Die Energiebilanz erfordert die Einführung der Bildungsenthalpien. Im Weiteren wird das chemische Potential definiert und die Gleichgewichtskonstanten hergeleitet, mit deren Hilfe das chemische Gleichgewicht berechnet werden kann.

2.1 Die thermodynamische Betrachtungsweise

Thermodynamisches System

Ein thermodynamisches System ist als ein abgegrenzter Bereich definiert, der thermodynamischen Untersuchungen dient. Dazu denkt man sich das thermodynamische System von seiner Umgebung befreit und ersetzt die Wirkung der Umgebung auf das System durch die an der Systemgrenze wirksamen Kräfte und Energieflüsse. Die Begrenzungsfläche eines thermodynamischen Systems, die Systemgrenze, wird damit zu einer Kontrollfläche für Bilanzen (Massen-, Impuls- und Energiebilanz). Systemgrenzen können bezüglich ihrer Lage (ortsfest oder beweglich) sowie bezüglich ihrer Durchlässigkeit für Masse und/oder Energie unterschieden werden.

Als Beispiel betrachten wir die Brennkammer der Gasturbine in Bild 2.1. Die hier zweckmäßigerweise gewählte gestrichelt gekennzeichnete, ortsfeste Systemgrenze ist für Materie und Energie durchlässig. Die Brennkammer wird also durch ein offenes System beschrieben. Bei der Bilanzierung² sind für die Massen- und Energiebilanz die ein- und austretenden Massenströme, also \dot{m}_L (Luft), \dot{m}_B (Brennstoff) und \dot{m}_A (Abgas) und die Druck- und Temperaturverhältnisse an den Ein- und Austritten sowie die Wärmeströme zu berücksichtigen, die ohne Massentransport durch Wärme-

²An die Kontrollfläche des herausgeschnittenen Bilanzsystems werden alle für die Betrachtung relevanten physikalischen Größen eingetragen. Hier sind beispielhaft nur die Massenströme vermerkt, wie es für eine Massenbilanz ausreichen würde. Kräfte auf die Kontrollfläche oder Energieströme über die Kontrollfläche sind ausgeblendet. Übung: Vervollständigen Sie das Bild des isolierten Bilanzraums für eine durchzuführende Impuls- und Energiebilanz!

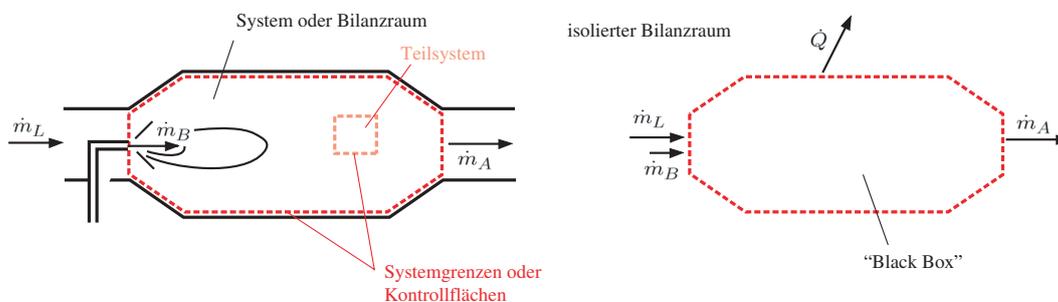


Bild 2.1: Beispiel: Massenbilanz an einer Brennkammer einer Fluggasturbine

leitung und evt. Strahlung die Bilanzgrenze übertreten. Den Details der räumlichen Verteilung innerhalb des Kontrollvolumens wird bei dieser Bilanzierung am offenen, durchströmten System keine Beachtung geschenkt; es wird also als eine *Black Box* betrachtet.

Thermodynamische Systeme können zum einen nach den Eigenschaften ihrer Systemgrenzen und zum anderen nach ihren inneren Eigenschaften wie folgt eingeteilt werden:

offenes System - die Systemgrenzen sind für Masse und Energie durchlässig

geschlossenes System - kein Massenaustausch, jedoch ein Energieaustausch über die Systemgrenzen ist möglich.

abgeschlossenes oder isoliertes System - ein System, bei dem weder der Austausch von Energie, noch von Masse möglich ist, wird als abgeschlossenes System bezeichnet.

Mit *adiabat* bezeichnet man den Sonderfall eines Systems, das keine Wärme mit der Umgebung austauscht. Jedes abgeschlossene System ist deshalb notwendigerweise auch *adiabat*. Ein offenes oder geschlossenes System kann dagegen sowohl *adiabat* als auch das Gegenteil nämlich *diabat* oder *diatherm* sein.

Homogenes System

Die makroskopischen Eigenschaften eines homogenen Systems werden als unabhängig vom Ort angenommen. Das heißt, sowohl die Zustandsgrößen (z. B. Druck p und Temperatur T) als auch die chemische Zusammensetzung ändern sich innerhalb der Systemgrenzen nicht. Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper können dabei als reine Phase (nur ein Stoff) oder als Mischphase, d. h. als Mischung verschiedener Stoffe gleicher Aggregatzustände vorliegen.

Ein thermodynamisches System kann, wie am Beispiel einer Brennkammer auf der linken Seite in Bild 2.1 dargestellt, in Teilsysteme unterteilt werden. Das hier dargestellte Teilsystem ermöglicht beispielsweise die Beschreibung der örtlich vorliegenden thermodynamischen Zustände in der Brennkammer. Dabei wird oft das Teilsystem als hinreichend klein angenommen - z.B. ein differentielles Teilvolumen - so dass die Mittelwerte der Zustandsgrößen in diesem Volumen als konstant angenommen werden können. Mehrzonenmodelle, wie sie bei der Berechnung der Verbrennung in Motoren vielfach Verwendung finden, teilen den Brennraum in derartige Teilsysteme auf.

2.2 Molenbruch und Massenbruch

Wenn zwischen einzelnen chemischen Komponenten Reaktionen stattfinden, bei denen andere Komponenten gebildet werden, bleiben deren Grundbausteine, die chemischen Elemente, erhalten. Das einzelne Atom, z. B. ein C- oder ein H-Atom, findet

sich nur in einem anderen Molekül beispielsweise CO_2 bzw. H_2O wieder.

Eine bestimmte Molekülsorte, wie etwa CH_4 oder O_2 , wird als chemische Komponente bezeichnet. Zur Beschreibung der Stoffumwandlung werden Konzentrationen der chemischen Komponenten definiert. Dabei werden in den verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen unterschiedliche Größen bevorzugt, nämlich Molekdichten und Molenbrüche in der chemischen Kinetik und Massenbrüche bei der Beschreibung von Strömungen mit chemischen Reaktionen. Diese Definition sollen im folgenden eingeführt werden.

Molenbruch

Gegeben seien die Anzahl der Moleküle der einzelnen chemischen Komponenten in einem homogenen System. Dies wird als Stoffmenge bezeichnet. Per Definition stellen $N_A = 6,0236 \cdot 10^{23}$ Moleküle die Stoffmenge eines Mols dar. N_A wird als Avogadro-Zahl bezeichnet. Es mögen insgesamt n Komponenten vorhanden sein. Mit der Anzahl der Moleküle sind auch die Partialmolzahlen n_i der Komponenten $i = 1, 2, \dots, n$ gegeben. Dann ist die Gesamtmolzahl

$$n_s = \sum_{i=1}^n n_i, \quad (2.1)$$

und der Molenbruch der i -ten Komponente

$$X_i \equiv \frac{n_i}{n_s} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (2.2)$$

(In der deutschsprachigen Literatur wird nach DIN-Norm vielfach ψ_i für den Molenbruch verwendet, die Bezeichnung X_i hat sich in der internationalen Literatur der Verbrennung durchgesetzt.)

Massenbruch

Bekannt seien weiterhin die Molmassen M_i der Komponenten (siehe Tabelle 2.3 unten). Zwischen der Partialmolzahl n_i und der Partialmasse m_i besteht die Beziehung

$$m_i = M_i n_i. \quad (2.3)$$

Die Gesamtmasse ist

$$m = \sum_{i=1}^n m_i, \quad (2.4)$$

und der Massenbruch der i -ten Komponente

$$Y_i \equiv \frac{m_i}{m} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (2.5)$$

(In der deutschsprachigen Literatur wird ξ_i für den Massenbruch verwendet.)

Definiert man nun die mittlere Molmasse M analog zu (2.3) durch

$$m = Mn_s, \quad (2.6)$$

so lässt sich diese mit Hilfe der Molenbrüche oder der Massenbrüche nach

$$M = \sum_{i=1}^n M_i X_i = \left[\sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{M_i} \right]^{-1} \quad (2.7)$$

berechnen. Mit (2.3) und (2.6) ergibt sich zwischen dem Molenbruch und dem Massenbruch die wichtige Beziehung

$$Y_i = \frac{M_i}{M} X_i. \quad (2.8)$$

Massenbruch der Elemente

Neben den Massenbrüchen der chemischen Komponenten sollen auch die Massenbrüche der chemischen Elemente eingeführt werden. Es sollen n_e chemische Elemente, z. B. C, H, O, N im System vorhanden sein. Da die chemischen Elemente während der chemischen Reaktion weder verbraucht noch erzeugt werden, bleibt auch die Masse m_i eines Elementes in einem homogenen System unverändert. Der Massenbruch des j -ten chemischen Elementes ist definiert durch

$$Z_j \equiv \frac{m_j}{m} \quad (j = 1, 2, \dots, n_e). \quad (2.9)$$

Dabei stellt m_j die Gesamtmasse aller Atome des Elementes j im System dar. Um m_j zu berechnen, werden die Atome des Elementes j aus allen Molekülen, in denen es auftritt, zusammengefasst und deren Gesamtmasse gebildet. Wenn a_{ij} die Anzahl der Atome des Elementes j in einem Molekül der Komponente i und M_j die Molmasse des Elementes j ist, ergibt sich

$$m_j = \sum_{i=1}^n \frac{a_{ij} M_j}{M_i} m_i \quad (2.10)$$

und für den Massenbruch des Elementes j

$$Z_j = \sum_{i=1}^n \frac{a_{ij} M_j}{M_i} Y_i = \frac{M_j}{M} \sum_{i=1}^n a_{ij} X_i \quad (j = 1, 2, \dots, n_e). \quad (2.11)$$

Während der chemischen Reaktion bleibt die Gesamtmasse erhalten, jedoch nicht notwendigerweise die Gesamtmolzahl. Es wäre daher auch nicht sinnvoll, einen Molenbruch der chemischen Elemente einzuführen.

Aus den Definitionen folgt für alle drei Größen jeweils

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n Y_i = 1, \quad \sum_{j=1}^{n_e} Z_j = 1. \quad (2.12)$$

Es wird sich in den folgenden Abschnitten zeigen, dass die Verwendung von Massenbrüchen für die Bilanzierung von Verbrennungsprozessen hilfreicher ist als die Verwendung von Molenbrüchen. Insbesondere der Massenbruch der chemischen Elemente und der daraus abgeleitete Mischungsbruch wird sich als außerordentlich nützlich erweisen.

Weitere Größen zur Beschreibung der Zusammensetzung

Vielfach wird unter dem Begriff der Konzentration C_i die Anzahl der Mole der Komponente i je Volumeneinheit, d. h. die partielle Molddichte verstanden

$$C_i \equiv \frac{n_i}{V}. \quad (2.13)$$

Dabei ist V das Volumen des Systems. Die Molddichte des Systems ist dann

$$C_s = \frac{n_s}{V} = \sum_{i=1}^n C_i. \quad (2.14)$$

Führt man die Dichte ρ und die Partialdichte ρ_i ein

$$\rho \equiv \frac{m}{V}, \quad \rho_i = \frac{m_i}{V} = \rho Y_i, \quad (2.15)$$

so gilt für die Molddichte der i -ten Komponente die Beziehung

$$C_i = \frac{\rho Y_i}{M_i}. \quad (2.16)$$

2.2.1 Die thermische Zustandsgleichung

In den meisten Verbrennungssystemen ist der Druck hinreichend klein bzw. die Temperatur hinreichend groß, so dass die Gültigkeit der thermischen Zustandsgleichung für ideale Gase vorausgesetzt werden kann. Da sich ein Gemisch idealer Gase wie ein einheitliches Gas mit der mittleren Molmasse M verhält, gilt mit (2.6) und (2.14)-(2.15) für die thermische Zustandsgleichung

$$p = n_s \frac{\mathcal{R}T}{V} = \frac{m\mathcal{R}T}{MV} = \frac{\rho\mathcal{R}T}{M} = C_s \mathcal{R}T. \quad (2.17)$$

Hierin ist \mathcal{R} die universelle Gaskonstante, $\mathcal{R} = 8,3147 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$. In vielen reaktionskinetischen Angaben wird noch die Einheit kcal ($1 \text{ kcal} = 4,1868 \text{ kJ}$) verwendet. Dabei erweist sich der Zahlenwert $\mathcal{R} = 1,986 \text{ kcal}/(\text{kmol K})$ oder näherungsweise $\mathcal{R} = 2 \text{ kcal}/(\text{kmol K})$ als praktisch. Da $1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ Nm}$ ist und $1 \text{ N/m}^2 = 10^{-5} \text{ bar} = 0,9869 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$, bietet sich bei Verwendung des Druckes in atm und der Molddichte in mol/cm^3 mitunter auch die Form $\mathcal{R} = 82,05 \text{ atm cm}^3/(\text{mol K})$ an.

Definiert man den Partialdruck p_i als denjenigen Druck, den die Moleküle einer chemischen Komponente auf die Wand eines Gefäßes ausüben

$$p_i = n_i \frac{\mathcal{R}T}{V} = C_i \mathcal{R}T, \quad (2.18)$$

so ergibt sich durch Summation über alle n Komponenten aus (2.17) und (2.1)

$$p = \sum_{i=1}^n p_i. \quad (2.19)$$

Diese Beziehung besagt, dass sich der Gesamtdruck additiv aus den Partialdrücken zusammensetzt, den die Stoffmengen der einzelnen Komponenten ausüben würden, wenn sie jeweils allein das Volumen ausfüllen würden. Diese Tatsache wurde 1802 von Dalton entdeckt und wird als Daltonsches Gesetz bezeichnet. Es gilt nur für ideale Gase.

Zwischen dem Molenbruch und dem Partialdruck der i -ten Komponente in einem Gemisch idealer Gase gilt mit den Gleichungen (2.2), (2.17) und (2.18) die Beziehung

$$p_i = pX_i. \quad (2.20)$$

Weiterhin lässt sich das Partialvolumen definieren

$$V_i = \frac{n_i \mathcal{R}T}{p}. \quad (2.21)$$

Es ist jenes Volumen, das die Mole der Komponente i einnehmen, wenn sie bei der Temperatur T unter dem Gesamtdruck p ständen. Für den Volumenanteil V_i gilt dann ebenfalls

$$v_i \equiv \frac{V_i}{V} = X_i, \quad (2.22)$$

d. h. der Volumenanteil ist in einem Gemisch idealer Gase gleich dem Molenbruch.

In diesem Abschnitt wurde ein homogenes, geschlossenes System oder Teilsystem mit vorgegebenen Gesamt- und Partialmassen, Gesamt- und Partialmengen und einem vorgegebenen Volumen angenommen. Die Betrachtung lässt sich auch auf offene Systeme anwenden, indem man statt der Gesamtmasse m und der Partialmassen m_i die Massenströme \dot{m} und \dot{m}_i oder die Mengenströme \dot{n} und \dot{n}_i und den Volumenstrom \dot{V} einführt. Für die Massen- und Molenbrüche ergeben sich keine Unterschiede.

Beispiel 2.1

Gesucht sind die Molenbrüche und die Elementenmassenbrüche eines CH_4 -Luftgemisches, das aus 5 Massenanteilen CH_4 und 95 Massenanteilen Luft besteht. Luft besteht näherungsweise zu 21% (Volumenanteil) aus O_2 und zu 79% aus N_2 .

Lösung

Nimmt man ideales Gasverhalten für Luft an, so sind die Volumenanteile identisch mit den Molenbrüchen. Mit den Molmassen $M_{\text{O}_2} \approx 32$ g/mol, $M_{\text{N}_2} \approx 28$ g/mol ergibt sich für die Massenanteile in der Luft daher

$$Y_{\text{O}_2,L} = \frac{M_{\text{O}_2} X_{\text{O}_2,L}}{M_{\text{O}_2} X_{\text{O}_2,L} + M_{\text{N}_2} X_{\text{N}_2,L}} \approx 0,23, \quad Y_{\text{N}_2,L} = 1 - Y_{\text{O}_2,L} \approx 0,77.$$

Das Gemisch enthält 5% (Massenanteile) Brennstoff, daher sind die Massenbrüche der Luftkomponenten im Gemisch

$$Y_{\text{O}_2} = 0,95 Y_{\text{O}_2,L} \approx 0,22, \quad Y_{\text{N}_2} = 0,95 Y_{\text{N}_2,L} \approx 0,73 \quad \text{und} \quad Y_{\text{CH}_4} \approx 0,05.$$

Schließlich folgt mit $M_{\text{CH}_4} \approx 16$ g/mol für die mittlere Molmasse des Brennstoff-Luft-Gemisches nach (2.7)

$$M = \left(\frac{Y_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} + \frac{Y_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + \frac{Y_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} \right)^{-1} \approx 27,5 \text{ g/mol}$$

und daraus mit $X_i = M/M_i Y_i$ für die Molenbrüche des Gemisches

$$X_{\text{O}_2} \approx 0,19, \quad \text{und} \quad X_{\text{N}_2} \approx 0,72 \quad \text{und} \quad X_{\text{CH}_4} = 1 - X_{\text{O}_2} - X_{\text{N}_2} \approx 0,09.$$

Aus den Massenbrüchen der Komponenten ergeben sich mit (2.11) und $M_{\text{H}} = 1$ g/mol und $M_{\text{C}} = 12$ g/mol die Massenbrüche der Elemente zu

$$Z_{\text{H}} = 0,0125, \quad Z_{\text{C}} = 0,0375, \quad Z_{\text{O}} = Y_{\text{O}_2}, \quad Z_{\text{N}} = Y_{\text{N}_2}.$$

In dieser Lösung werden der Einfachheit halber ganzzahlige Werte für die Molmassen verwendet (vgl. jedoch Tabelle 2.4).

2.3 Die Massenbilanz

Eines der Grundgesetze der Physik besagt, dass die Masse eines geschlossenen Systems erhalten bleibt (Relativistische Effekte, d. h. Umwandlungen von Masse in Energie, werden ausgeschlossen). Aus einem offenen System dem die Massenströme $\dot{m}_{1,e}$ und $\dot{m}_{2,e}$ zugeführt werden, muss dementsprechend im stationären Fall ein gleich großer Massenstrom $\dot{m}_{1,a}$ wieder ausströmen, vgl. Bild 2.2. Bei instationären Prozessen muss die Zunahme oder Abnahme der Masse im System gleich dem Unterschied von zuströmenden und abströmenden Massenstrom sein. Massenbilanzen sind unverzichtbarer Bestandteil der thermodynamischen Analyse eines Prozesses.

Die allgemeine Form der Gesamtmassenbilanz lautet bei mehreren ein- und austretenden Massenströmen

$$\frac{dm(t)}{dt} = \sum_i \dot{m}_{e,i}(t) - \sum_j \dot{m}_{a,j}(t). \quad (2.23)$$

und bringt zum Ausdruck, dass sich die Massenänderung in einem System mit der Zeit aus dem Unterschied der einströmenden und ausströmenden Masse ergibt, wobei diese Ströme selbst auch zeitabhängig sein können.

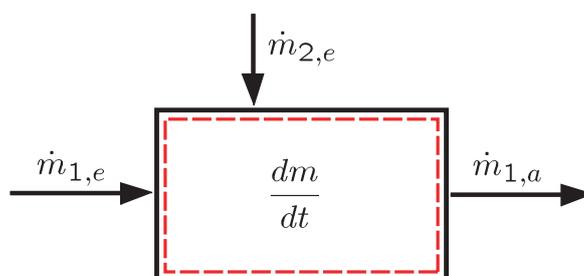


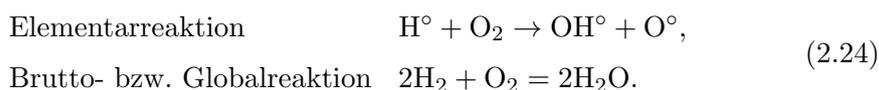
Bild 2.2: Massenbilanz für ein offenes System

2.4 Mengen- und Massenbilanz bei chemischer Stoffumwandlung

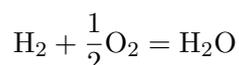
Bei der Darstellung chemischer Reaktionsvorgänge mit Hilfe von chemischen Reaktionsgleichungen hat man streng zu unterscheiden zwischen

1. Gleichungen, die *Elementarreaktionen* darstellen, wie sie sich aus reaktiven Stößen der beteiligten Moleküle bzw. Atome im mikroskopischen Bereich ergeben. Für solche Reaktionen lassen sich, wie in Kapitel 4 gezeigt werden wird, Reaktionsgeschwindigkeiten experimentell oder theoretisch bestimmen, so dass die für die Reaktion benötigte Zeit ebenfalls ermittelt werden kann.
2. Gleichungen, die nur den globalen Umsatz von den Ausgangsstoffen zu den Endprodukten beschreiben. Sie legen nur die Verhältnisse der Molzahlen bei der Reaktion fest, während der zeitliche Verlauf der Reaktion ohne Bedeutung bleibt. Wir werden solche Reaktionen als *Brutto-* oder *Globalreaktionen* bezeichnen.

Zur Unterscheidung des Informationsgehaltes dieser beiden Arten von Reaktionsgleichungen sollen im folgenden Elementarreaktionen mit Pfeilen und Brutto- oder Globalreaktionen mit Gleichheitszeichen dargestellt werden, beispielsweise



Beide Gleichungen beschreiben die Elementenbilanz bei einer chemischen Stoffumwandlung. In der ersten Gleichung reagiert das H° -Radikal mit O_2 und bildet die beiden Radikale OH° und O° . Als Radikale werden solche Atome oder Moleküle bezeichnet, die eine oder mehrere freie chemische Valenzen besitzen, also chemisch ungesättigt sind. Die freien Valenzen werden mit einem hochgestellten Kreis bezeichnet. Die zweite Reaktion stellt die Bruttoreaktion zwischen H_2 und O_2 dar. Zum Beispiel kann die Verbrennung von Wasserstoff H_2 mit Sauerstoff O_2 zu Wasser H_2O mit der gleichen Berechtigung auch in der Form



geschrieben werden. Diese Freiheit gilt jedoch nicht für Elementarreaktionen, denen die wirklich ablaufenden physikalisch-chemischen Vorgänge zu Grunde liegen. In beiden Fällen, bei Elementarreaktionen wie bei Globalreaktionen, muss die Elementenerhaltung erfüllt sein. So steht in diesem Beispiel auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung die gleiche Anzahl von H° -Atomen und von O° -Atomen.

Schreibt man die obige Bruttoreaktionsgleichung durch Multiplikation mit den jeweiligen Molmassen (jeweils nur angenäherte ganzzahlige Werte) an, so findet man



als Massenbilanz bei der Verbrennung von H_2 .

Schreibt man eine Elementarreaktion in der Form



so bezeichnet ν'_i den stöchiometrischen Koeffizienten eines Reaktanten, ν''_i denjenigen eines Produktes. Hierbei symbolisiert $[X_i]$ die chemische Bezeichnung der Komponente i . Wenn die Komponente i während der Elementarreaktion verbraucht wird, ist $\nu''_i = 0$, wird sie erzeugt, so ist $\nu'_i = 0$. Der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i ist als Differenz

$$\nu_i \equiv \nu''_i - \nu'_i \quad (2.26)$$

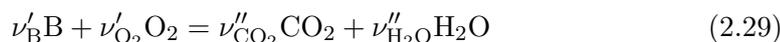
definiert. Ähnliches gilt auch für eine Globalreaktion. Daher kann man eine Globalreaktion auch in der Form schreiben

$$\sum_{i=1}^n \nu_i [X_i] = 0. \quad (2.27)$$

Für Systeme von Globalgleichungen mit r Reaktionen gilt analog

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ik} [X_i] = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r). \quad (2.28)$$

Dabei ist ν_{ik} der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der k -ten Reaktion. Als Beispiel soll die Globalgleichung für die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes (z. B. Methan CH_4 oder Propan C_3H_8) oder auch eines Alkohols (z. B. Methanol CH_3OH) zu CO_2 und H_2O betrachtet werden. Der Brennstoff soll im folgenden immer durch das Symbol B bezeichnet werden.



Der Brennstoff möge a_{BH} Atome Wasserstoff, a_{BC} Atome Kohlenstoff und a_{BO} Atome Sauerstoff enthalten. Dann sind die stöchiometrischen Koeffizienten wegen der Elementenerhaltung

$$\begin{aligned} \nu''_{\text{CO}_2} &= a_{\text{BC}} \nu'_B \\ \nu''_{\text{H}_2\text{O}} &= a_{\text{BH}} \nu'_B / 2 \\ \nu'_{\text{O}_2} &= \nu''_{\text{CO}_2} + \nu''_{\text{H}_2\text{O}} / 2 - a_{\text{BO}} \nu'_B / 2. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Vielfach wird der stöchiometrische Koeffizient des Brennstoffs ν'_B zu eins gesetzt.

Hinsichtlich der Molenbrüche sagt (2.27), dass beim Umsatz von ν_1 Molen der ersten Komponente ν_i Mole der Komponente i umgesetzt werden. Ebenso werden bei Umsatz von $\nu_1 M_1$ kg der ersten Komponente $\nu_i M_i$ kg der Komponente i umgesetzt. Dies kann man in differentieller Schreibweise durch die Beziehungen

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_1}{\nu_1}, \quad \frac{dm_i}{\nu_i M_i} = \frac{dm_1}{\nu_1 M_1}, \quad \frac{dY_i}{\nu_i M_i} = \frac{dY_1}{\nu_1 M_1} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.31)$$

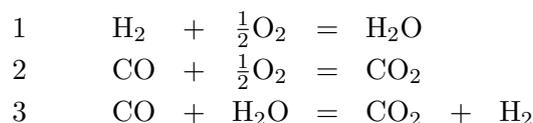
ausdrücken. Die letzte Gleichung folgt mit (2.5) aus der Erhaltung der Gesamtmasse während der Reaktion. Sie lässt sich, ausgehend vom Ausgangszustand des unverbrannten Gemischs, der im folgenden mit dem Index u bezeichnet werden soll, integrieren. So kann z. B. der Massenbruch des Sauerstoffs Y_{O_2} bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes oder Alkohols entsprechend (2.29) als Funktion des Massenbruchs des Brennstoffs Y_B und den Ausgangsmassenbrüchen angegeben werden.

$$\frac{Y_{\text{O}_2} - Y_{\text{O}_2,u}}{\nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}} = \frac{Y_B - Y_{B,u}}{\nu'_B M_B} \quad (2.32)$$

Einfache lineare Beziehungen zwischen Unbekannten dieser Art werden vielfach als Kopplungsbeziehungen bezeichnet. Sie erlauben es unter der Annahme einer einzigen Bruttoreaktion die Zahl der unbekanntenen Massenbrüche auf einen einzigen zu reduzieren. Eine ähnliche Kopplung kann unter weiteren Annahmen auch mit der Temperatur hergestellt werden.

2.5 Lineare Abhängigkeit der Reaktionsgleichungen

Bei der Aufstellung von chemischen Globalgleichungen kann man unterschiedliche Formulierungen mit gleicher Berechtigung wählen. Zum Beispiel können für ein System, das die Komponenten H_2 , H_2O , CO , O_2 und CO_2 enthält, die Gleichungen



aufgestellt werden. Für dieses Beispiel erkennt man sofort, dass nicht alle Gleichungen voneinander unabhängig sind. So erhält man durch Subtraktion der ersten von der zweiten Gleichung die dritte. Dies bezeichnet man als lineare Abhängigkeit der Reaktionsgleichungen. Bei größeren Reaktionsschemata lassen sich lineare Abhängigkeiten nicht mehr so leicht feststellen. Dann muss man dazu übergehen, die linear unabhängigen Reaktionen mit Hilfe der Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten zu bestimmen. Die Matrix ν_{ik} hat für das oben aufgeführte Beispiel die Form

	H_2	H_2O	CO	O_2	CO_2
1	-1	1	0	-1/2	0
2	0	0	-1	-1/2	1
3	1	-1	-1	0	1

Generell gilt, dass der Rang der Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten immer gleich der Zahl der linear unabhängigen Reaktionen ist. Diese soll mit n_l bezeichnet werden. Die lineare Abhängigkeit von Reaktionen ist nur im chemischen Gleichgewicht (siehe unten) von Bedeutung, nicht jedoch bei der kinetischen Beschreibung mittels Elementarreaktionen (siehe Kapitel 4). Wir werden sehen, dass im Fall des chemischen Gleichgewichts durch das Massenwirkungsgesetz n_l Gleichgewichtskonstanten und damit n_l Beziehungen zwischen den Konzentrationen der chemischen Komponenten hergestellt werden. Neben diesen Beziehungen stehen noch n_e Gleichungen der Form (2.11) für die Massenbrüche der Elemente zur Verfügung, die die Elementenerhaltung beschreiben. Um die Konzentrationen von n Komponenten im Gleichgewicht eindeutig zu bestimmen, hat man also $n_l + n_e$ Beziehungen. Dies führt auf die Gleichung

$$n_l = n - n_e. \quad (2.33)$$

Diese Gleichung gilt allgemein, sie legt für n chemische Komponenten, in denen n_e chemische Elemente vorhanden sind, die Anzahl der linear unabhängigen Reaktionsgleichungen eindeutig fest. Für ein gegebenes Reaktionsschema lassen sich n_l linear unabhängige Reaktionen z. B. so ermitteln, indem man, ausgehend von n_e als vorhanden angenommenen Ausgangskomponenten, mit jeder Reaktion jeweils nur eine weitere neu hinzukommende Komponente einführt.

2.6 Stöchiometrische Mischung bei Einkomponentenbrennstoffen

Wir wollen zunächst den Fall betrachten, dass der Brennstoff nur aus einer chemischen Komponente besteht. Dann stellt sich die Frage, bei welchem Verhältnis von Brennstoff und Sauerstoff die Mischung optimal ist, so dass eine vollständige Verbrennung zu den Endprodukten CO_2 und H_2O erfolgen kann, ohne dass eines der beiden Edukte übrig bleibt. Ein solches Gemisch nennt man ein stöchiometrisches Gemisch.

In einem stöchiometrischen Gemisch ist das Verhältnis der Molzahlen (und daher auch der Molenbrüche) von Brennstoff und Luft vor der Verbrennung durch das Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten, bei Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen durch diejenigen der Reaktionsgleichung (2.29), gegeben

$$o_{\min,m} = \frac{n_{\text{O}_2,u}}{n_{\text{B},u}} \Big|_{st} = \frac{X_{\text{O}_2,u}}{X_{\text{B},u}} \Big|_{st} = \frac{\nu'_{\text{O}_2}}{\nu'_{\text{B}}}. \quad (2.34)$$

Dieses Verhältnis wird auch als der molare (Index m) Mindestsauerstoffbedarf $o_{\min,m}$ bezeichnet. Für den auf die Massenbrüche bezogenen Mindestsauerstoffbedarf o_{\min} (ohne Index m) soll der stöchiometrische Bruch ν eingeführt werden

$$o_{\min} = \frac{m_{\text{O}_2,u}}{m_{\text{B},u}} \Big|_{st} = \frac{Y_{\text{O}_2,u}}{Y_{\text{B},u}} \Big|_{st} = \frac{\nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{\nu'_{\text{B}} M_{\text{B}}} \equiv \nu. \quad (2.35)$$

Damit kann man die Kopplungsbeziehung (2.32) auch schreiben

$$\nu Y_{\text{B}} - Y_{\text{O}_2} = \nu Y_{\text{B},u} - Y_{\text{O}_2,u}. \quad (2.36)$$

Man sieht, dass für eine stöchiometrische Zusammensetzung die rechte Seite von (2.36) verschwindet. Dies bedeutet, dass bei vollständigem Verbrauch des Brennstoffes, d.h. wenn Y_{B} null wird, auch Y_{O_2} null wird und umgekehrt. Dies entspricht der Definition eines stöchiometrischen Gemischs.

2.7 Der Mischungsbruch

Der Mischungsbruch ist in der Verbrennung eine sehr nützliche Variable, im Besonderen für Diffusionsflammen. Hier wird er zunächst für ein homogenes System präsentiert. In einem System, in welchem ein Brenngasstrom (Index 1) mit dem Massenstrom \dot{m}_1 mit einem Oxidatorstrom (Index 2) mit dem Massenstrom \dot{m}_2 gemischt wurde, repräsentiert der Mischungsbruch den Massenanteil des Brenngasstroms in der Mischung.

$$Z = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}. \quad (2.37)$$

Sowohl der Brenngasstrom als auch der Oxidatorstrom können inerte Komponenten wie zum Beispiel Stickstoff enthalten. Der Massenanteil $Y_{\text{B},1}$ des Brenngases in der Mischung ist proportional zu dem Massenanteil im ursprünglichen Brenngasstrom

$$Y_{\text{B},u} = Y_{\text{B},1} Z. \quad (2.38)$$

In (2.38) ist $Y_{\text{B},1}$ der Massenanteil des Brenngases im Brenngasstrom. Da $1 - Z$ den Massenteil des Oxidatorstroms in der Mischung repräsentiert, erhält man den

Massenanteil des Sauerstoffs in der Mischung durch

$$Y_{O_2,u} = Y_{O_2,2}(1 - Z). \quad (2.39)$$

In (2.39) ist $Y_{O_2,2}$ der Massenanteil des Sauerstoffs im Oxidatorstrom ($Y_{O_2,2} = 0,232$ in Luft). Setzt man (2.38) und (2.39) in (2.36) bekommt man den Mischungsbruch als Variable, welche die Massenanteile des Brenngases und des Sauerstoffs verbindet

$$Z = \frac{\nu Y_B - Y_{O_2} + Y_{O_2,2}}{\nu Y_{B,1} + Y_{O_2,2}}. \quad (2.40)$$

Für eine stöchiometrische Mischung erhält man mit $\nu Y_B = Y_{O_2}$ den stöchiometrischen Mischungsbruch

$$Z_{st} = \left[1 + \frac{\nu Y_{B,1}}{Y_{O_2,2}}\right]^{-1}. \quad (2.41)$$

Für $Z < Z_{st}$ ist zu wenig Brenngas vorhanden und man spricht von einem mageren Gemisch. Die Verbrennung ist abgeschlossen, wenn das gesamte Brenngas verbraucht ist. Daraus ergibt sich $Y_{B,b} = 0$ (Index b für verbrannt). Der übrige Sauerstoffmassenanteil im verbrannten Brennstoff wird über (2.39) mit (2.40) zu

$$Y_{O_2,b} = Y_{O_2,2} \left(1 - \frac{Z}{Z_{st}}\right), \quad Z \leq Z_{st} \quad (2.42)$$

berechnet. Analog folgt für $Z \geq Z_{st}$, dass zu wenig Sauerstoff vorhanden ist. In diesem Fall spricht man von einem fetten Gemisch. Die Verbrennung bricht in diesem Fall ab, wenn der gesamte Sauerstoff verbraucht wurde und damit $Y_{O_2,b} = 0$ gilt. Daraus folgt, dass

$$Y_{B,b} = Y_{B,1} \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}}, \quad Z \geq Z_{st} \quad (2.43)$$

ist.

2.8 Stöchiometrische Mischung bei beliebigen Brennstoffen

Während bei einem gasförmigen Einkomponentenbrennstoff die Stöchiometrie durch die Umsatzgleichung in einfacher Weise vorgegeben werden kann, bietet sich bei gasförmigen Brennstoffgemischen und bei festen und flüssigen Brennstoffen eine Vorgehensweise an, die die Elementenbilanz unmittelbar berücksichtigt. Dabei wird zunächst eine Elementaranalyse durchgeführt. Diese liefert die Elementenmassenbrüche $Z_{B,j}$ der brennbaren Elemente C und H, also $Z_{B,C}$ und $Z_{B,H}$ sowie die des im Brennstoff gebundenen Sauerstoffs $Z_{B,O}$. Weiterhin kann im Brennstoff Stickstoff vorhanden sein, der jedoch als inerte Komponente für die Stöchiometrie keine Rolle spielt. Feste inerte Komponenten können in der Sammelbezeichnung Asche zusammengefasst werden. Der Einfachheit halber soll Schwefel, obwohl er oxidierbar ist, nicht als zusätzliches Element betrachtet werden. Bei den in Verbrennungsprozessen i. Allg. zu fordernden niedrigen Schwefelanteilen wirkt sich diese Vernachlässigung auf die Berechnung des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses kaum aus.

Bei Brennstoffen und Brennstoffgemischen, bei denen die Komponenten und deren Massenbrüche im Brennstoff bekannt sind, lässt sich die Elementaranalyse nach (2.11) berechnen, in anderen Fällen muss sie experimentell ermittelt werden. Der

Mindestsauerstoffbedarf o_{\min} ist dann diejenige Masse Sauerstoff pro Masse Brennstoff, die für die vollständige Verbrennung zu CO_2 und H_2O notwendig ist. Er wird berechnet, indem man den Sauerstoffbedarf für die Verbrennung der einzelnen Elemente aufaddiert und davon den im Brennstoff vorhandenen Elementenanteil des Sauerstoffs abzieht. Aus den Umsatzgleichungen folgt für den Mindestsauerstoffbedarf o_{\min} des Kohlenstoffes bzw. des molekularen Wasserstoffes

$$o_{\min,\text{C}} = \left. \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} \right|_{st} = \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{C}}} = 2,664, \quad (2.44)$$

$$o_{\min,\text{H}} = \left. \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{H}}} \right|_{st} = \frac{M_{\text{O}_2}}{2M_{\text{H}_2}} = 7,937. \quad (2.45)$$

Der Mindestsauerstoffbedarf des Brennstoffes ist daher die Summe des für die Verbrennung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes aus dem Brennstoff mindestens benötigten Sauerstoffs abzüglich des darin bereits vorhandenen Sauerstoffs

$$o_{\min} = o_{\min,\text{C}} Z_{\text{B,C}} + o_{\min,\text{H}} Z_{\text{B,H}} - Z_{\text{B,O}} = 2,664 Z_{\text{B,C}} + 7,937 Z_{\text{B,H}} - Z_{\text{B,O}}. \quad (2.46)$$

2.9 Mindestluftbedarf und Luftzahl λ

Wenn der Mindestsauerstoffbedarf o_{\min} bzw. $o_{\min,m}$ bekannt ist, kann der Mindestluftbedarf leicht ermittelt werden. Er ist definiert als diejenige Masse Luft pro Masse Brennstoff (bzw. Stoffmenge Luft pro Stoffmenge Brennstoff), die für die vollständige Verbrennung mindestens notwendig ist. Bei Berücksichtigung des Massenbruchs von O_2 in der Luft $Y_{\text{O}_2,\text{Luft}} = 0,232$, bzw. des Molenbruchs $X_{\text{O}_2,\text{Luft}} = 0,21$ ergibt sich

$$\ell_{\min} = \frac{o_{\min}}{Y_{\text{O}_2,\text{Luft}}}, \quad \ell_{\min,m} = \frac{o_{\min,m}}{X_{\text{O}_2,\text{Luft}}} \Rightarrow \ell_{\min} = \frac{o_{\min}}{0,232}, \quad \ell_{\min,m} = \frac{o_{\min,m}}{0,21}. \quad (2.47)$$

In einem vorhandenen Brennstoff-Luft-Gemisch bezeichnet man das Verhältnis der Masse der Luft pro Masse Brennstoff mit ℓ , das Mengenverhältnis mit ℓ_m . Dann ist das Luftverhältnis λ für beide definiert als

$$\lambda = \frac{\ell}{\ell_{\min}} = \frac{\ell_m}{\ell_{\min,m}}. \quad (2.48)$$

In der englischsprachigen Literatur wird vielfach das Brennstoffverhältnis ϕ verwendet. Zwischen dem Brennstoffverhältnis ϕ und dem Luftverhältnis λ besteht die Beziehung

$$\phi = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.49)$$

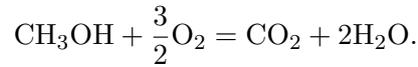
Das Brennstoffverhältnis ϕ wird mitunter, weniger präzise, auch als Mischungsverhältnis bezeichnet. Ein Gemisch $\lambda < 1$, $\phi > 1$ nennt man unterstöchiometrisches (fettes) Gemisch, eines mit $\lambda > 1$, $\phi < 1$ überstöchiometrisches (mageres) Gemisch.

Beispiel 2.2

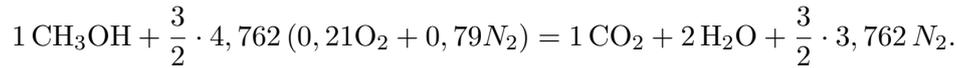
Methanol (CH_3OH) soll mit einem Luftverhältnis von $\lambda = 1,2$ vollständig verbrannt werden. Man berechne durch entsprechende Ergänzung der Reaktionsgleichung die Anzahl der Mole der im Abgas vorhandenen Komponenten, wenn 1 mol des Brennstoffs verbraucht wird.

Lösung

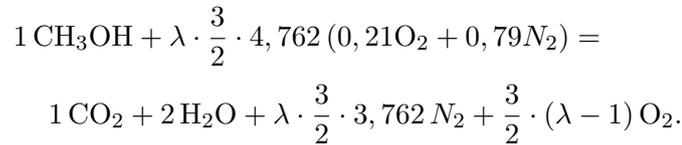
Die Bruttoreaktionsgleichung für die Verbrennung von Methanol lautet



Der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der Luft beträgt 0,21, d. h., um 1 mol O₂ bereitzustellen, braucht man 1/0,21 mol = 4,762 mol Luft. Damit lautet die um N₂ ergänzte Bruttoreaktionsgleichung für die Methanolverbrennung mit Luft



Die linke Seite dieser Beziehung gibt die Zusammensetzung des stöchiometrischen Brennstoff-Luft-Gemisches wieder. Auf der rechten Seite steht die Zusammensetzung des stöchiometrischen Verbrennungsgases, d. h. desjenigen Gasgemisches, das durch die vollständige Verbrennung des Brennstoffes mit der gerade dazu erforderlichen Luftmenge entsteht. Unter Berücksichtigung des Luftverhältnisses $\lambda = 1,2$ wird daraus



Die Verbrennung mit einem Luftverhältnis von $\lambda > 1$ ist nicht mehr stöchiometrisch (überstöchiometrisch). Das Verbrennungsgas besteht jetzt aus dem stöchiometrischen Verbrennungsgas und der überschüssigen Luft, also überschüssigem Sauerstoff und Stickstoff.

2.10 Abgaszusammensetzung bei magerer Verbrennung

Wird der Brennstoff als Bezugskomponente gewählt und nach (2.31) vom unverbrannten Zustand (Index u) bis zum Endzustand (Index b) integriert, ergibt sich:

$$n_{i,b} - n_{i,u} = \frac{\nu_i}{\nu_B} (n_{B,b} - n_{B,u}) \\ m_{i,b} - m_{i,u} = \frac{\nu_i M_i}{\nu_B M_B} (m_{B,b} - m_{B,u}) \quad (2.50) \\ Y_{i,b} - Y_{i,u} = \frac{\nu_i M_i}{\nu_B M_B} (Y_{B,b} - Y_{B,u}).$$

Bei magerer Verbrennung ist $n_{B,b} = 0$, $m_{B,b} = 0$ und $Y_{B,b} = 0$, da der Brennstoff vollständig verbraucht wird. Für CO₂ und H₂O gilt $\nu_{\text{CO}_2} = \nu''_{\text{CO}_2}$ und $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = \nu''_{\text{H}_2\text{O}}$, für den Brennstoff $\nu_B = -\nu'_B$. Somit können auch die Molzahlen bzw. Massen der Produkte CO₂ und H₂O im Abgas (Index b) aus der Reaktionsgleichung bestimmt werden:

$$n_{\text{CO}_2,b} - n_{\text{CO}_2,u} = \frac{\nu''_{\text{CO}_2}}{\nu'_B} n_{B,u}, \quad n_{\text{H}_2\text{O},b} - n_{\text{H}_2\text{O},u} = \frac{\nu''_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu'_B} n_{B,u} \quad (2.51)$$

$$m_{\text{CO}_2,b} - m_{\text{CO}_2,u} = \frac{\nu''_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}}{\nu'_B M_B} m_{B,u}, \quad m_{\text{H}_2\text{O},b} - m_{\text{H}_2\text{O},u} = \frac{\nu''_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu'_B M_B} m_{B,u}. \quad (2.52)$$

Für den Restsauerstoff gilt

$$n_{\text{O}_2\text{Rest}} = (\lambda - 1) \frac{\nu'_{\text{O}_2}}{\nu'_B} n_{\text{B},u} \quad , \quad m_{\text{O}_2\text{Rest}} = (\lambda - 1) \frac{\nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{\nu'_B M_B} m_{\text{B},u}. \quad (2.53)$$

Verallgemeinert man das Beispiel aus der Übung auf Seite 19, so gilt für den Stickstoff, da dieser an der Reaktion nicht teilnimmt, weiterhin

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2,b} &= n_{\text{N}_2,u} = 0,79 \ell_m n_{\text{B},u} \\ m_{\text{N}_2,b} &= m_{\text{N}_2,u} = 0,768 \ell m_{\text{B},u}. \end{aligned} \quad (2.54)$$

2.11 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Grundlage der Berechnung des Energieumsatzes in reagierenden Systemen ist der erste Hauptsatz der Thermodynamik. Er beschreibt das Prinzip von der Erhaltung der Energie und gibt einen quantitativen Zusammenhang an zwischen verschiedenen Energieformen. Insofern definiert der erste Hauptsatz die innere Energie U . Die Gesamtenergie eines Systems ist die Summe aus innerer Energie, kinetischer und potenzieller Energie

$$E = U + E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}.$$

Die innere Energie wird als kalorische Zustandsgröße bezeichnet. Aus ihr lassen sich weitere kalorische Zustandsgrößen ableiten, z. B. die Enthalpie H , die freie innere Energie A und die freie Enthalpie oder Gibbsche Enthalpie G . Die kinetische Energie ist $E_{\text{kin}} = mc^2/2$, wobei mit c der Betrag der Geschwindigkeit bezeichnet ist, die potenzielle Energie im Schwerfeld der Erde lautet bei konstant angenommener Erdbeschleunigung $E_{\text{pot}} = -m\vec{g} \cdot \vec{r}$. Wenn speziell der Erdbeschleunigungsvektor \vec{g} entgegen der z -Koordinate gerichtet ist, ergibt sich für die potenzielle Energie $E_{\text{pot}} = mgz$.

Zwischen verschiedenen Zustandsgrößen bestehen funktionale Zusammenhänge wie

$$U = U(T, V). \quad (2.55)$$

Eine solche Beziehung heißt kalorische Zustandsgleichung. Über die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, V)$ sind Volumen, Druck und Temperatur voneinander abhängig, so dass die innere Energie auch wahlweise als Funktion der anderen Zustandsgrößen geschrieben werden kann. Zusätzlich sei darauf hingewiesen, dass in Systemen mit verschiedenen chemischen Komponenten, insbesondere wenn sich die Zusammensetzung im System durch chemische Reaktionen ändern kann, die innere Energie außerdem von der Zusammensetzung des Systems also den Teilchenzahlen der chemischen Komponenten abhängt, worauf ab Abschnitt 2.11 eingegangen werden soll.

Die soeben genannte kalorische Zustandsgröße Enthalpie ist definiert durch

$$H = U + pV. \quad (2.56)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite stellt die später auf Seite 25 eingeführte Ein- und Ausschleubarbeit dar, die aufgewendet werden muss oder frei wird, wenn Materie die Systemgrenze überschreitet. In der Enthalpie ist diese mit der inneren Energie zusammengefasst. Die Enthalpie als Bilanzgröße findet deshalb insbesondere dann

Verwendung, wenn Massenaustausch über die Grenzen eines Kontrollraums hinweg zu berücksichtigen ist (siehe auch den Abschnitt auf Seite 27 folgende).

Für ein ideales Gas gilt mit der thermischen Zustandsgleichung auch der Zusammenhang

$$H = U + mRT. \quad (2.57)$$

Hierin ist $R = \mathcal{R}/M$ die spezielle Gaskonstante. Für Luft in ihrer üblichen Zusammensetzung hat diese zum Beispiel den Zahlenwert $R = 287 \text{ kJ}/(\text{kg K})$.

Die genannten kalorischen Zustandsgrößen sind extensive Größen. Bei einer Zunahme der im System eingeschlossenen Materiemenge verhalten sie sich additiv. Oft wird mit den zugehörigen intensiven Zustandsgrößen gearbeitet, die bei der genannten Skalierung des Systems unverändert bleiben. Es werden dabei zwei Formen unterschieden: die auf die Masse bezogenen intensiven Zustandsgrößen werden als spezifische Größen bezeichnet, z. B. die spezifische Gesamtenergie $e = E/m$ und die spezifische innere Energie $u = U/m$, dagegen werden die auf ein Mol bezogenen Größen molar genannt, z. B. molare innere Energie $u_m = U/n_s$. Entsprechend sind die Bildungen für die spezifische Enthalpie $h = H/m$ und die molare Enthalpie $h = H/n_s$.

Auch für thermische Zustandsgrößen werden vielfach intensive Größen definiert. Hier ist insbesondere das Volumen V zu erwähnen. Das spezifische Volumen ist $v = V/m$ und das molare Volumen $v_m = V/n_s$. In der Thermodynamik ist es gebräuchlich, statt der Dichte $\rho = m/V$ das spezifische Volumen $v = V/m$ mit

$$\rho = 1/v \quad (2.58)$$

zu verwenden. Demgegenüber sind die anderen bisher eingeführten thermischen Zustandsgrößen Druck p und Temperatur T per se intensive Zustandsgrößen.

Die in einem System gespeicherte Energie ändert sich auch auf Grund von zu- und abgeführten Energieströmen. Der Energieinhalt eines Systems wird erhöht, wenn ihm Wärme zugeführt wird und vermindert, wenn es Arbeit an die Umgebung des Systems abgibt. Die zugeführte Wärme und die zugeführte Arbeit werden bei der Bilanzierung am System deshalb als positiv bewertet. In Bild 2.3 sind die durch die Massenströme $\dot{m}_{1,e}$ und $\dot{m}_{2,e}$ über die Systemgrenze zugeführten Energieströme mit $\dot{E}_{1,e} = \dot{m}_{1,e}e_{1,e}$ und $\dot{E}_{2,e} = \dot{m}_{2,e}e_{2,e}$ bezeichnet, der entsprechende abgeführte Energiestrom mit $\dot{E}_{1,a} = \dot{m}_{1,a}e_{1,a}$. Die zugeführten Wärmen pro Zeiteinheit wurden mit \dot{Q}_k und die zugeführten Arbeiten pro Zeiteinheit, die Leistungen P_l , wurden mit \dot{W}_l bezeichnet.

$$\frac{dE}{dt} = \sum_i \dot{m}_{i,e} e_{i,e} - \sum_j \dot{m}_{j,a} e_{j,a} + \sum_k \dot{Q}_k + \sum_l \dot{W}_l. \quad (2.59)$$

Im folgenden sollen die Volumenänderungsarbeit und die Verschiebearbeit betrachtet werden. Die Volumenänderungsarbeit tritt an einem System auf, falls sich Systemgrenzen verschieben. Betrachtet wird deshalb exemplarisch ein System aus Zylinder und Kolben, Bild 2.4. Die Kraft an der Kolbenstange leistet die Arbeit

$$W_{12} = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{r} = - \int_1^2 F dx. \quad (2.60)$$

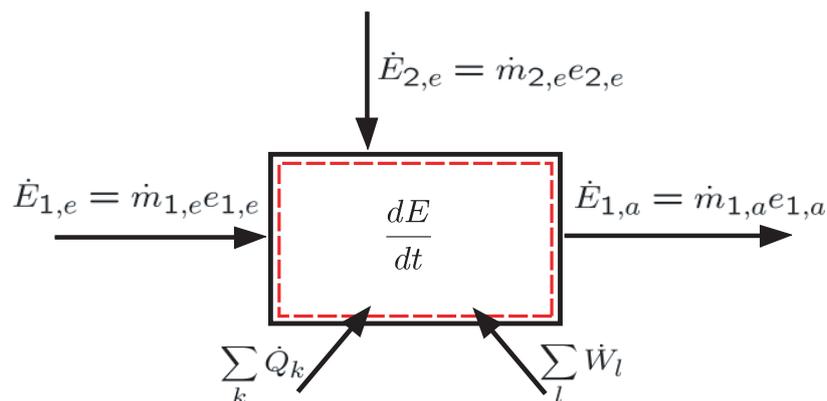


Bild 2.3: Energiebilanz an einem offenen System (Kontrollfläche gestrichelt eingezeichnet)

Bei quasistatischer, reversibler Zustandsänderung durchläuft das System eine Reihe von Gleichgewichtszuständen. Eine Kräftebilanz am System Kolben, links unten in Bild 2.4, liefert aus diesem Grunde für die Kraft

$$F = (p - p_u) A. \quad (2.61)$$

Die an Kolbenstange abgeführte Arbeit, sie kann als die Nutzarbeit des Kolben-Zylinder-Systems angesehen werden, ist bei quasistatischer, reversibler Zustandsänderung daher:

$$W_{12} = - \int_1^2 (p - p_u) A dx = - \int_1^2 p dV + p_u (V_2 - V_1). \quad (2.62)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (2.62) ist die Volumenänderungsarbeit des im Zylinder eingeschlossenen Gases:

$$W_{12}^V = - \int_1^2 p dV \quad (2.63)$$

oder, da die Masse m konstant ist, ergibt sich die spezifische Volumenänderungsarbeit zu

$$w_{12}^V = - \int_1^2 p dv. \quad (2.64)$$

Das Integral wird bei einer Verschiebung der Grenzfläche des Systems in positive x -Richtung - Volumenvergrößerung gegen den Druck p auf die Grenzfläche - negativ, entsprechend der Definition, dass dann das eingeschlossene Gas Arbeit an seine Umgebung abgibt.

Der zweite Term in (2.62) ist die von der Umgebung aufgenommene Verschiebearbeit

$$W_{12}^V = p_u (V_2 - V_1). \quad (2.65)$$

Sie entspricht eigentlich der negativen Volumenänderungsarbeit der Umgebung, wenn, wie im Bild unten rechts eingezeichnet, die Umgebung als Bilanzsystem herangezogen wird, und das Integral $W_{12}^V = - \int_1^2 p dV$ mit $p = p_u = const$ für dieses System ausgewertet wird.

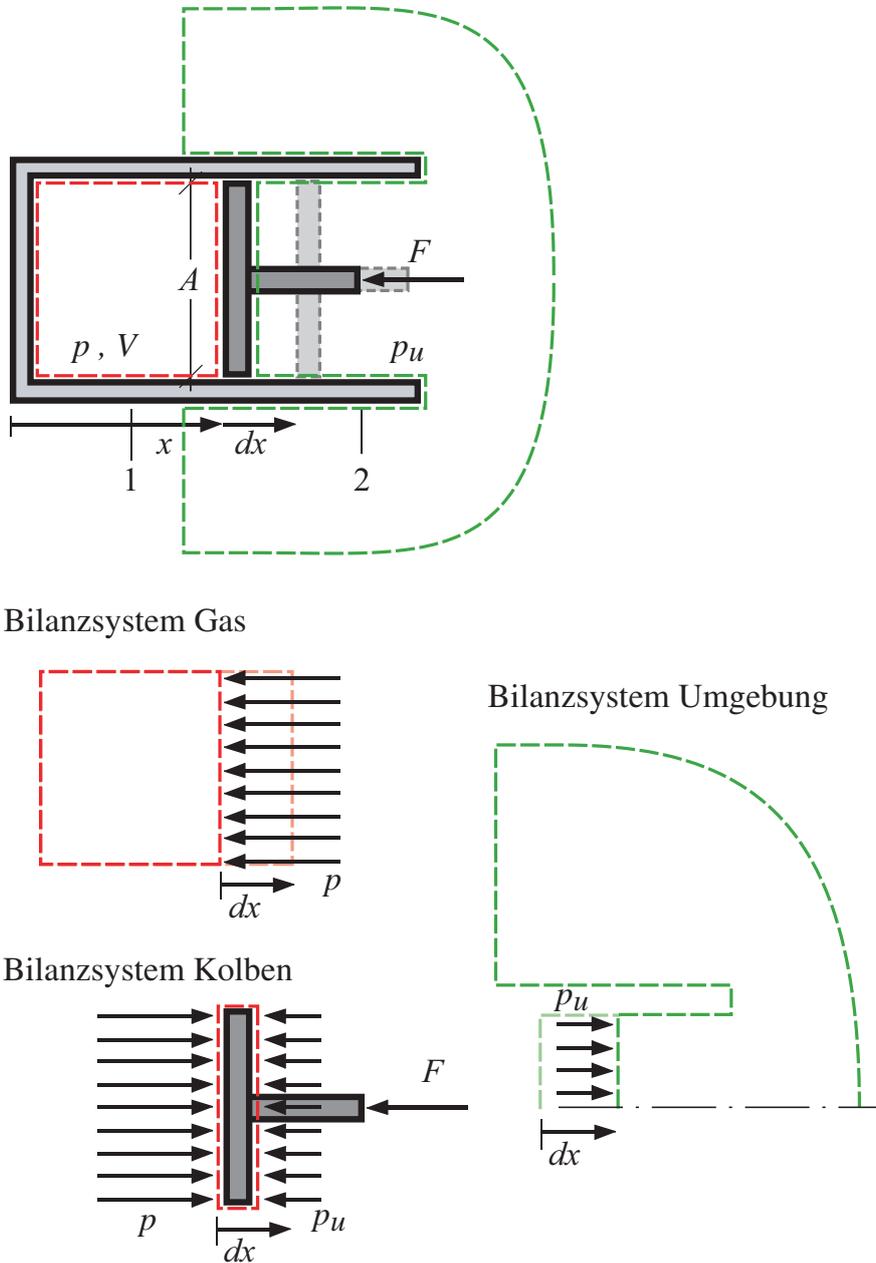


Bild 2.4: Zur Volumenänderungsarbeit.
Herausgezeichnete Kontrollsysteme: eingeschlossenes Gas, Kolben und Umgebung.
Eingezeichnet sind jeweils nur die relevanten Kräfte an den bewegten Flächen

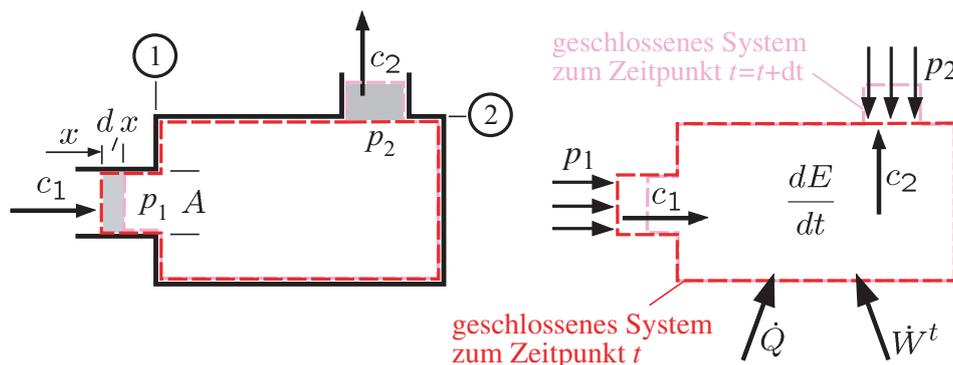


Bild 2.5: Energiebilanz am geschlossenen System zur Bestimmung der Ein- und Ausschiebearbeiten

Die Volumenänderungsarbeit, das zeigt die angegebene Definition (2.63), lässt sich offenbar durch Umkehrung der Kolbenbewegung vollständig zurückgewinnen. Solche Vorgänge werden als verlustlos oder reversibel bezeichnet. Die Volumenänderungsarbeit (2.63) ist also eine reversible Arbeit. Die Umkehrbarkeit der Kolbenbewegung ohne Verluste setzt voraus, dass die Kolbenbewegung sehr langsam erfolgt, im Grenzfall unendlich langsam. Damit steht in Einklang, dass bei der Ableitung der Beziehungen des Abschnitts angenommen wird, dass die Kraft \vec{F} mit den Druckkräften am Kolben stets im Gleichgewicht steht. Dies ist bei beschleunigten Kolbenbewegungen aber nicht möglich. Der reversible Prozess stellt also eine Idealisierung eines realen Prozesses dar, der mit endlicher Geschwindigkeit abläuft.

Im folgenden soll die Volumenänderungsarbeit pro Zeiteinheit \dot{W}_{12}^V beim Ein- und Ausschleiben einer Masse betrachtet werden. Während des Zeitintervalls dt ergibt sich am Eintritt

$$W_{dt}^V = \int_{x(t)}^{x(t+dt)} F dx = \int_t^{t+dt} p A c_1 dt. \quad (2.66)$$

Dabei sind die Kraft $F = pA$ und die Wegänderung $dx = c dt$ eingesetzt worden.

Die Volumenänderungsarbeit pro Zeiteinheit ist dann im Eintritt

$$\dot{W}_1^V = \left[\frac{d}{dt} \int_t^{t+dt} p_1 A c_1 dt \right]_1 = p_1 A c_1. \quad (2.67)$$

Wir können die Geschwindigkeit c durch den Massenstrom \dot{m} eliminieren. Wegen

$$\dot{m} = A \rho c \quad (2.68)$$

ergibt sich mit $A_1 c_1 = \dot{m}_1 v_1$ die Verschiebearbeit pro Zeiteinheit beim Einschleiben (Einschiebearbeit) der Masse am Eintrittsquerschnitt zu

$$\dot{W}_1^V = \dot{m} p_1 v_1. \quad (2.69)$$

Nimmt man einen konstanten Massenstrom $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$ an, so folgt für die Differenz der Arbeiten pro Zeiteinheit zwischen Ein- und Austritt

$$\dot{W}_{12}^V = \dot{m} (p_1 v_1 - p_2 v_2). \quad (2.70)$$

Verschiedene Formen des 1. Hauptsatzes

Geschlossenes System

Es werden keine Massenflüsse über Systemgrenzen zugelassen, d. h. die Masse m im System ist konstant. Wir betrachten als Spezialfall denjenigen, bei dem keine Änderung der kinetischen und potenziellen Energie erfolgt³, so dass die spezifische Gesamtenergie e gleich der spezifischen inneren Energie u ist:

Der erste Hauptsatz wird nun integriert zwischen den Zeiten t_1 und t_2 , d. h. zwischen den thermodynamischen Zuständen 1 und 2:

$$m \int_{t_1}^{t_2} \frac{du}{dt} dt = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt + \int_{t_1}^{t_2} \dot{W} dt. \quad (2.71)$$

Die Arbeiten können wir aufteilen in einen reversiblen Anteil, die Volumenänderungsarbeit,

$$W_{12\text{rev}}^V = -m \int_{t_1}^{t_2} p dv \quad (2.72)$$

und einen irreversiblen Anteil, repräsentiert durch die irreversible Reibungsarbeit $W_{12}^R = m w_{12}^R$

$$\int_{t_1}^{t_2} \dot{W} dt = W_{12\text{rev}}^V + W_{12}^R. \quad (2.73)$$

Der insgesamt während des Zeitintervalls 1-2 zugeführte Wärmestrom wird mit Q_{12} bezeichnet:

$$Q_{12} = m q_{12} = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt \quad (2.74)$$

Hierin ist q_{12} die spezifische zugeführte Wärme und \dot{q} der spezifische Wärmestrom. Der Wärmestrom erfasst Wärmeübergang an das System durch Wärmeleitung und -strahlung.

³Bei einem geschlossenen System kommen für kinetische und potenzielle Energie ohnehin nur die Bewegung des Systems als Ganzes relativ zu einem festen Bezugssystem in Frage. Ein Beispiel für solch ein System wäre ein PKW: dieser könnte durch Umwandlung von chemischer Energie im Motor seine Geschwindigkeit erhöhen und auch durch Bergauffahrt potenzielle Energie aus dem Verbrennungsprozess schöpfen. Kinetische Energien im Inneren des Systems sind nicht zugelassen, da bei der hier angestellten thermodynamischen Betrachtungsweise lediglich Gleichgewichtszustände betrachtet werden und deshalb die kinetische Energie der Moleküle der thermischen Geschwindigkeitsverteilung, der Maxwell-Verteilung, folgt. Dieser Anteil wird aber makroskopisch gerade durch die Zustandsgröße Temperatur erfasst und ist deshalb in der inneren Energie bilanziert.

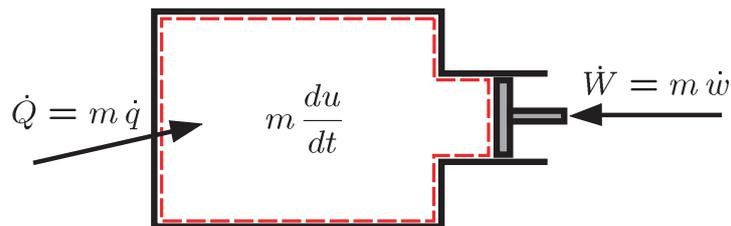


Bild 2.6: Energiebilanz am geschlossenen System

Dividiert man durch die Masse m so ergibt sich der 1. Hauptsatz für geschlossene Systeme

$$q_{12} + \int_1^2 -p \, dv + w_{12}^R = u_2 - u_1. \quad (2.75)$$

Er besagt:

Die Änderung der inneren Energie eines geschlossenen Systems ist gleich der Summe aus Wärme, die über die Systemgrenze zugeführt wird, der Volumenänderungsarbeit des Systems und aller irreversibel zugeführten Arbeiten.

Für theoretische Untersuchungen von herausragender Bedeutung ist der Idealfall eines umkehrbaren oder reversiblen Prozesses. In diesem Fall gilt:

$$q_{12_{\text{rev}}} + \int_1^2 -p \, dv = u_2 - u_1. \quad (2.76)$$

Bei reversibler Prozessführung ist offensichtlich die Reibungsarbeit W_{12}^R in (2.75) zu Null gesetzt, und es muss ein reversibler Wärmeübergang vorgesehen werden, wie durch den Index 'rev' vermerkt wird. Nach Definition sind reversible Prozesse umkehrbar. Dazu muss nicht nur das betrachtete System bei Rückkehr in den Anfangszustand, sondern auch die Umgebung vollständig in den Anfangszustand versetzt werden. Da Wärme stets vom Heißeren zum Kälteren fließt und niemals umgekehrt, ist der Wärmefluss zwischen System und Umgebung nur dann umkehrbar, wenn der Austausch von Wärme bei verschwindender Temperaturdifferenz und damit unendlich langsam geschieht. Ein reversibles System durchläuft daher stets eine Reihe von Gleichgewichtszuständen, denn jede Abweichung vom Gleichgewicht erzeugt einen nicht umkehrbaren oder irreversiblen Ausgleichsprozess.

Stationärer Fließprozess in offenen Systemen

Aus der Stationarität des Prozesses folgt unmittelbar, dass sich im System keine Masse ansammeln darf und somit ein- und austretender Massenstrom zu jeder Zeit gleich sein müssen

$$\dot{m}_e = \dot{m}_a = \dot{m}.$$

Weiterhin wird die Arbeit zweckmäßigerweise in Volumenänderungsarbeit bzw. Verschiebearbeit, siehe Abschnitt 2.10, und alle anderen Arbeitsanteile, die in der sogenannten technischen Arbeit W^t zusammengefasst werden

$$\dot{W}_{12} = \dot{W}_{12}^V + \dot{W}_{12}^t = \dot{m} (w_{12}^V + w_{12}^t) = \dot{m} (p_1 v_1 - p_2 v_2 + w_{12}^t). \quad (2.77)$$

aufgespalten. Damit ergibt sich die Bilanz am offenen System für den stationären Prozess

$$\frac{dE}{dt} \stackrel{!}{=} 0 = \dot{m} \left(u + \frac{c^2}{2} + g z \right)_1 - \dot{m} \left(u + \frac{c^2}{2} + g z \right)_2 + \dot{Q}_{12} + \dot{m} (p_1 v_1 - p_2 v_2) + \dot{W}_{12}^t. \quad (2.78)$$

Anders als beim geschlossenen System sind hier die kinetischen und potenziellen Energien i. Allg. nicht vernachlässigbar, da die ein- und austretenden Ströme erhebliche Anteile an diesen Energien mitführen können. Ein Beispiel ist das Wasserkraftwerk, bei dem die Höhendifferenz zwischen Zu- und Ablauf gerade die Quelle für die elektrische Energie darstellt, die am Generator anfällt.

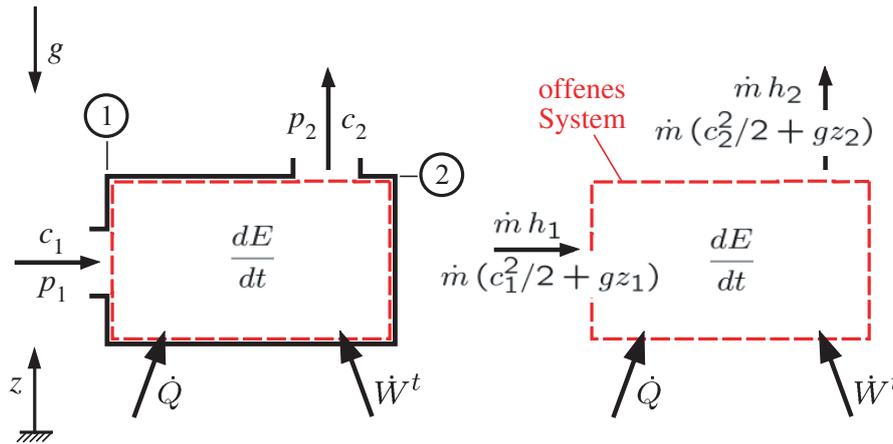


Bild 2.7: Energiebilanz am geschlossenen System

Es ist nun sinnvoll innere Energie und Verschiebearbeit in der Enthalpie zusammenzufassen. Mit der spezifischen Enthalpie $h = u + pv$ folgt der 1. Hauptsatz für den stationären Fließprozess

$$q_{12} + w_{12}^t = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1). \quad (2.79)$$

Er besagt:

Die Summe aus zugeführter Wärme und zugeführter technischer Arbeit ist gleich der Änderung der Enthalpie und der kinetischen sowie der potenziellen Energie des Mediums, das in einem stationären Fließprozess durch einen Kontrollraum strömt.

Ein Vergleich zwischen dem 1. Hauptsatz für geschlossene Systeme und demjenigen für offene Systeme kann für ein mitschwimmendes Massenelement durchgeführt werden. Unter der Annahme konstanter kinetischer ($c_2 = c_1$) und potenzieller Energie ($z_2 = z_1$) erhält man, wenn man beide Formulierungen voneinander abzieht,

$$w_{12}^t + \int_1^2 p dv - w_{12}^R = p_2 v_2 - p_1 v_1. \quad (2.80)$$

Daraus folgt für die spezifische technische Arbeit

$$w_{12}^t = \int_1^2 v dp + w_{12}^R \quad (2.81)$$

Sie enthält also Verluste, die sich in einer spezifischen Reibungsarbeit w_{12}^R zusammenfassen lassen. Als Beispiel denke man sich ein Rührwerk, das über eine von außen angetriebene Welle in den Kontrollraum hineinragt und dessen Arbeit über dissipative Vorgänge den Energieinhalt des Kontrollraums erhöht. In (2.81) können wir den reversiblen Anteil der technischen Arbeit identifizieren. Er ist mit der Druckerhöhung zwischen Ein- und Austritt verknüpft:

$$w_{12,\text{rev}}^t = \int_1^2 v dp. \quad (2.82)$$

Schließlich lautet bei reversibler Prozessführung der 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse wieder unter Berücksichtigung der kinetischen und potenziellen Energien

$$q_{12,\text{rev}} + w_{12,\text{rev}}^t = q_{12,\text{rev}} + \int_1^2 v dp = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1). \quad (2.83)$$

Bezüglich der reversiblen Wärmezufuhr gilt wieder das, was im vorigen Abschnitt zu den geschlossenen Systemen bemerkt wurde.

2.12 Innere Energie und Enthalpie für Gasgemische

In einem Gemisch setzen sich die innere Energie und die Enthalpie aus den Anteilen der einzelnen Komponenten additiv zusammen

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^n m_i u_i \quad , \quad U = \sum_{i=1}^n n_i u_{i,m} \\ H &= \sum_{i=1}^n m_i h_i \quad , \quad H = \sum_{i=1}^n n_i h_{i,m}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Mit u_i und $u_{i,m}$ bzw. mit h_i und $h_{i,m}$ werden die partielle spezifische und die partielle molare innere Energie bzw. die partielle spezifische und die molare Enthalpie der Komponente i bezeichnet. Zwischen der molaren und der spezifischen inneren Energie bzw. der molaren und der spezifischen Enthalpie gelten die Beziehungen

$$u_{i,m} = M_i u_i \quad , \quad h_{i,m} = M_i h_i. \quad (2.85)$$

Ferner gilt für die spezifischen und molaren Größen des Gemisches

$$\begin{aligned} u &= \sum_{i=1}^n Y_i u_i \quad , \quad u_m = \sum_{i=1}^n X_i u_{i,m} \\ h &= \sum_{i=1}^n Y_i h_i \quad , \quad h_m = \sum_{i=1}^n X_i h_{i,m}. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Verwendet man (2.7) für die mittlere Molmasse M , so gilt für das Gemisch

$$u_m = M u \quad , \quad h_m = M h. \quad (2.87)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird erfasst durch

$$\begin{aligned} u_i &= u_{i,\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{vi}^0 dT \quad , \quad u_{i,m} = u_{i,m,\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{vi,m}^0 dT \\ h_i &= h_{i,\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{pi}^0 dT \quad , \quad h_{i,m} = h_{i,m,\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{pi,m}^0 dT. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Darin sind c_{vi}^0 die spezifische bzw. $c_{vi,m}^0$ die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen und c_{pi}^0 die spezifische bzw. $c_{pi,m}^0$ die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck. Zwischen den molaren und spezifischen Wärmekapazitäten gelten die Beziehungen

$$c_{vi,m}^0 = M_i c_{vi}^0 \quad , \quad c_{pi,m}^0 = M_i c_{pi}^0. \quad (2.89)$$

Bei idealen Gasen hängen innere Energie und Enthalpie nur von der Temperatur ab. Dies gilt ebenso für die partiellen inneren Energien und die partiellen Enthalpien. Analog zu (2.57) besteht zwischen u_i und h_i ferner die Beziehung

$$h_i(T) = u_i(T) + RT, \quad h_{i,m}(T) = u_{i,m}(T) + \mathcal{R}T. \quad (2.90)$$

Für ideale Gase sind auch die molaren und spezifischen Wärmen nur temperaturabhängig, und es gilt weiterhin

$$c_{pi,m} = c_{vi,m} + \mathcal{R} \quad (2.91)$$

und

$$c_{pi} = c_{vi} + \mathcal{R}/M_i. \quad (2.92)$$

Der Index 'ref' bezeichnet einen Referenzzustand, bei idealen Gasen ist nur die Angabe einer Referenztemperatur notwendig, bei der die chemischen Bildungsenergien $u_{i,\text{ref}}$ bzw. die Bildungsenthalpien $h_{i,\text{ref}}$ festgelegt werden. Die Referenztemperatur wird für die Berechnung von Verbrennungsprozessen meist mit $25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$ festgelegt. Die hochgestellte Null bezeichnet die Festlegung des Referenzdruckes bei $p_0 = 1\text{ atm}$. Da die Wärmekapazitäten bei idealen Gasen unabhängig vom Druck sind und hier der Einfachheit halber ideales Gasverhalten vorausgesetzt werden soll, wird die hochgestellte Null im folgenden weggelassen. Verbrennungsprozesse laufen oft bei konstantem Druck ab. Daher wird im folgenden in erster Linie die Enthalpie betrachtet, die innere Energie ergibt sich dann aus den oben genannten Definitionen. Dies gilt in gleicher Weise für die Bildungsenergie.

Bei einem Verbrennungsprozess wird chemisch gebundene Energie frei. Die in den einzelnen Komponenten chemisch gebundene Energie wird durch die Bildungsenthalpie $h_{i,\text{ref}}$ bzw. $h_{i,m,\text{ref}}$ beschrieben. Diese Größe ist für die wichtigsten bei Verbrennungsreaktionen auftretenden Komponenten bekannt. In Tabelle 2.3 sind neben den Molmassen die Bildungsenthalpien für eine Reihe gasförmiger Komponenten angegeben. Die Bildungsenthalpien von H_2 , O_2 und N_2 sind mit Null festgelegt, ebenso die Bildungsenthalpie von festem Kohlenstoff C_f . Somit stellt die Bildungsenthalpie eines Stoffes, der die Elemente H, O, C und N enthält, diejenige Energie dar, die bei 1 atm und $25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$ aufgebracht werden müsste, um ihn aus festem Kohlenstoff und gasförmigen O_2 , H_2 und N_2 chemisch herzustellen. Für die beiden wichtigsten Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O zum Beispiel ist mit dieser Festlegung $h_{i,m,\text{ref}}$ negativ, weil bei der Verbrennung Energie frei wird.

Die mittlere spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck bzw. bei konstantem Volumen eines Gemisches idealer Gase setzt sich aus der mit den Massenbrüchen gewichteten Summe der Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten zusammen

$$c_v = \sum_{i=1}^n Y_i c_{vi}, \quad c_p = \sum_{i=1}^n Y_i c_{pi}. \quad (2.93)$$

In ähnlicher Weise gilt für die mittleren molaren Wärmekapazitäten

$$c_{v,m} = \sum_{i=1}^n X_i c_{vi,m}, \quad c_{p,m} = \sum_{i=1}^n X_i c_{pi,m}. \quad (2.94)$$

Da sich die Temperatur bei Verbrennungsprozessen in weiten Bereichen ändert, müssen die Wärmekapazitäten als Funktion der Temperatur bekannt sein. Für gas-

förmige Komponenten lassen sie sich auf der Grundlage der statistischen Thermodynamik aus Moleküldaten berechnen. Solche Rechnungen sind in Tabellen zusammengefasst worden wie z. B. in den *Janaf Thermochemical Tables*. Die *Janaf Thermochemical Tables* werden in den vorlesungsbegleitenden Übungen zur Bestimmung der Wärmekapazitäten, aber auch zur Bestimmung der Enthalpie, der Entropie sowie der freien Enthalpie verwendet.

In Bild 2.8 sind für einige Gase die molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Druck, bezogen auf die universelle Gaskonstante, über der Temperatur aufgetragen. Man sieht, dass die Temperaturabhängigkeit umso größer ist, je größer das Molekül ist, d. h. je mehr Energie es in Form von inneren Freiheitsgraden wie Rotation, Vibration und Elektronenanregung aufnehmen kann. Die Werte für N_2 und CO liegen sehr eng beieinander, da es sich jeweils um zweiatomige Moleküle mit nahezu gleicher Molmasse handelt. Für die praktische Verwendung der tabellarisch zur Verfügung stehenden Temperaturverläufe müssen diese durch einen möglichst einfachen, für alle Komponenten einheitlichen Ansatz approximiert werden. Für fest vorgegebene Temperaturintervalle werden dafür meist Polynomansätze verwendet. Die von der NASA vorgeschlagenen Werte für die Koeffizienten der Polynome finden sich für einige wichtige Stoffe in Tabelle 2.1. Die Polynomansätze für die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck, für die molare Enthalpie und die molare Entropie lauten

$$\begin{aligned} \frac{c_{p,m}}{\mathcal{R}} &= a_1 + a_2 T/K + a_3 (T/K)^2 + a_4 (T/K)^3 + a_5 (T/K)^4 \\ \frac{h_m}{\mathcal{R}T} &= a_1 + a_2 \frac{T/K}{2} + a_3 \frac{(T/K)^2}{3} + a_4 \frac{(T/K)^3}{4} + a_5 \frac{(T/K)^4}{5} + \frac{a_6}{T/K} \\ \frac{s_m}{\mathcal{R}} &= a_1 \ln(T/K) + a_2 T/K + a_3 \frac{(T/K)^2}{2} + a_4 \frac{(T/K)^3}{3} + a_5 \frac{(T/K)^4}{4} + a_7 + \ln(p/p_0). \end{aligned} \quad (2.95)$$

Es ist zu beachten, dass es sich bei den Polynomansätzen um Größengleichungen handelt; die Temperatur wird in der Einheit K verwendet, die linken Seiten sind dimensionslose Zustandsgrößen.

2.13 Reaktionsenthalpie und Heizwert

Die molare Reaktionsenthalpie Δh_m ist diejenige chemisch gebundene Wärme, die bei konstanter Temperatur während des Umsatzes von einem Mol Brennstoff bei einer Reaktion frei wird. Wenn die Reaktionsgleichung so geschrieben wird, dass darin der stöchiometrische Koeffizient des Brennstoffes $\nu'_B = 1$ ist, dann ist die molare Reaktionsenthalpie definiert durch

$$\Delta h_m = \sum_{i=1}^n \nu_i h_{i,m}. \quad (2.96)$$

Im folgenden soll mit dem Symbol Δ die Summe der betrachteten molaren Größen, gewichtet mit den stöchiometrischen Koeffizienten, bezeichnet werden. Wenn mehrere Reaktionen zu berücksichtigen sind, gilt für die k -te Reaktion

$$\Delta h_{k,m} = \sum_{i=1}^n \nu_{ik} h_{i,m}. \quad (2.97)$$

Tabelle 2.1, NASA-Polynome für zwei Temperaturbereiche und Standarddruck $p = 1 \text{ atm}$

H₂	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0, 29914234\text{E}+01$	$a_2 = +0, 70006441\text{E}-03$	$a_3 = -0, 56338287\text{E}-07$	$a_4 = -0, 92315782\text{E} - 11$
		$a_5 = +0, 15827518\text{E}-14$	$a_6 = -0, 83503399\text{E}+03$	$a_7 = -0, 13551102\text{E}+01$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = +0, 32981243\text{E}+01$	$a_2 = +0, 82494417\text{E}-03$	$a_3 = -0, 81430153\text{E}-06$	$a_4 = -0, 94754343\text{E} - 10$
		$a_5 = +0, 41348722\text{E}-12$	$a_6 = -0, 10125209\text{E}+04$	$a_7 = +0, 32940941\text{E}+01$	
O₂	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0, 36975782\text{E}+01$	$a_2 = +0, 61351969\text{E}-03$	$a_3 = -0, 12588419\text{E}-06$	$a_4 = +0, 17752815\text{E} - 10$
		$a_5 = -0, 11364353\text{E}-14$	$a_6 = -0, 12339302\text{E}+04$	$a_7 = +0, 31891656\text{E}+01$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = +0, 32129364\text{E}+01$	$a_2 = +0, 11274863\text{E}-02$	$a_3 = -0, 57561505\text{E}-06$	$a_4 = +0, 13138772\text{E} - 08$
		$a_5 = -0, 87685539\text{E}-12$	$a_6 = -0, 10052490\text{E}+04$	$a_7 = +0, 60347376\text{E}+01$	
N₂	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0, 29266400\text{E}+01$	$a_2 = +0, 14879767\text{E}-02$	$a_3 = -0, 56847608\text{E}-06$	$a_4 = +0, 10097038\text{E} - 09$
		$a_5 = -0, 67533513\text{E}-14$	$a_6 = -0, 92279767\text{E}+03$	$a_7 = +0, 59805279\text{E}+01$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = +0, 32986769\text{E}+01$	$a_2 = +0, 14082404\text{E}-02$	$a_3 = -0, 39632223\text{E}-05$	$a_4 = +0, 56415153\text{E} - 08$
		$a_5 = -0, 24448549\text{E}-11$	$a_6 = -0, 10208999\text{E}+04$	$a_7 = +0, 39503722\text{E}+01$	

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 2.1, NASA-Polynome für zwei Temperaturbereiche und Standarddruck $p = 1$ atm

CO	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000				
	$a_1 = +0, 30250781\text{E}+01$	$a_2 = +0, 14426885\text{E}-02$	$a_3 = -0, 56308278\text{E}-06$	$a_4 = +0, 10185813\text{E}-09$	
	$a_5 = -0, 69109515\text{E}-14$	$a_6 = -0, 14268349\text{E}+05$	$a_7 = +0, 61082177\text{E}+01$		
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000				
	$a_1 = +0, 32624516\text{E}+01$	$a_2 = +0, 15119408\text{E}-02$	$a_3 = -0, 38817552\text{E}-05$	$a_4 = +0, 55819442\text{E}-08$	
	$a_5 = -0, 24749512\text{E}-11$	$a_6 = -0, 14310539\text{E}+05$	$a_7 = +0, 48488969\text{E}+01$		
CO₂	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000				
	$a_1 = +0, 44536228\text{E}+01$	$a_2 = +0, 31401687\text{E}-02$	$a_3 = -0, 12784105\text{E}-05$	$a_4 = +0, 23939967\text{E}-09$	
	$a_5 = -0, 16690332\text{E}-13$	$a_6 = -0, 48966961\text{E}+05$	$a_7 = -0, 95539588\text{E}+00$		
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000				
	$a_1 = +0, 22757246\text{E}+01$	$a_2 = +0, 99220723\text{E}-02$	$a_3 = -0, 10409113\text{E}-04$	$a_4 = +0, 68666686\text{E}-08$	
	$a_5 = -0, 21172801\text{E}-11$	$a_6 = -0, 48373141\text{E}+05$	$a_7 = +0, 10188488\text{E}+02$		
H₂O	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000				
	$a_1 = +0, 26721456\text{E}+01$	$a_2 = +0, 30562929\text{E}-02$	$a_3 = -0, 87302601\text{E}-06$	$a_4 = +0, 12009964\text{E}-09$	
	$a_5 = -0, 63916179\text{E}-14$	$a_6 = -0, 29899209\text{E}+05$	$a_7 = +0, 68628168\text{E}+01$		
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000				
	$a_1 = +0, 33868425\text{E}+01$	$a_2 = +0, 34749825\text{E}-02$	$a_3 = -0, 63546963\text{E}-05$	$a_4 = +0, 69685813\text{E}-08$	
	$a_5 = -0, 25065884\text{E}-11$	$a_6 = -0, 30208113\text{E}+05$	$a_7 = +0, 25902328\text{E}+01$		

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 2.1, NASA-Polynome für zwei Temperaturbereiche und Standarddruck $p = 1$ atm

CH₄	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0, 16834788E+01$	$a_2 = +0, 10237235E-01$	$a_3 = -0, 38751286E-05$	$a_4 = +0, 67855849E-09$
		$a_5 = -0, 45034231E-13$	$a_6 = -0, 10080787E+05$	$a_7 = +0, 96233949E+01$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = +0, 77874148E+00$	$a_2 = +0, 17476683E-01$	$a_3 = -0, 27834090E-04$	$a_4 = +0, 30497080E-07$
		$a_5 = -0, 12239307E-10$	$a_6 = -0, 98252285E+04$	$a_7 = +0, 13722195E+02$	
C₃OH	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0, 36012593E+01$	$a_2 = +0, 10243223E-01$	$a_3 = -0, 35999217E-05$	$a_4 = +0, 57251951E-09$
		$a_5 = -0, 33912719E-13$	$a_6 = -0, 25997155E+05$	$a_7 = +0, 47056025E+01$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = +0, 57153948E+01$	$a_2 = -0, 15230920E-01$	$a_3 = +0, 65244182E-04$	$a_4 = -0, 71080873E-07$
		$a_5 = +0, 26135383E-10$	$a_6 = -0, 25642765E+05$	$a_7 = -0, 15040970E+01$	
C₂H₆	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0, 48259382E+01$	$a_2 = +0, 13840429E-01$	$a_3 = -0, 45572588E-05$	$a_4 = +0, 67249672E-09$
		$a_5 = -0, 35981614E-13$	$a_6 = -0, 12717793E+05$	$a_7 = -0, 52395067E+01$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = +0, 14625387E+01$	$a_2 = +0, 15494667E-01$	$a_3 = +0, 57805073E-05$	$a_4 = -0, 12578319E-07$
		$a_5 = +0, 45862671E-11$	$a_6 = -0, 11239176E+05$	$a_7 = +0, 14432295E+02$	

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 2.1, NASA-Polynome für zwei Temperaturbereiche und Standarddruck $p = 1$ atm

C₂H₄	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0,35284188\text{E}+01$	$a_2 = +0,11485184\text{E}-01$	$a_3 = -0,44183853\text{E}-05$	$a_4 = +0,78446005\text{E}-09$
		$a_5 = -0,52668485\text{E}-13$	$a_6 = +0,44282886\text{E}+04$	$a_7 = +0,22303891\text{E}+01$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = -0,86148798\text{E}+00$	$a_2 = +0,27961628\text{E}-01$	$a_3 = -0,33886772\text{E}-04$	$a_4 = +0,27851522\text{E}-07$
		$a_5 = -0,97378789\text{E}-11$	$a_6 = +0,55730459\text{E}+04$	$a_7 = +0,24211487\text{E}+02$	
C₂H₂	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0,44367704\text{E}+01$	$a_2 = +0,53760391\text{E}-02$	$a_3 = -0,19128167\text{E}-05$	$a_4 = +0,32863789\text{E}-09$
		$a_5 = -0,21567095\text{E}-13$	$a_6 = +0,25667664\text{E}+05$	$a_7 = -0,28003383\text{E}+01$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = +0,20135622\text{E}+01$	$a_2 = +0,15190446\text{E}-01$	$a_3 = -0,16163189\text{E}-04$	$a_4 = +0,90789918\text{E}-08$
		$a_5 = -0,19127460\text{E}-11$	$a_6 = +0,26124443\text{E}+05$	$a_7 = +0,88053779\text{E}+01$	
C₃H₈	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000	$a_1 = +0,75252171\text{E}+01$	$a_2 = +0,18890340\text{E}-01$	$a_3 = -0,62839244\text{E}-05$	$a_4 = +0,91793728\text{E}-09$
		$a_5 = -0,48124099\text{E}-13$	$a_6 = -0,16464547\text{E}+05$	$a_7 = -0,17843903\text{E}+02$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000	$a_1 = +0,89692080\text{E}+00$	$a_2 = +0,26689861\text{E}-01$	$a_3 = +0,54314251\text{E}-05$	$a_4 = -0,21260007\text{E}-07$
		$a_5 = +0,92433301\text{E}-11$	$a_6 = -0,13954918\text{E}+05$	$a_7 = +0,19355331\text{E}+02$	

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 2.1

C₇H₁₆	Temperaturbereich: 1000 < T < 5000		
$a_1 = +0,22818893E+02$	$a_2 = +0,32543454E-01$	$a_3 = -0,11120041E-04$	$a_4 = +0,17131743E-08$
$a_5 = -0,96212101E-13$	$a_6 = -0,33678738E+05$	$a_7 = -0,94335007E+02$	
	Temperaturbereich: 300 < T < 1000		
$a_1 = +0,30149546E+01$	$a_2 = +0,54457203E-01$	$a_3 = +0,21812681E-04$	$a_4 = -0,54234111E-07$
$a_5 = +0,20808730E-10$	$a_6 = -0,26003379E+05$	$a_7 = +0,17508575E+02$	

Tabelle 2.1: NASA-Polynome für zwei Temperaturbereiche und Standarddruck $p = 1 \text{ atm}$

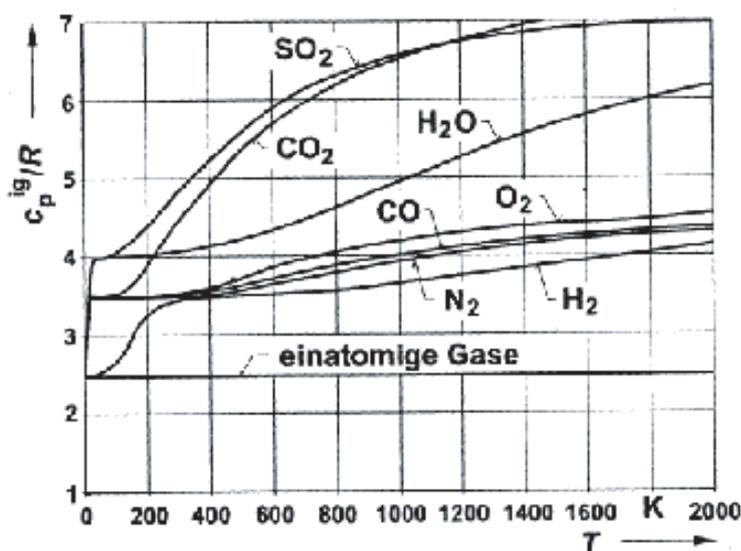


Bild 2.8: Die auf die universelle Gaskonstante bezogenen molaren isobaren Wärmekapazitäten c_p einiger Gase als Funktion der Temperatur

Für exotherme Reaktionen sind Δh_m bzw. $\Delta h_{k,m}$ negativ, für endotherme Reaktionen positiv. Im folgenden soll für exotherme Verbrennungsreaktionen die Reaktionsenthalpie mit einem Minuszeichen in Klammern ($-\Delta h_m$) verwendet werden, um anzudeuten, dass diese Größe positiv ist.

Die Reaktionsenthalpie kann mit dem Heizwert in Verbindung gebracht werden. Dabei werden zwei Definitionen für den Heizwert unterschieden: Als spezifischen unteren Heizwert h_u bezeichnet man diejenige Wärme, die bei vollständiger Verbrennung pro kg Brennstoff frei wird, wenn das Wasser im Abgas im gasförmigen Zustand vorliegt. Dagegen berücksichtigt der spezifische obere Heizwert h_o die Kondensationswärme des Wassers im Abgas, er ist daher größer als der untere Heizwert. Dabei wird die Verdampfungswärme von Wasser bei Standardbedingungen von $p = 1$ atm und $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ zugrunde gelegt. Für einen gasförmigen Brennstoff, dessen Verbrennung durch eine Globalgleichung beschrieben werden kann, besteht daher zwischen Reaktionsenthalpie und unterem Heizwert die Beziehung

$$h_u = \frac{(-\Delta h_m)}{M_B}. \quad (2.98)$$

Da aus einem Kilogramm elementaren Wasserstoff $M_{\text{H}_2\text{O}}/(2M_{\text{H}})$ Kilogramm Wasserdampf im Abgas gebildet werden, ergibt sich mit der spezifischen Verdampfungsenthalpie r von Wasser und dem Elementenmassenbruch $Z_{\text{B,H}}$ im Brennstoff für den oberen Heizwert

$$h_o = h_u + M_{\text{H}_2\text{O}}/(2M_{\text{H}}) Z_{\text{B,H}} r. \quad (2.99)$$

Bei der Referenztemperatur $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ beträgt die spezifische Verdampfungsenthalpie $r = 2442$ kJ/kg. Mit dem Verhältnis der Molenbrüche $M_{\text{H}_2\text{O}}/(2M_{\text{H}}) = 8,937$ ergibt sich für die Differenz zwischen oberem und unterem Heizwert

$$h_o - h_u = 8,937 Z_{\text{B,H}} \cdot 2442 \text{ kJ/kg}. \quad (2.100)$$

2.14 Die adiabate Flammentemperatur

Die adiabate Verbrennungstemperatur ist als diejenige Temperatur definiert, die sich ergibt, wenn ein Ausgangsgemisch adiabat, d. h. ohne zu- oder abgeführte Wärmen bei konstantem Druck verbrannt wird. Dabei wird außerdem angenommen, dass keine technische Arbeit geleistet wird. Wenn bei einem Prozess keine Wärme q_{12} und keine technische Arbeit w_{12}^t ausgetauscht werden und kinetische und potenzielle Energien vernachlässigt werden können, dann folgt aus dem 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse (2.79), dass sich die Enthalpie nicht ändert: $h_1 = h_2$. Wir identifizieren den Zustand 1 mit dem unverbrannten Gas und den Zustand 2 mit dem verbrannten Gas und benutzen im Folgenden wieder die Indizes u bzw. b . Für einen gasförmigen Brennstoff gilt dann

$$\left(\sum_{i=1}^n Y_i h_i\right)_u = \left(\sum_{i=1}^n Y_i h_i\right)_b. \quad (2.101)$$

Mit der Definition für die Enthalpie h_i , (2.88), erhält man mit (2.101)

$$\sum_{i=1}^n (Y_{i,u} - Y_{i,b}) h_{i,\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_b} c_{p,b} dT - \int_{T_{\text{ref}}}^{T_u} c_{p,u} dT. \quad (2.102)$$

Dabei sind die mittleren Wärmekapazitäten vor und nach der Verbrennung mit

$$c_{p,b} = \sum_{i=1}^n Y_{i,b} c_{pi}, \quad c_{p,u} = \sum_{i=1}^n Y_{i,u} c_{pi} \quad (2.103)$$

bezeichnet.

Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich, wenn man die Wärmekapazitäten als konstant annimmt. Bei der Verbrennung in Luft stellt der Stickstoff einen wesentlichen Anteil sowohl vor als auch nach der Verbrennung dar. Für eine Übersichtsrechnung kann $c_p = c_{p,b} = c_{p,u}$ zu $1,40 \text{ kJ}/(\text{kgK})$ abgeschätzt werden.

Für den Sonderfall der vollständigen Verbrennung eines gasförmigen Brennstoffes, dessen Verbrennung durch eine Bruttoreaktionsgleichung beschrieben wird, kann man für den Fall $\lambda \geq 1$ die letzte Gleichung in (2.50) verwenden und $Y_{B,b} = 0$ setzen. Es folgt dann

$$Y_{i,u} - Y_{i,b} = Y_{B,u} \frac{\nu_i M_i}{\nu_B M_B}. \quad (2.104)$$

Somit ist mit (2.85) und (2.96)

$$\sum_{i=1}^n (Y_{i,u} - Y_{i,b}) h_{i,\text{ref}} = Y_{B,u} \frac{(-\Delta h_m)_{\text{ref}}}{\nu_B' M_B}. \quad (2.105)$$

Hier ist $-\nu_B$ durch ν_B' ersetzt worden. Damit ergibt sich bei konstantem c_p die adiabate Flammentemperatur aus (2.102) zu

$$T_b = T_u + \frac{(-\Delta h_m)_{\text{ref}} Y_{B,u}}{c_p \nu_B' M_B}. \quad (2.106)$$

Diese Formel kann wegen der Annahme konstanter spezifischer Wärmekapazität nur als erste Näherung angesehen werden. Im allgemeinen müssen die Integrale in (2.102) für jede Komponente als Funktion der zunächst unbekanntem Temperatur T_b bestimmt werden und diese iterativ berechnet werden.

2.15 Die Entropie und das chemische Potential

Die Entropie in einem n -Komponenten-Gemisch ist gegeben durch

$$S = \sum_{i=1}^n n_i s_{i,m} \quad (2.107)$$

mit der partiellen molaren Entropie der i -ten Komponente eines idealen Gases

$$s_{i,m} = s_{i,m,\text{ref}}^0 + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{c_{p,i,m}}{T} dT - \mathcal{R} \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (2.108)$$

Die Entropie ist, anders als die Enthalpie, auch bei idealen Gasen abhängig vom Druck. Aus diesem Grund wird die hochgestellte Null beibehalten. Beim Referenzdruck $p_i = p_0 = 1 \text{ atm}$ ist

$$s_{i,m}^0 = s_{i,m,\text{ref}}^0 + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{c_{p,i,m}}{T} dT. \quad (2.109)$$

Daher kann man (2.108) und (2.109) kombinieren und schreiben

$$s_{i,m} = s_{i,m}^0 - \mathcal{R} \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (2.110)$$

Als weitere Größe wird die freie Enthalpie G des Gemisches eingeführt,

$$G = H - TS. \quad (2.111)$$

Mit (2.84) und (2.107) gilt dann für ein Gemisch idealer Gase ebenfalls

$$G = \sum_{i=1}^n n_i g_{i,m}. \quad (2.112)$$

Dabei ist die partielle molare freie Enthalpie mit (2.88) und (2.108)

$$\begin{aligned} g_{i,m} &= h_{i,m} - T s_{i,m} \\ &= h_{i,m,\text{ref}} - T s_{i,m,\text{ref}}^0 + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p,i,m} dT - T \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{c_{p,i,m}}{T} dT + \mathcal{R} T \ln \frac{p_i}{p_0}. \end{aligned} \quad (2.113)$$

Sie wird auch als chemisches Potential μ_i bezeichnet:

$$\mu_i = g_{i,m} \quad (2.114)$$

Das chemische Potential spielt bei der Berechnung des chemischen Gleichgewichts eine zentrale Rolle. Beim Referenzdruck $p_i = p_0 = 1 \text{ atm}$ ist

$$\mu_i^0 = h_{i,m,\text{ref}} - T s_{i,m,\text{ref}}^0 + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p,i,m} dT - T \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{c_{p,i,m}}{T} dT. \quad (2.115)$$

Somit kann das chemische Potential in einen temperaturabhängigen Anteil und einen druckabhängigen Anteil aufgespalten werden

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + \mathcal{R} T \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (2.116)$$

2.16 Die Bedingung für das chemische Gleichgewicht und das Massenwirkungsgesetz

Nach unendlich langer Zeit stellt sich in einem abgeschlossenen thermodynamischen System, auf das also keine äußeren Zwänge ausgeübt werden, der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts ein. Die Entropie hat in diesem Zustand ihr Maximum erreicht. Eine virtuelle Störung des Systems hätte, solange das System abgeschlossen bleibt, eine Entropieverminderung zur Folge. Dies ist nach dem zweiten Hauptsatz nicht möglich. Der Gleichgewichtszustand ist daher auch thermodynamisch stabil. Betrachten wir die Änderung der freien Enthalpie eines Einkomponenten-Systems, so ergibt sich durch Differentiation von (2.111)

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (2.117)$$

Die freie Enthalpie ändert sich also auf Grund von Änderungen der Enthalpie, der Entropie und der Temperatur. Mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung

$$TdS = dH - Vdp \quad (2.118)$$

lässt sich (2.117) umformen in

$$dG = Vdp - SdT. \quad (2.119)$$

In einem Mehrkomponenten-System hat aber auch eine Änderung der Zusammensetzung eine Änderung der freien Enthalpie zur Folge. Da die freie Enthalpie eines Systems proportional zur Molmenge ist, muss die Änderung der freien Enthalpie proportional zur Änderung der Molzahlen sein

$$dG \sim dn_i. \quad (2.120)$$

Differenziert man (2.112) partiell nach n_i , so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} = g_{i,m} = \mu_i. \quad (2.121)$$

Die Proportionalitätskonstante ist also gleich der partiellen molaren freien Enthalpie bzw. gleich dem chemischen Potential. Die Gesamtänderung der freien Enthalpie ist somit

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i. \quad (2.122)$$

Diese Gleichung ist die Gibbssche Fundamentalgleichung bei Änderungen des Druckes, der Temperatur und der Molenzahlen. Im chemischen Gleichgewicht erreicht neben der Entropie auch die freie Enthalpie ein Extremum und zwar ein Minimum. Somit gilt im Gleichgewicht

$$dG = 0, \quad G = G_{\min} \quad (2.123)$$

Aus (2.122) und (2.123) folgt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur als Beziehung für das chemische Gleichgewicht

$$\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i = 0. \quad (2.124)$$

Die Änderung der Massenanteile während der chemischen Reaktion wird durch die stöchiometrischen Umsatzgleichungen festgelegt. Mit (2.31) folgt aus (2.124)

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i \frac{dn_1}{\nu_1} = 0. \quad (2.125)$$

Da dn_1 beliebig ist, lautet die Bedingung für das chemische Gleichgewicht

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0. \quad (2.126)$$

bzw. bei r Reaktionen muss die Bedingung für jede Reaktion erfüllt sein

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ik} \mu_i = 0, \quad k = 1, 2, \dots, r. \quad (2.127)$$

Somit hat das chemische Potential eine zentrale Bedeutung für die Bestimmung der Zusammensetzung bei chemischem Gleichgewicht.

Mit Hilfe der Definition des chemischen Potentials, (2.116), kann die Gleichgewichtsbedingung (2.127) bei mehreren Reaktionen geschrieben werden

$$-\sum_{i=1}^n \nu_{ik} \mu_i^0(T) = \mathcal{R}T \ln \prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_{ik}} \quad (2.128)$$

oder mit der Definition

$$\Delta g_{k,m}^0 = \sum_{i=1}^n \nu_{ik} \mu_i^0 \quad (2.129)$$

in der Form

$$\prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_{ik}} = \exp \left(\frac{-\Delta g_{k,m}^0}{\mathcal{R}T} \right). \quad (2.130)$$

Definiert man die Gleichgewichtskonstante K_{pk} durch

$$\mathcal{R}T \ln K_{pk}(T) = -\Delta g_{k,m}^0, \quad (2.131)$$

so wird aus (2.130)

$$\prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_{ik}} = K_{pk}(T). \quad (2.132)$$

Diese Beziehung wird als Massenwirkungsgesetz bezeichnet. Dabei ergeben nur die n_l linear unabhängigen Reaktionen unabhängige Gleichungen. Die Gleichgewichtskonstanten der linear abhängigen Reaktionen können aus denen der linear unabhängigen Reaktionen hergeleitet werden. Da μ_i^0 und damit $\Delta g_{k,m}^0$ nur eine Funktion der Temperatur sind, ist auch K_{pk} nur von der Temperatur abhängig. Da $p_0 = 1$ atm festgesetzt ist, schreibt man vielfach auch

$$\prod_{i=1}^n p_i^{\nu_{ik}} = K_{pk}(T). \quad (2.133)$$

Darin hat K_{pk} die Einheit $\text{atm}^{\nu_{ks}}$, wobei

$$\nu_{ks} = \sum_{i=1}^n \nu_{ik} = \sum_{i=1}^n (\nu_{ik}'' - \nu_{ik}') \quad (2.134)$$

die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten ist.

Bei der Verwendung von anderen Größen als dem Partialdruck für die Konzentrationen müssen andere Formulierungen der Gleichgewichtskonstante eingeführt werden. Insbesondere bei der Verwendung der Molddichte $C_j = p_j/(\mathcal{R}T)$ ergibt sich die Gleichgewichtskonstante

$$K_{Ck} = K_{pk}(\mathcal{R}T)^{-\nu_{ks}}, \quad (2.135)$$

sowie statt (2.132)

$$\prod_{i=1}^n C_i^{\nu_{ik}} = K_{Ck}(T). \quad (2.136)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{Ck} ist ebenfalls nur temperaturabhängig.

2.17 Das Van't-Hoffsche Gesetz

Durch die Differentiation von μ_i^0 in (2.115) nach der Temperatur erhält man bei Verwendung von (2.88)

$$\frac{d\mu_i^0}{dT} = -s_{i,m,\text{ref}}^0 - \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{c_{p,i,m}}{T} dT = \frac{\mu_i^0 - h_{i,m}}{T}. \quad (2.137)$$

Dividiert man (2.131) durch T und differenziert dann nach T , so ergibt sich

$$\mathcal{R} \frac{d \ln K_{pk}}{dT} = -\frac{1}{T} \frac{d\Delta g_{k,m}^0}{dT} + \frac{1}{T^2} \Delta g_{k,m}^0. \quad (2.138)$$

Summiert man (2.137) entsprechend (2.129) und setzt dies in den ersten Term auf der linken Seite (2.138) ein und berücksichtigt die Definition der Reaktionsenthalpie in der Form (2.97), so ergibt sich

$$\mathcal{R} \frac{d \ln K_{pk}}{dT} = \frac{\Delta h_{k,m}}{T^2}. \quad (2.139)$$

In der Form

$$\frac{d \ln K_{pk}}{d(1/T)} = \frac{(-\Delta h_{k,m})}{\mathcal{R}} \quad (2.140)$$

wird diese Beziehung als Van't-Hoffsches Gesetz bezeichnet. Da die Reaktionsenthalpie näherungsweise als temperaturunabhängig angesehen werden kann, besagt das Van't-Hoffsche Gesetz, dass eine Auftragung des natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten über dem Kehrwert der absoluten Temperatur unter dieser Voraussetzung eine gerade Linie ergeben muss. Für exotherme Reaktionen $(-\Delta h_{k,m}) > 0$ ergibt sich eine positive Steigung, für endotherme Reaktionen $(-\Delta h_{k,m}) < 0$ eine negative Steigung (vergleiche Bild 2.9). Eine derartige Darstellung ist auch bei der Auftragung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten üblich und wird als Arrhenius-Diagramm bezeichnet (vergl. Bild 4.3).

2.18 Ein Näherungsansatz für die Gleichgewichtskonstanten

Im Prinzip kann die Gleichgewichtskonstante als Funktion der Temperatur mit den Definitionen (2.131) und (2.129) aus den chemischen Potentialen der an der Reaktion beteiligten Komponenten berechnet werden. Hierfür müssen nach (2.115) nur die Bildungsenthalpien $h_{i,m,\text{ref}}$, die Bildungsentropien $s_{i,m,\text{ref}}^0$ und die in tabellarischer und approximierter Form vorliegenden Wärmekapazitäten bekannt sein. Eine derartige Darstellung ist jedoch unübersichtlich und unpraktisch. Daher soll eine Approximation der Gleichgewichtskonstanten angegeben werden, die unabhängig von der Approximation der Wärmekapazitäten ist. Durch Abspaltung der Bildungsenthalpie kann die Größe $-\mu_i^0/(\mathcal{R}T)$ geschrieben werden

$$-\frac{\mu_i^0}{\mathcal{R}T} = -\frac{h_{i,m,\text{ref}}}{\mathcal{R}T} + \pi_i(T), \quad \text{d.h.} \quad \pi_i(T) = \frac{h_{i,m,\text{ref}} - \mu_i^0}{\mathcal{R}T}. \quad (2.141)$$

Die Größe $\pi_i(T)$ ist somit mit (2.115) gegeben durch

$$\pi_i = \frac{s_{i,m,\text{ref}}^0}{\mathcal{R}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{c_{\text{pi},m}}{\mathcal{R}T} dT - \frac{1}{\mathcal{R}T} \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{\text{pi},m} dT. \quad (2.142)$$

Bei konstantem $c_{\text{pi},m}$ würde der zweite Term dieser Gleichung einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit folgen, während neben dem ersten auch der letzte Term bei großen Temperaturen $T \gg T_{\text{ref}}$ nahezu konstant ist. Somit bietet sich der Ansatz

$$\pi_i(T) = \pi_{iA} + \pi_{iB} \ln T \quad (2.143)$$

an. Die Konstanten π_{iA} und π_{iB} lassen sich bestimmen, wenn π_i bei zwei Werten der Temperatur bekannt ist. Für die Temperaturen 1200 K und 3000 K sind sie in Tabelle 2.3 angegeben. Sie wurden aus den in den Janaf Thermochemical Tables angegebenen Zahlenwerten ermittelt. Setzt man den Ansatz aus (2.143) in die Definitionsgleichung (2.131) für die Gleichgewichtskonstante ein, so ergibt sich

$$K_{pk} = B_{pk} T^{n_{pk}} \exp\left(\frac{-\Delta h_{k,m,\text{ref}}}{\mathcal{R}T}\right). \quad (2.144)$$

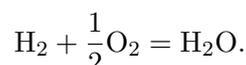
Die Konstanten dieses Ansatzes lassen sich aus den Beziehungen

$$\begin{aligned} B_{pk} &= \exp\left(\sum_{i=1}^n \nu_{ik} \pi_{iA}\right), & n_{pk} &= \sum_{i=1}^n \nu_{ik} \pi_{iB}, \\ \Delta h_{k,m,\text{ref}} &= \sum_{i=1}^n \nu_{ik} h_{i,m,\text{ref}} \end{aligned} \quad (2.145)$$

berechnen. Damit steht mit den Zahlenwerten aus Tabelle 2.3 eine sehr einfache Berechnungsformel für die Gleichgewichtskonstanten zur Verfügung. Für einige wichtige Reaktionen sind die Konstanten nach (2.143) in Tabelle 2.4 zusammengestellt. Für einige dieser Reaktionen ist K_{pk} in Bild 2.9 in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt.

Beispiel 2.3

Berechnung der Zusammensetzung eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches im chemischen Gleichgewicht für die Globalreaktion



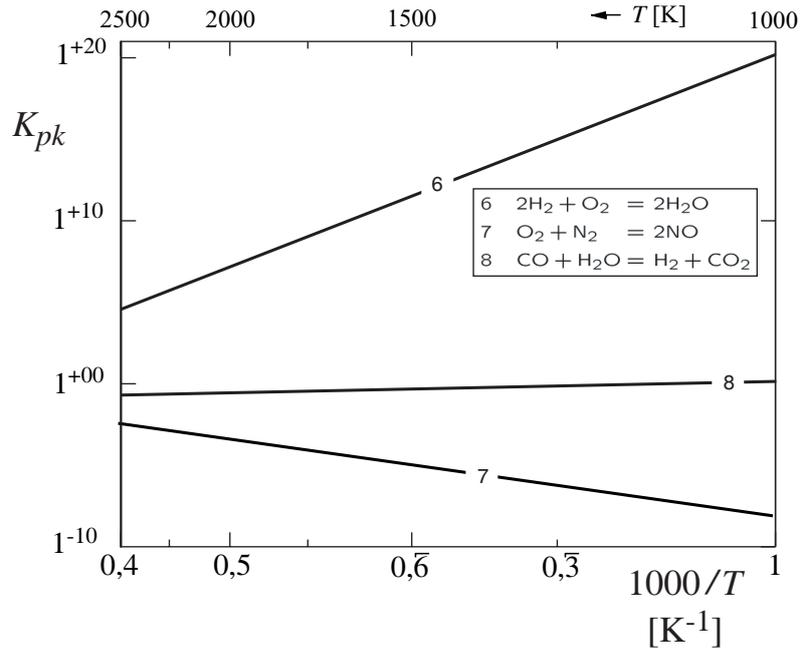


Bild 2.9: Die Gleichgewichtskonstanten (2.144) einiger wichtiger Elementar- und Bruttoreaktionen nach Tabelle 2.4 in einem Arrhenius-Diagramm

Es soll die Gemischzusammensetzung bei vorgegebener Temperatur betrachtet werden, wobei Zwischenprodukte unberücksichtigt bleiben sollen. Wenn als reagierende Komponenten nur H_2 , O_2 und H_2O zugelassen werden, ist neben den beiden Elementerhaltungsgleichungen für H und O nur eine Gleichgewichtsbeziehung, nämlich

$$\frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}\right)\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}\right)^{\frac{1}{2}}} = K_p(T),$$

zur Bestimmung der reagierenden Komponenten erforderlich. Zur Abkürzung der Schreibweise sollen im folgenden die Größen

$$\Gamma_i = \frac{Y_i}{M_i}, \quad \Gamma_j = \frac{Z_j}{M_j}$$

eingeführt werden. Desweiteren gilt mit (2.17) und (2.18) $p_i = p M \Gamma_i$. Die Massenbrüche der Elemente Z_{H} und Z_{O} sind durch das Ausgangsgemisch vorgegeben. Dabei gilt für das unverbrannte Gemisch bei der stöchiometrischen Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff nach (2.31) $Y_{\text{O}_2,u} = 7,936 Y_{\text{H}_2,u}$. Vor der Verbrennung ist weiterhin $Y_{\text{H}_2,u} + Y_{\text{O}_2,u} = 1$. Daraus ergeben sich für die Massenbrüche der Moleküle $Y_{\text{H}_2} = 0,112$, $Y_{\text{O}_2} = 0,888$ und für die Elemente $\Gamma_{\text{H}} = 0,111$, $\Gamma_{\text{O}} = 0,0555$. Bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck ist das Gleichungssystem

$$\Gamma_{\text{H}} = 2\Gamma_{\text{H}_2} + 2\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}, \quad \Gamma_{\text{O}} = 2\Gamma_{\text{O}_2} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\Gamma_{\text{H}_2}^2 \Gamma_{\text{O}_2} - \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2 / (M p K_p^2(T)) = 0,$$

$$M = (\Gamma_{\text{H}_2} + \Gamma_{\text{O}_2} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}$$

zu lösen.

Berechnet werden soll die Gleichgewichtszusammensetzung von H_2 , O_2 und H_2O im verbrannten Gemisch bei $T = 2000 \text{ K}$, $T = 3000 \text{ K}$ und $T = 4000 \text{ K}$ sowie bei $p = 1 \text{ bar}$ und 10 bar bei stöchiometrischer Mischung. Vergleichen Sie diese Ergebnisse mit denen für eine vollständige Verbrennung.

Lösung

Die Gleichgewichtskonstante K_p kann z. B. mit der Näherung (2.144) berechnet werden, wobei die Werte für die Konstanten der Tabelle 2.3 zu entnehmen sind. Verwendet man den Massenbruch des Wassers $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ als unabhängige Variable, so ist sein Wert durch ein Polynom 3. Grades

$$\alpha_0 + \alpha_1 \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha_2 \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2 + \alpha_3 \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^3 = 0$$

bestimmt, mit

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= -\frac{1}{4} \frac{\Gamma_{\text{H}}^2 \Gamma_{\text{O}}}{1 - 1/(pK_p^2)}, \\ \alpha_1 &= \frac{\Gamma_{\text{H}}(\Gamma_{\text{O}} + \frac{1}{4}\Gamma_{\text{H}})}{1 - 1/(pK_p^2)}, \\ \alpha_2 &= -(\Gamma_{\text{O}} + \Gamma_{\text{H}}), \\ \alpha_3 &= 1.\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Cardanischen Formel⁴ kann ein geschlossener Ausdruck für $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ gefunden werden. Von den bis zu drei möglichen Nullstellen ist nur jeweils eine die physikalisch richtige, da die anderen auf negative Massenbrüche für H_2 bzw. O_2 führen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.2. Bei vollständiger Verbrennung wäre $Y_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ und $Y_{\text{O}_2} = 0$ sowie $Y_{\text{H}_2} = 0$, da stöchiometrische Verbrennung

⁴Eine Gleichung der Form $x^3 + rx^2 + sx + t = 0$ kann mit der Substitution $x = y - r/3$ auf die Form $y^3 + ay + b = 0$ zurückgeführt werden. Die Cardanische Formel lautet

$$y = (-b/2 + (b^2/4 + a^3/27)^{1/2})^{1/3} + (-b/2 - (b^2/4 + a^3/27)^{1/2})^{1/3}.$$

Falls die Diskriminante $D := b^2/4 + a^3/27$ positiv ist, existieren drei verschiedene Lösungen für y , wobei die einzige reelle Lösung direkt an der obigen Formel abzulesen ist. Im Falle $D = 0$ gibt es nur reelle Lösungen, von denen mindestens zwei gleich sind - wenn $a = b = 0$ ist, sind sogar alle drei Lösungen gleich. Für $D < 0$ existieren drei verschiedene reelle Lösungen, die aber i.A. nicht durch reelle Radikanden darstellbar sind (Causus irreducibilis).

T [K]	p [bar]	Y_{H_2}	Y_{O_2}	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$
2000	1	0,0006	0,0049	0,9945
3000	1	0,0172	0,1364	0,8464
4000	1	0,0653	0,5180	0,4167
2000	10	0,0002	0,0022	0,9974
3000	10	0,0084	0,0664	0,9252
4000	10	0,0394	0,3127	0,6478

Tabelle 2.2: Gleichgewichtszusammensetzungen des $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Systems für verschieden Temperaturen und Drücke

vorausgesetzt wurde. Man sieht, dass dabei H_2 und O_2 mit steigender Temperatur zunimmt, während H_2O abnimmt. Es findet also eine Dissoziation von H_2O zu H_2 und O_2 statt, wobei hier Radikale wie H° , O° und OH° , die bei hoher Temperatur ebenfalls vorhanden sind, unberücksichtigt geblieben sind. Bei höherem Druck von $p = 10$ bar ist die Dissoziation geringer. Dies hängt damit zusammen, dass aus zusammen 1,5 mol H_2 und O_2 nur 1 mol H_2O gebildet wird. Bei höherem Druck verschiebt sich das Gleichgewicht deshalb zum H_2O , da es weniger Raum einnimmt (Prinzip des geringsten Zwangs nach Le Châtelier).

Nr.	Komponenten	M_i kg/kmol	$h_{i,m,\text{ref}}$ kJ/mol	$s_{i,m,\text{ref}}$ kJ/(molK)	$\pi_{A,i}$	$\pi_{B,i}$
1	H°	1,008	217,986	114,470	-1,2261	1,9977
2	HNO°	31,016	99,579	220,438	-1,0110	4,3160
3	OH°	17,008	39,463	183,367	3,3965	2,9596
4	HO_2°	33,008	20,920	227,358	-1,1510	4,3160
5	H_2	2,016	0,000	130,423	-2,4889	2,8856
6	H_2O	18,016	-241,826	188,493	-1,6437	3,8228
7	H_2O_2	34,016	-136,105	233,178	-8,4782	5,7218
8	N°	14,008	472,645	153,054	5,8661	1,9977
9	NO	30,008	90,290	210,442	5,3476	3,1569
10	NO_2	46,008	33,095	239,785	-1,1988	4,7106
11	N_2	28,016	0,000	191,300	3,6670	3,0582
12	N_2O	44,016	82,048	219,777	-5,3523	4,9819
13	O°	16,000	249,194	160,728	6,8561	1,9977
14	O_2	32,000	0,000	204,848	4,1730	3,2309
15	O_3	48,000	142,674	238,216	-3,3620	5,0313
16	NH°	15,016	331,372	180,949	3,0865	2,9596
17	NH_2°	16,024	168,615	188,522	-1,9835	3,8721
18	NH_3	17,032	-46,191	192,137	-8,2828	4,8833
19	N_2H_2	30,032	212,965	218,362	-8,9795	5,4752
20	$\text{N}_2\text{H}_3^\circ$	31,040	153,971	228,513	-17,5062	6,9796
21	$\text{N}_2\text{H}_4^\circ$	32,048	95,186	236,651	-25,3185	8,3608
22	C°	12,011	715,003	157,853	6,4461	1,9977
23	CH°	13,019	594,128	182,723	2,4421	3,0829
24	HCN°	27,027	130,540	201,631	-5,3642	4,6367
25	HCNO	43,027	-116,733	238,048	-10,1563	6,0671
26	HCO°	29,019	-12,133	224,421	-10,2313	4,2667
27	CH_2°	14,027	385,220	180,882	-5,6013	4,2667
28	CH_2O	30,027	-115,896	218,496	-8,5350	5,4012
29	CH_3°	15,035	145,686	193,899	-10,7155	5,3026
30	$\text{CH}_2\text{OH}^\circ$	31,035	-58,576	227,426	-15,3630	6,6590
31	CH_4	16,043	-74,873	185,987	-17,6257	6,1658
32	CH_3OH	32,043	-200,581	240,212	-18,7088	7,3989
33	CO	28,011	-110,529	197,343	4,0573	3,1075
34	CO_2	44,011	-393,522	213,317	-5,2380	4,8586
35	CN°	26,019	456,056	202,334	4,6673	3,1075
36	C_2°	24,022	832,616	198,978	1,9146	3,5268

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 2.3, Titel siehe Seite 47

Nr.	Komponenten	M_i kg/kmol	$h_{i,m,ref}$ kJ/mol	$s_{i,m,ref}$ kJ/(molK)	$\pi_{A,i}$	$\pi_{B,i}$
37	C ₂ H [°]	25,030	476,976	207,238	-4,6242	4,6367
38	C ₂ H ₂	26,038	226,731	200,849	-15,3457	6,1658
39	C ₂ H ₃ [°]	27,046	279,910	227,861	-17,0316	6,9056
40	CH ₃ CO [°]	43,046	-25,104	259,165	-24,2225	8,5334
41	C ₂ H ₄	28,054	52,283	219,468	-26,1999	8,1141
42	CH ₃ COH [°]	44,054	-165,979	264,061	-30,7962	9,6679
43	C ₂ H ₅ [°]	29,062	110,299	228,183	-32,8633	9,2980
44	C ₂ H ₆	30,070	-84,667	228,781	-40,4718	10,4571
45	C ₃ H ₈	44,097	-103,847	269,529	-63,8077	14,7978
46	C ₄ H ₂ [°]	50,060	465,679	250,437	-34,0792	10,0379
47	C ₄ H ₃ [°]	51,068	455,847	273,424	-36,6848	10,8271
48	C ₄ H ₈	56,108	16,903	295,298	-72,9970	16,7215
49	C ₄ H ₁₀	58,124	-134,516	304,850	-86,8641	19,0399
50	C ₅ H ₁₀	70,135	-35,941	325,281	-96,9383	20,9882
51	C ₅ H ₁₂	72,151	-160,247	332,858	-110,2702	23,3312
52	C ₆ H ₁₂	84,152	-59,622	350,087	-123,2381	25,5016
53	C ₆ H ₁₄	86,178	-185,560	380,497	-137,3228	28,2638
54	C ₇ H ₁₄	98,189	-72,132	389,217	-147,4583	29,6956
55	C ₇ H ₁₆	100,205	-197,652	404,773	-162,6188	32,6045
56	C ₈ H ₁₆	112,216	-135,821	418,705	-173,7077	34,5776
57	C ₈ H ₁₈	114,232	-223,676	430,826	-191,8158	37,6111
58	C ₂ H ₄ O	44,054	-51,003	243,044	-34,3705	9,7912
59	HNO ₃	63,016	-134,306	266,425	-19,5553	9,7912
60	He	4,003	0,000	125,800	-	-
61	Ar	39,944	0,000	154,599	-	-
62	C _{fest}	12,011	0,000	0,000	-9,975	1,719

Tabelle 2.3: Molmassen, Bildungsenthalpien, Bildungsentropien sowie die Näherungen für die Gleichgewichtskonstanten $\pi_{A,i}$ und $\pi_{B,i}$ bei der Referenztemperatur $T = 298,15$ K für wichtige Komponenten bei Verbrennungsprozessen (Chemische Radikale sind durch einen hochgestellten Kreis [°], siehe auch Kapitel 4, besonders gekennzeichnet) .

2.19 Das heterogene Gleichgewicht

Als heterogene Reaktionen werden Reaktionen bezeichnet, die an einer Phasengrenze, z. B. fest-gasförmig, ablaufen. Demgegenüber werden Gasphasenreaktionen als homogene Reaktionen bezeichnet. Ist eine heterogene Reaktion im Gleichgewicht, so bezeichnet man es als heterogenes Gleichgewicht. Auch hier gilt die Gleichgewichtsbedingung (2.127). Da jedoch das chemische Potential einer kondensierten

Nr.	Reaktion	B_p	n_p	Δh_m kcal/mol	K_p			
					1200 K	1500 K	1800 K	2100 K
1	$\text{H}^\circ + \text{O}_2 = \text{OH}^\circ + \text{O}^\circ$	14,8876E+02	-0,2713	16,891	0,181575989	0,705413414	1,727480534	3,254093393
2	$\text{H}_2 + \text{O}^\circ = \text{OH}^\circ + \text{H}^\circ$	0,1111583	0,074	1,973	0,082077104	0,098471198	0,111458331	0,121986632
3	$\text{OH}^\circ + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\circ$	0,02288211	-0,0247	-15,13	10,08709517	3,069026802	1,310345694	0,713047917
4	$\text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^\circ$	0,20585155	-0,0987	-17,103	13,3863E+01	3,11667E+01	1,17564E+01	5,845295526
5	$\text{CO} + \text{OH}^\circ = \text{CO}_2 + \text{H}^\circ$	9,026E-07	0,7892	-24,969	8,634220774	1,266439465	0,36168254	0,150581434
6	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	0,08352578	-1,3565	-115,596	6,49058E+15	2,93326E+11	3,55597E+08	2,84368E+06
7	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	17,3779124	0,0247	43,16	2,81931E-07	1,06101E-05	0,000119251	0,0000671816
8	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	3,9449E-05	0,8139	-9,839	0,785851095	0,41265181	0,276020704	0,211179965
9	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C}_f + \text{H}_2\text{O}$	1,8746E-06	-0,4513	-31,381	0,040037622	0,002599533	0,000413621	0,000110079
10	$\text{CO} = \text{C}_f + 0,5\text{O}_2$	6,4864E-06	0,22695	26,417	4,96966E-10	4,79977E-09	2,19343E-08	6,52891E-10
11	$\text{CO}_2 = \text{C}_f + \text{O}_2$	0,56892879	0,0913	94,054	7,84955E-18	2,14764E-14	4,21408E-12	1,83368E-10
12	$\text{CH}_4 = \text{C}_f + 2\text{H}_2$	14,4819059	1,3244	17,895	94,95753854	5,72994E+02	1,98548E+03	4,97893E+03

Tabelle 2.4: Gleichgewichtskonstanten einiger wichtiger Elementar- und Bruttoreaktionen (Chemische Radikale sind durch einen hochgestellten Kreis $^\circ$, siehe auch Kapitel 4, besonders gekennzeichnet)

Komponente unabhängig vom Druck ist

$$\mu_i = \mu_i^0 = h_{i,m,\text{ref}} - T s_{i,m,\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p,i,m} dT - T \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{c_{p,i,m}}{T} dT, \quad (2.146)$$

treten im Massenwirkungsgesetz für eine heterogene Reaktion nur die Partialdrücke der gasförmigen Komponenten auf. Zum Beispiel ergibt sich für die Reaktion $C_f + O_2 = CO_2$ im Gleichgewicht das Verhältnis der Partialdrücke von CO_2 und O_2

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}} = \exp\left(\frac{\mu_{CO_2}^0 - \mu_C^0 - \mu_{O_2}^0}{RT}\right) = K_p \quad (2.147)$$

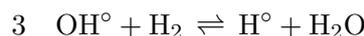
Die molare Bildungsenthalpie $h_{C_f,\text{ref}}$ von festem Kohlenstoff ist definitionsgemäß Null. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten kann wiederum die Approximation (2.144) verwendet werden, wobei $\pi_{A,C} = -9,979$ und $\pi_{B,C} = 1,719$ ist.

2.20 Partielle Gleichgewichte

Die Annahme vollständigen chemischen Gleichgewichts für alle denkbaren Komponenten führt bei Verbrennungsprozessen meist zu physikalisch unrealistischen Ergebnissen. Dies hängt damit zusammen, dass bestimmte chemische Reaktionen z. B. bei niedrigen Temperaturen auf Grund ihrer hohen Aktivierungsenergie so langsam ablaufen, dass sich erst nach unendlich langer Zeit ein chemisches Gleichgewicht einstellen würde. Man spricht dann von einem sogenannten *eingefrorenen* Zustand. Darüber hinaus kann auch die Konkurrenz verschiedener Elementarreaktionen um stark reaktive Komponenten, sogenannte Radikale (siehe Kapitel 4), dazu führen, dass diese vollständig verbraucht sind und damit bestimmte Reaktionswege blockiert werden. Auch dies verhindert das Erreichen des chemischen Gleichgewichts.

Man kann die Kenntnis darüber, dass manche Reaktionen nicht ablaufen können, in einer Gleichgewichtsrechnung dadurch berücksichtigen, dass man gewisse chemische Komponenten, z. B. festen Kohlenwasserstoff, nicht zulässt. Ein anderes Beispiel sind Stickoxide wie NO und NO_2 , deren Bildung aus N_2 und O_2 relativ langsam erfolgt, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark temperaturabhängig ist. Hier kann es sinnvoll sein, für die Verbrennungsreaktionen chemisches Gleichgewicht anzunehmen, während die NO -Bildung kinetisch bestimmt ist.

Mitunter kann man jedoch annehmen, dass bestimmte Reaktionen innerhalb eines elementaren Reaktionsmechanismus sehr schnell ablaufen und dadurch die dabei beteiligten Komponenten ins chemische Gleichgewicht setzen. Als Beispiel soll die Elementarreaktion



genannt werden ⁵, die innerhalb des Elementarmechanismus von H_2 und O_2 sehr schnell ist. Bei gegebenen Konzentrationen von H_2 und H_2O beschreibt die Gleichgewichtsbeziehung

$$K_{C3} = \frac{C_H C_{H_2O}}{C_{OH} C_{H_2}}$$

⁵Das H° -Atom und das OH° -Molekül sind chemische Radikale. Wir kennzeichnen Radikale dadurch, dass wir dem chemischen Symbol einen hochgestellten offenen Kreis $^\circ$ anhängen

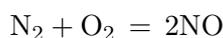
dann das Verhältnis der Konzentration von H° zu OH° .

Beispiel 2.4

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration von NO in Luft in Abhängigkeit von der Temperatur unter der Annahme, dass O_2 und N_2 nicht verbraucht werden. Stellen Sie den Molenbruch von NO als Funktion der Temperatur in einem Arrhenius-Diagramm dar. Nutzen Sie dieses Ergebnis, um für einen Modellprozess die NO-Konzentration im heißen Abgas von 2000 K und die Möglichkeiten einer katalytischen NO-Reduktion bei 400 K abzuschätzen.

Lösung

Die Gleichgewichtskonstante der Oxidation



ist mit den Werten π_{iA} und π_{iB} der Tabelle 2.3

$$K_p(T) = 17,38 T^{0,0247} \exp(-21719/T).$$

Damit besteht zwischen den Partialdichten die Beziehung

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}},$$

so dass sich für den Partialdruck von NO ergibt

$$p_{\text{NO}} = (p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2} K_p)^{1/2}.$$

Vernachlässigt man den Verbrauch von N_2 und O_2 , und verwendet man die Beziehung $p_i = X_i p$ mit $p_{\text{N}_2} = 0,79 p$ und $p_{\text{O}_2} = 0,21 p$ für Luft, so ergibt sich der Molenbruch im Gleichgewicht zu

$$X_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{p_0} = 1,7 T^{0,0124} \exp(-10860/T).$$

Dies ist im Arrhenius-Diagramm Bild 2.10 dargestellt. Dabei sind die Zahlenwerte für X_{NO} in ppm (parts per million) angegeben, dies entspricht einer Multiplikation des Wertes X_{NO} in vorstehender Formel mit 10^6 . Die Gleichgewichtswerte für die beiden Temperaturen von 2000 K und 400 K unterscheiden sich um fast 10 Zehnerpotenzen. Bei den durch eine Verbrennung erzeugten hohen Temperaturen nähert sich die Konzentration dem Gleichgewichtswert an, würde ihn aber erst nach sehr langer Zeit erreichen. Wird das Abgas schnell abgekühlt - es soll angenommen werden, dass das Abgas die Zusammensetzung der Luft hat-, verbleibt der NO-Wert jedoch oberhalb des Gleichgewichts. Chemische Reaktionen würden zwar dazu führen, dass NO wieder abgebrannt wird. Dies erfolgt wegen der niedrigen Temperatur in der Gasphase aber nur sehr langsam, so dass die NO-Konzentration auf hohem Niveau chemisch eingefroren ist. Würde man jedoch einen geeigneten Katalysator einsetzen, könnte diese Aktivierungsbarriere umgangen und die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen stark erhöht werden. Damit könnten bei $T = 400$ K die niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen des NO von $X_{\text{NO}} < 10^{-5}$ ppm erreicht werden.⁶

⁶Es sei darauf hingewiesen, dass die Voraussetzung der Rechnung - 21% O_2 im Abgas - für Ottomotoren mit Katalysator nicht gegeben sind, da einerseits der Verbrennungsprozess nicht so mager durchgeführt werden kann, andererseits übliche Katalysatoren bei Anwesenheit von O_2 zerstört würden.

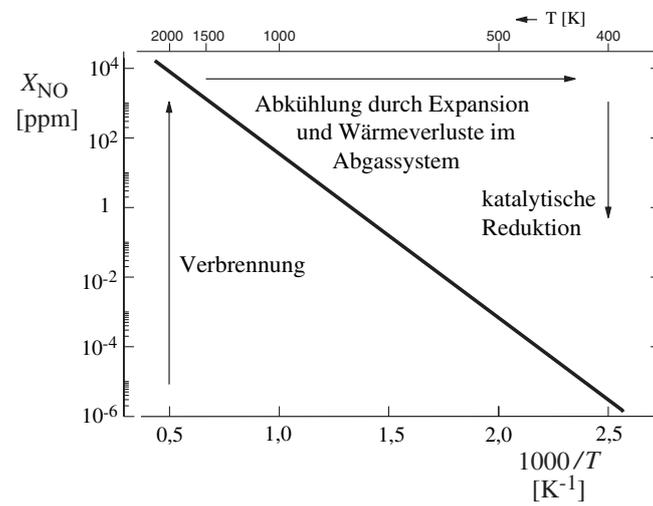


Bild 2.10: Arrhenius-Diagramm für die NO-Bildung in Luft

3 Thermodynamik der Elektrochemie

Die Inhalte dieses Kapitels basieren zum Großteil auf den folgenden frei verfügbaren Büchern:

- *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*, Volkmar M. Schmidt, WILEY-VCH Verlag, 2003 (deutsch)
- *Fuel Cell Fundamentals*, Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney G. Colella, Fritz B. Prinz, John Wiley & Sons., 2016 (englisch)

Für ein vereinfachtes Nachlesen der Inhalte, werden im Folgenden jedem Unterkapitel der Veranstaltung die entsprechenden Kapitelnummern des Buches zugeordnet.

3.1 Aufbau und Prozesse eines elektrochemischen Reaktors

Elektrochemische Verfahrenstechnik: 1.4 - 1.4.4.1, 2.1 (Einleitung) und 2.1.1

Fuel cell Fundamentals: 1.1, 1.2, 1.5, 1.6

3.2 Betrieb einer Zelle

Elektrochemische Verfahrenstechnik: 2.2.1

Fuel cell Fundamentals: 1.6, 2.3.3

3.3 Zusammenhang zwischen Gibbscher Enthalpie und Spannung

Elektrochemische Verfahrenstechnik: 1.4.4.2, 2.2.2

Fuel cell Fundamentals: 2.3.2, 2.3.4

3.4 Standardelektrodenpotential

Elektrochemische Verfahrenstechnik: 2.2.4

Fuel cell Fundamentals: 2.3.5

3.5 Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

Elektrochemische Verfahrenstechnik: 2.2.3

Fuel cell Fundamentals: 2.4.1

3.6 Druckabhängigkeit der Zellspannung

Elektrochemische Verfahrenstechnik: 2.2.3

Fuel cell Fundamentals: 2.4.2

3.7 Konzentrationabhängigkeit der Zellspannung

Elektrochemische Verfahrenstechnik: 2.2.5

Fuel cell Fundamentals: 2.4.3

3.8 Das elektrochemische Potential

Elektrochemische Verfahrenstechnik: -

Fuel cell Fundamentals: 2.4.4

4 Reaktionskinetik homogener Gasreaktionen

4.1 Grundlagen und Definitionen

Bei der Behandlung der thermodynamischen Grundlagen und insbesondere des chemischen Gleichgewichts ist eine entscheidende Frage unbeantwortet geblieben. Die Thermodynamik kann nur den Endzustand eines Prozesses als Funktion des Anfangszustandes beschreiben, sie ermöglicht keine Aussage über die Zeit, die zum Erreichen des Endzustandes benötigt wird. Diese ist jedoch eine entscheidende Größe für die Beurteilung eines chemischen Vorganges. Der chemische Gleichgewichtszustand stellt sich nämlich nur ein, wenn gewisse, den Ablauf der Reaktion hemmende Bedingungen überwunden werden. Verbrennungsreaktionen laufen über Reaktionsketten ab. Bei niedrigen Temperaturen sind Reaktionen in der Gasphase sehr langsam. Insbesondere aber werden die Kettenträger schneller verbraucht als sie gebildet werden. Dank dieses Umstandes finden in unserer unmittelbaren Umwelt, in der Kohlenstoff und Sauerstoff ausreichend vorhanden sind, bei Umgebungstemperaturen keine Verbrennungsreaktionen statt, der Zustand ist chemisch *eingefroren*, er befindet sich chemisch in einem instabilen Zustand. Bei einem Brand wird die Reaktionshemmung überwunden, so dass eine Annäherung zum chemischen Gleichgewicht stattfinden kann.

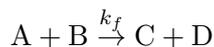
4.1.1 Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit

Über die für eine Reaktion benötigte Zeit und den Reaktionsweg gibt die chemische Kinetik Auskunft. In Abschnitt 2.4 wurde bereits zwischen Elementarreaktionen und Globalreaktionen unterschieden. Elementarreaktionen finden auf Grund elementarer Stoßprozesse zwischen einzelnen Molekülen in der Gasphase statt, während Globalreaktionen als Kombination einer ganzen Reihe von Elementarreaktionen aufgefasst werden können.

Solche Globalreaktionen können in besonders einfachen Fällen durch Zusammenfassen bekannter Elementarreaktionen mit vereinfachenden Annahmen hergeleitet werden. Vielfach werden sie aus Messungen abgeleitet. Da bei solchen Messungen eine ganze Reihe von Randbedingungen (z. B. Druck, Elementenkonzentrationen) fest vorgegeben sind, sind die aus den Messungen abgeleiteten Modelle nur in einem sehr engen Bereich verwendbar. Während Globalreaktionen nur die Stöchiometrie beschreiben, können Elementarreaktionen den zeitlichen Ablauf beschreiben, wenn die reaktionskinetischen Stoffgrößen hinreichend genau bekannt sind. Da es sich aber fast immer um recht komplexe Reaktionsabläufe handelt, ist die detaillierte Beschreibung und schließlich die Berechnung sehr aufwendig. Im folgenden sollen zunächst Elementarreaktionen betrachtet werden. Danach wird in Abschnitt 4.8 die systematische Reduktion von Elementarreaktionen zu Globalreaktionen behandelt werden.

Die zentrale Größe der chemischen Kinetik ist die chemische Reaktionsgeschwindigkeit. Sie ist ein Maß für die bei der Reaktion pro Zeiteinheit umgesetzten Molzahlen. Wenn die Reaktionsgleichung bekannt ist, stehen die Molzahlen der Komponenten in einem eindeutigen Verhältnis zueinander, das durch die stöchiometrischen Koeff-

fizienten gegeben ist. Durch die Elementarreaktion



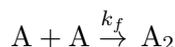
wird pro Zeiteinheit ein Mol von A und ein Mol von B verbraucht, wobei je ein Mol von C und D produziert wird. Dabei verläuft die Reaktion über einen Übergangskomplex $(AB)^*$, der sich energetisch in einem angeregten Zustand befindet, und aus dem heraus sich die Produkte C und D bilden. Dies ist schematisch in Bild 4.1 dargestellt.

Die zeitliche Änderung der Mol-dichte von A ist proportional zur Anzahl der Mol-dichte von A und proportional zur Mol-dichte von B

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f = -k_f C_A C_B. \quad (4.1)$$

Dabei ist k_f zunächst ein von der Temperatur (und in Sonderfällen auch vom Druck) abhängiger Proportionalitätsfaktor. Hierauf werden wir in den folgenden Abschnitten 4.2 und 4.3 näher eingehen. Der Proportionalitätsfaktor wird als Geschwindigkeitskoeffizient der Vorwärtsreaktion (Index f , englisch forward) bezeichnet. Das negative Vorzeichen berücksichtigt, dass die Komponente A verbraucht wird.

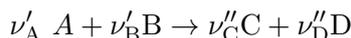
Auf Grund der gleichen Überlegung ergibt sich für die zeitliche Änderung der Mol-dichte von A bei der Rekombinationsreaktion



die Form

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f = -2k_f C_A^2, \quad (4.2)$$

d. h. sie ist in diesem Fall proportional zum Quadrat der Mol-dichte von A. Der Faktor -2 berücksichtigt, dass zwei Mole von A verbraucht werden. In allgemeiner Form gilt bei der Elementarreaktion



für die zeitliche Änderung von A auf Grund der Vorwärtsreaktion

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f = -\nu'_A k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B} = \nu_A w_f. \quad (4.3)$$

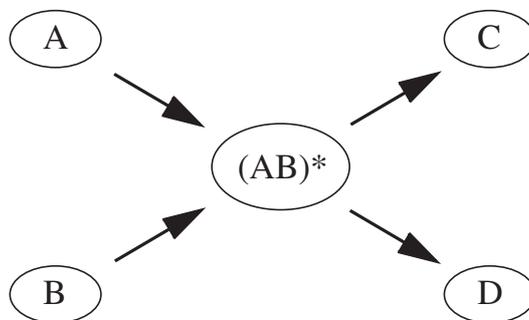


Bild 4.1: Schematische Darstellung der Bildung eines Übergangskomplexes $(AB)^*$ bei der Reaktion $A + B \xrightarrow{k_f} C + D$

Hierin wurde mit w_f die Reaktionsgeschwindigkeit der Vorwärtsreaktion eingeführt. Die Exponenten der Konzentrationen werden als Reaktionsordnungen bezeichnet. Sie sind bei Elementarreaktionen ganze Zahlen und identisch mit den stöchiometrischen Koeffizienten.

Weiterhin besagt die Reaktionsgleichung, dass der zeitlichen Änderung von ν'_A Molen von A eine zeitliche Änderung von ν'_B Molen von B und $-\nu''_C$ Molen von C sowie $-\nu''_D$ Molen von D entspricht. Es gilt somit

$$-\frac{1}{\nu'_A} \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_f = -\frac{1}{\nu'_B} \left(\frac{dC_B}{dt} \right)_f = \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{\nu''_C} \left(\frac{dC_C}{dt} \right)_f = \frac{1}{\nu''_D} \left(\frac{dC_D}{dt} \right)_f = w_f \quad (4.5)$$

oder mit $\nu_i \equiv \nu''_i - \nu'_i$ nach (2.26) allgemein

$$\frac{1}{\nu_i} \left(\frac{dC_i}{dt} \right)_f = \frac{1}{\nu_j} \left(\frac{dC_j}{dt} \right)_f = w_f. \quad (4.6)$$

Für jede Elementarreaktion besteht im Prinzip die Möglichkeit, dass sie, wenn die Komponenten C und D vorhanden sind, auch in die rückwärtige Richtung verläuft



Dabei wird die Komponente A gebildet. Ihre zeitliche Änderung auf Grund der Rückwärtsreaktion (Index b , englisch backward) ist (da sie ja mit umgekehrtem Vorzeichen auch als Vorwärtsreaktion hätte geschrieben werden können)

$$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_b = \nu'_A k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D} = -\nu_A w_b. \quad (4.8)$$

Hier bezeichnet w_b die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückwärtsreaktion. Für die zeitliche Änderung der Molmenge der Komponente A ergibt sich somit auf Grund der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion insgesamt

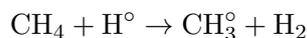
$$\left(\frac{dC_A}{dt} \right) = \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_f + \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_b = \nu_A (w_f - w_b) = \nu_A w. \quad (4.9)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit w ist die Differenz aus derjenigen der Vorwärts- und derjenigen der Rückwärtsreaktion

$$w = k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B} - k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D}. \quad (4.10)$$

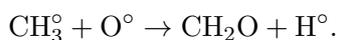
4.1.2 Klassifizierung von Elementarreaktionen

Chemische Elementarreaktionen finden durch Austauschprozesse einzelner Atome und Molekülgruppen zwischen den beteiligten Molekülen statt. Die Elementarreaktion



z. B. gibt an, dass bei einem Zusammenstoß von einem CH_4 -Molekül mit einem H° -Radikal eine C-H-Bindung des Methans aufgebrochen wird, wobei das freiwerdende

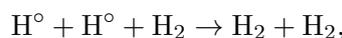
H[°]-Radikal sich mit dem H[°]-Radikal zu einem H₂-Molekül verbindet. Das H[°] und das CH₃[°] sind, da sie freie Valenzen haben, chemisch nicht stabil, sie werden Radikale genannt.⁷ So kann das CH₃[°]-Radikal mit einem O[°]-Radikal reagieren nach



Dabei wird das stabile Formaldehyd-Molekül CH₂O und ein weiteres H[°]-Radikal gebildet. Wenn an der Reaktion zwei Reaktionspartner beteiligt sind, wird sie als bimolekulare Reaktion bezeichnet. Die meisten Elementarreaktionen sind bimolekular. Daneben sind unimolekulare und trimolekulare Reaktionen möglich, während der Zusammenstoß von mehr als drei Molekülen so unwahrscheinlich ist, dass solche Reaktionen vernachlässigt werden können. Unimolekulare (auch monomolekulare) Reaktionen beschreiben den spontanen Zerfall relativ großer Moleküle, z. B. die Zerfallsreaktion von Pentan



Dabei wird die erforderliche Energie aus der Energie der inneren Freiheitsgrade geliefert. Trimolekulare Reaktionen beschreiben das Zusammentreffen dreier Moleküle mit i. a. niedrigem Molekulargewicht. Dabei wird meist nicht ein einziges Produktmolekül gebildet, da die Energie der drei Stoßpartner die chemische Bindung leicht wieder sprengen würde. Statt dessen nimmt einer der Stoßpartner die freiwerdende Energie auf; er wird dabei nicht verändert, sondern bleibt chemisch inert. Ein Beispiel ist die trimolekulare Reaktion



bei der H₂ als inerter Stoßpartner die freiwerdende Reaktionsenthalpie aufnimmt. Dagegen findet die bimolekulare Reaktion

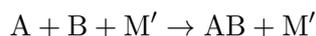


praktisch nicht statt, da die chemische Bindungsenergie der H[°]-Radikale nach dem Zusammenstoß nur in Schwingungsenergie umgesetzt werden kann und diese nun so groß ist, dass das H₂-Molekül wieder auseinanderbricht.

Trimolekulare Reaktionen sind besonders bei der Rekombination von Radikalen von Bedeutung. Man kann nun den inerten Stoßpartner austauschen, z. B. die Reaktion



untersuchen. Allgemein lässt sich dies durch

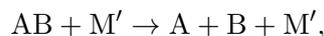


wiedergeben. Dabei bezeichnet M' irgendeinen Stoßpartner, der während der Reaktion inert bleibt und über dessen Eigenschaft in Bezug auf die Reaktion dann weitere Aussagen gemacht werden müssen. Die Fähigkeit eines inerten Stoßpartners M', eine trimolekulare Reaktion zu ermöglichen, hängt von seiner Molmasse

⁷Wir kennzeichnen chemische Radikale dadurch, dass wir dem chemischen Symbol einen hochgestellten offenen Kreis ° anhängen, wobei allerdings dieser Kreis nicht notiert wird, wenn das chemische Symbol als Index auftritt.

und Molekularstruktur ab. Sie kann durch einen Effektivitätsfaktor z_i beschreiben werden.

Die Umkehrung der Rekombination ist die Dissoziation. Die Rückreaktion einer trimolekularen Reaktion $A + B + M' \rightarrow AB + M'$, nämlich



stellt eine bimolekulare Dissoziationsreaktion dar, bei der der inerte Stoßpartner nun die erforderliche Dissoziationsenergie liefert. Schließlich kann man beide Vorgänge zusammenfassen: die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion mit inertem Stoßpartner ist

$$w = k_f C_A C_B C_{M'} - k_b C_{AB} C_{M'} \quad (4.11)$$

mit

$$C_{M'} = \sum_{i=1}^n z_i C_i. \quad (4.12)$$

Im Fuß der Tabelle 4.1 (siehe Seite 72) sind die Effektivitätsfaktoren für den Stoßpartner M' z. B.

$$\begin{aligned} z_{\text{H}_2} &= 1,0, \quad z_{\text{CH}_4} = 6,5, \quad z_{\text{H}_2\text{O}} = 6,5, \\ z_{\text{O}_2} &= 0,4, \quad z_{\text{N}_2} = 0,4, \quad z_{\text{CO}_2} = 1,5, \quad z_{\text{CO}} = 0,75, \quad z_{\text{Ar}} = 0,35. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Ist z. B. die Geschwindigkeit einer Reaktion in einer Argonatmosphäre gemessen worden, so muss deren Zahlenwert k_f durch z_{Ar} dividiert werden, um die in (4.13) definierten Effektivitätsfaktoren für andere Stoßpartner verwenden zu können. Da für viele Reaktionen keine Angaben über Effektivitätsfaktoren z_i existieren, setzt man oft $z_i = 1$, so dass C_M gleich der mittleren Mol-dichte C ist,

$$C_M = \frac{p}{\mathcal{R}T}. \quad (4.14)$$

Wenn p in atm eingesetzt wird, muss $\mathcal{R} = 82,05 \text{ atm cm}^3/(\text{mol K})$ gewählt werden.

4.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_f in (4.1) ist bei homogenen Elementarreaktionen vor allem eine Funktion der Temperatur. Er beschreibt die Häufigkeit der reaktiven Stöße zwischen den reagierenden Molekülen. Entscheidend für den Ablauf der Reaktion ist jedoch nicht nur die Häufigkeit des Zusammenstoßes von reaktionsfähigen Molekülen, sondern auch, dass bei diesem Zusammenstoß ein charakteristischer Schwellwert der Potenzialenergie der Moleküle A und B überschritten wird. Für den Ablauf der Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$ ist daher eine Mindestenergie erforderlich, die durch die kinetische Energie von A und B geliefert werden muss. Diese Mindestenergie wird Aktivierungsenergie genannt. In Bild 4.2 ist die chemisch gebundene Energie E_{chem} schematisch als Funktion der Reaktionszeit für den Fall einer exothermen Reaktion dargestellt. Ausgehend von den Reaktanten A und B wird zunächst der Übergangskomplex $(AB)^*$ gebildet, der eine um die Aktivierungsenergie E_f höhere Energie als die Ausgangsstoffe hat. Wenn der Übergangskomplex zu

C + D zerfällt, wird neben der aufgewendeten Aktivierungsenergie auch die Reaktionswärme ($-\Delta H$) abgegeben. Die Aktivierungsenergie E_b der Rückwärtsreaktion ist

$$E_b = E_f + (-\Delta H), \quad (4.15)$$

d. h. um die Reaktionswärme größer als diejenige der Vorwärtsreaktion.

Von den Stößen mit ausreichender Aktivierungsenergie führen weiterhin nur solche zu einer Reaktion, bei denen der Zusammenstoß unter bestimmten räumlichen Bedingungen erfolgt. Es ist heute für einfache Elementarreaktionen möglich, den Geschwindigkeitskoeffizienten k_f auf der Grundlage molekularkinetischer Gesetze theoretisch zu berechnen. Für viele wichtige Reaktionen ist man jedoch auf Experimente angewiesen. Deren Ergebnisse lassen sich im allgemeinen durch einen empirischen Ansatz der Form

$$k_f(T) = B_f T^{n_f} \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) \quad (4.16)$$

beschreiben. Ein solcher Ansatz wird Arrhenius-Ansatz genannt. Darin wird B_f als Frequenzfaktor bezeichnet, da es die Anzahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit charakterisiert. Der exponentielle Term beschreibt die eigentliche Temperaturabhängigkeit auf Grund der benötigten Aktivierungsenergie E_f , während der Faktor T^{n_f} eine Korrektur darstellt, die sogenannte präexponentielle Temperaturabhängigkeit. Die Einheit von B_f wird meist in

$$\left[\frac{1}{\text{K}^{n_f} \text{ s}}\right], \quad \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol K}^{n_f} \text{ s}}\right] \quad \text{bzw.} \quad \left[\frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2 \text{ K}^{n_f} \text{ s}}\right]$$

für unimolekulare, bimolekulare und trimolekulare Reaktionen angegeben.

Zur graphischen Darstellung experimenteller Werte wird der Logarithmus von k_f über $1/T$ im sogenannten Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Darin können die reaktionskinetischen Parameter B_f und E_f direkt abgelesen werden, wenn $n_f = 0$ ist. Dies ist schematisch in Bild 4.3 dargestellt. Für $n_f \neq 0$ ergibt sich keine Gerade mehr, so dass ein Abweichen von der Arrhenius-Form leicht festgestellt werden kann.

Für die Rückwärtsreaktion gilt analog

$$k_b(T) = B_b T^{n_b} \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right). \quad (4.17)$$

In der Nähe des chemischen Gleichgewichts besteht eine Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_f und k_b . Schreibt man (4.9) in der Form

$$\frac{dC_A}{dt} = \nu_A (k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B} - k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D}), \quad (4.18)$$

so sieht man, dass für ein geschlossenes System nach unendlich langer Zeit, wenn sich der Gleichgewichtszustand, Index (eq) eingestellt hat und die Konzentration der Komponente A sich mit der Zeit nicht mehr verändert, wegen

$$\frac{dC_A}{dt} = 0 \quad (4.19)$$

die Beziehung

$$(k_f C_A^{\nu'_A} C_B^{\nu'_B})_{\text{eq}} = (k_b C_C^{\nu''_C} C_D^{\nu''_D})_{\text{eq}} \quad (4.20)$$

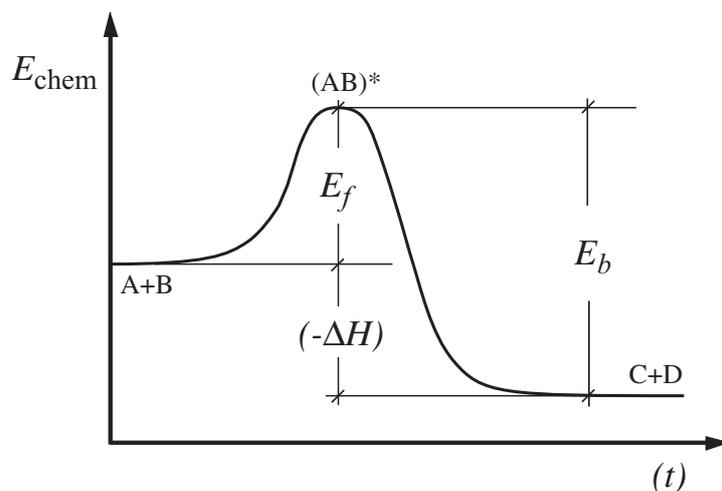


Bild 4.2: Schematische Darstellung der chemisch gebundenen Energie als Funktion der Reaktionszeit mit Bildung eines Übergangskomplexes für eine exotherme bimolekulare Reaktion $A + B \rightarrow C + D$

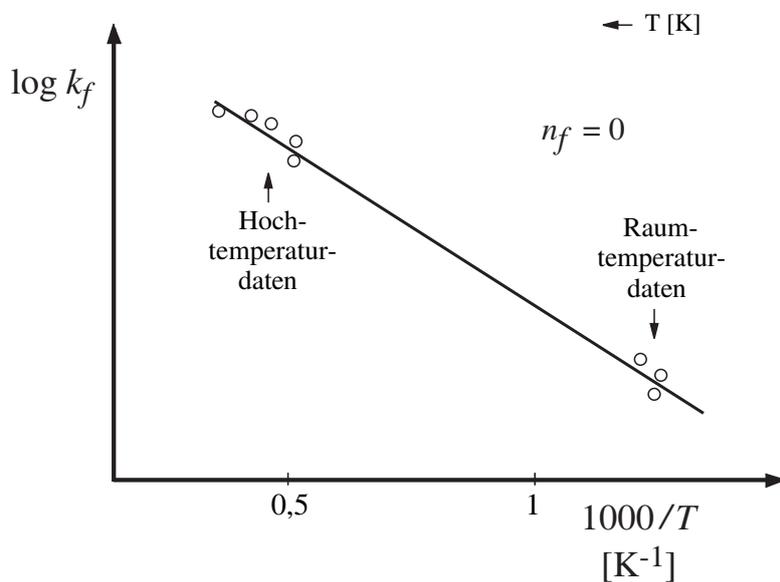


Bild 4.3: Beispiel eines Arrhenius-Diagramms für zwei verschiedene Geschwindigkeitskonstanten. Hier wird für k_f nur der Zahlenwert (ohne Einheit) aufgetragen. Für den Fall $n_f = 0$ ergibt sich eine Gerade.

gelten muss. Mit der auf die Mol-dichte bezogenen Gleichgewichtskonstanten K_C , ergibt sich zwischen k_f und k_b die Beziehung

$$\frac{k_f(T)}{k_b(T)} = K_C(T). \quad (4.21)$$

Diese Beziehung ist auch fern vom Gleichgewicht mit hinreichender Genauigkeit gültig.

Im Folgenden sollen wieder $k = 1, 2, \dots, r$ Gleichungen betrachtet werden. Dann lassen sich mit Hilfe von (4.11) die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückwärtsreaktionen aus denen der Vorwärtsreaktionen mit (2.135) und (2.144) - (2.145) berechnen.

Dabei ist ν_{ks} durch (2.134) gegeben. Somit kann statt der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Rückwärtsreaktion die Gleichgewichtskonstante K_{Ck} in (4.10) eingeführt werden

$$w_k = k_{fk} \left\{ C_A^{\nu'_{Ak}} C_B^{\nu'_{Bk}} - \frac{1}{K_{Ck(T)}} C_C^{\nu''_{Ck}} C_D^{\nu''_{Dk}} \right\}. \quad (4.22)$$

Mit der Annäherung an das chemische Gleichgewicht verschwindet der Ausdruck in der geschweiften Klammer. Dies gilt nur für homogene Systeme. In Systemen, in denen Strömungs- oder Transportprozesse stattfinden, bleibt w_k endlich. Die Annahme chemischen Gleichgewichtes ist in solchen Systemen damit begründet, dass die chemische Reaktion sehr viel schneller ist als die Strömungs- und Transportprozesse. Dieser Grenzfall wird in Abschnitt 4.5 gesondert betrachtet.

4.3 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

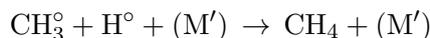
In vielen Fällen sind Rekombinationsreaktionen nicht eindeutig als bimolekulare oder trimolekulare Reaktionen einzuordnen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von trimolekularen Reaktionen proportional zur dritten Potenz der Dichte und damit des Druckes ansteigt, während bimolekulare Reaktionen quadratisch davon abhängen, wird das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten durch Druckänderungen beeinflusst. Bei höheren Drücken läuft die trimolekulare Reaktion relativ schneller ab, als die entsprechende bimolekulare Reaktion. Ein Beispiel ist die trimolekulare Rekombinationsreaktion



die mit der bimolekularen Reaktion



konkurriert. Durch Zusammenfassen beider Reaktionen zu einer einzigen der Form



ergibt sich eine kompliziertere Druckabhängigkeit, die nach einem Modell von Lindemann erklärt werden kann und im folgenden sowohl für Rekombinations- wie für Dissoziationsreaktionen dargestellt werden soll. Bei der Dissoziation des Moleküls AB wird zunächst mit einem dritten Stoßpartner M' ein Übergangskomplex $(\text{AB})^*$

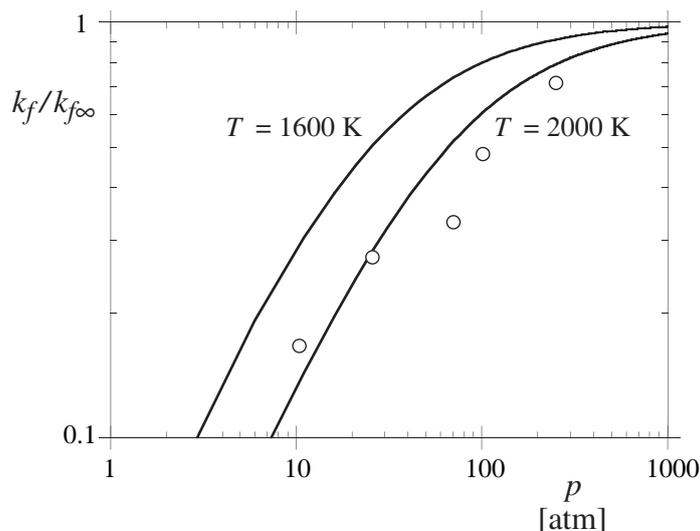
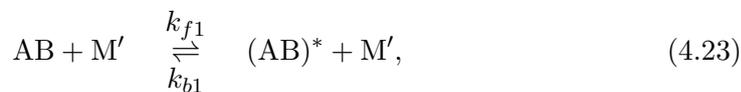


Bild 4.4: Die Druckabhängigkeit der Reaktion $\text{CH}_3^\circ + \text{H}^\circ + (\text{M}') \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{M}')$ mit Argon als Stoßpartner. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_0 und k_∞ sowie die Messwerte sind dem Artikel *J. Warnatz, „Rate Coefficients in the $\text{C}^\circ|\text{H}^\circ|\text{O}^\circ$ -System“, Gardiner, C.W.Jr., Combustion Chemistry, Springer Verlag, 1984* entnommen.

gebildet, der auf zwei Wegen weiter reagieren kann. Er kann wieder zum Ausgangsmolekül zurückreagieren, oder er kann in einer unimolekularen Zerfallsreaktion dissoziieren. Dies wurde schematisch in Bild 4.1 dargestellt. Das Reaktionsschema ist somit



Die zeitlichen Änderungen von AB und $(\text{AB})^*$ sind

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{AB}}}{dt} &= -k_{f1}C_{\text{AB}}C_{\text{M}'} + k_{b1}C_{(\text{AB})^*}C_{\text{M}'}, \\ \frac{dC_{(\text{AB})^*}}{dt} &= k_{f1}C_{\text{AB}}C_{\text{M}'} - k_{b1}C_{(\text{AB})^*}C_{\text{M}'} - k_{f2}C_{(\text{AB})^*}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Wir führen in Vorgriff auf Abschnitt 4.8 die Annahme ein, dass $(\text{AB})^*$ stationär ist, d. h. $dC_{(\text{AB})^*}/dt = 0$, dann ergibt sich

$$C_{(\text{AB})^*} = \frac{k_{f1}C_{\text{AB}}C_{\text{M}'}}{k_{f2} + k_{b1}C_{\text{M}'}} \quad (4.26)$$

und schreiben hiermit für (4.25)₁

$$\frac{dC_{\text{AB}}}{dt} = -\frac{k_{f1}k_{f2}}{k_{f2} + k_{b1}C_{\text{M}'}}C_{\text{AB}}C_{\text{M}'}. \quad (4.27)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient der zusammengefassten Dissoziationsreaktion $\text{AB} + (\text{M}') \rightarrow \text{A} + \text{B} + (\text{M}')$ kann somit geschrieben werden

$$k_f = -\frac{1}{C_{\text{AB}}} \frac{dC_{\text{AB}}}{dt} = \frac{k_{f1}k_{f2}C_{\text{M}'}}{k_{f2} + k_{b1}C_{\text{M}'}}. \quad (4.28)$$

Er nimmt daher für große Drücke ($p \rightarrow \infty, C_{M'} \rightarrow \infty$) und kleine Drücke ($p \rightarrow 0, C_{M'} \rightarrow 0$) die folgenden Grenzwerte an

$$\begin{aligned} k_f(p \rightarrow \infty) &\equiv k_{f\infty} = \frac{k_{f1}k_{f2}}{k_{b1}} \\ k_f(p \rightarrow 0) &\equiv k_{f0}C_{M'} = k_{f1}C_{M'}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Dies bedeutet, dass für große Drücke eine monomolekulare Zerfallsreaktion vorliegt, die von $C_{M'}$ und damit von Druck unabhängig ist, und für niedrige Drücke eine bimolekulare Reaktion, die proportional zur Mol-dichte des inerten Stoßpartners $C_{M'}$ ist. Wenn $k_{f\infty}$ und k_{f0} als Funktion der Temperatur gegeben sind, kann k_f als Funktion von $C_{M'}$ und damit des Druckes beschrieben werden durch

$$k_f = \frac{k_{f0}C_{M'}}{1 + k_{f0}C_{M'}/k_{f\infty}} = \frac{k_{f\infty}}{1 + k_{f\infty}/(k_{f0}C_{M'})}. \quad (4.30)$$

In Bild 4.4 ist die Druckabhängigkeit der Rückwärtsreaktion $\text{CH}_3^\circ + \text{H}^\circ + (\text{M}') \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{M}')$ nach der Lindemann-Form angegeben und mit Messwerten bei 2200 K verglichen.

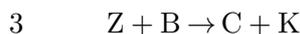
4.4 Katalyse

Der Reaktionsablauf in einem System wird von der Temperatur, den Konzentrationen und durch die Anwesenheit von Katalysatoren bestimmt. Die Katalyse ist der Schlüssel für chemische Stoffumwandlungen. Die meisten industriellen Synthesen und fast alle biologischen Reaktionen benötigen Katalysatoren. Die prinzipielle Wirkungsweise der Katalyse beruht auf der Umgehung von Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie durch chemisch aktive Komponenten, die andere Reaktionswege ermöglichen. Die sich im Prinzip (d. h. ohne Reaktionshemmung) nach unendlicher Zeit einstellenden Gleichgewichte werden durch den Einsatz eines Katalysators nicht beeinflusst, da nur der zeitliche Ablauf verändert wird.

Die allgemeine Wirkungsweise der Katalyse ist in Bild 4.5 dargestellt. Ist für den Ablauf einer Reaktion 1 der allgemeinen Form



ohne Katalysator die Aktivierungsenergie E_1 erforderlich, so reduziert sich die insgesamt benötigte Aktivierungsschwelle unter Einsatz eines Katalysators, wobei bei den Reaktionen 2 und 3



nur die niedrigen Aktivierungsenergien E_2 und E_3 aufgebraucht werden müssen, wobei Z ein Zwischenprodukt darstellt.

Im Falle der katalytischen Abgasnachbehandlung z. B. beim Verbrennungsmotor bedeutet dies, dass die Oxidationsreaktionen von Kohlenmonoxiden und Kohlenwasserstoffen auf niedrigerem Temperaturniveau und damit in einem größeren Betriebsbereich des Motors aufrecht erhalten werden können. Von entscheidender Bedeutung für eine möglichst vollständige Konvertierung der Abgasemissionen ist in diesem Zusammenhang vor allem das Aufheizverhalten des Katalysators während des Motorwarmlaufs. Als charakterisierende Größen für die Beurteilung eines Katalysators

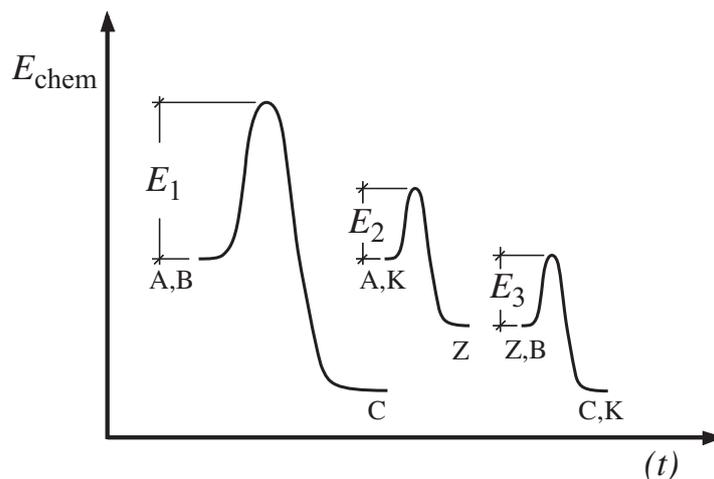


Bild 4.5: Wirkungsweise des Katalysators

werden die Aktivität und vor allem auch die Selektivität genannt. Die Aktivität eines Katalysators ist ein Maß für die Umsatzgeschwindigkeit einer katalytischen Reaktion. Der Sachverhalt, dass weitere konkurrierende, nicht erwünschte Reaktionen parallel ablaufen können, führt auf den Begriff der Selektivität. Die Selektivität einer katalytischen Umsetzung beschreibt, welcher Anteil eines Ausgangsstoffes in ein bestimmtes, gewünschtes Produkt umgesetzt wird. Der Katalysator K selber wird wieder freigesetzt, also bei den Reaktionen 2 und 3 nicht verbraucht. Aus diesem Grunde werden Katalysatoren meist in nur geringen Konzentrationen benötigt. In der Realität werden jedoch die Aktivität und auch die Selektivität und damit die Lebensdauer eines Katalysators durch z. B. Zersetzung, Verkokung oder Vergiftung reduziert. Dieses Verhalten eines Katalysators wird als Stabilität bezeichnet, die somit großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes eines Katalysators hat.

Katalysatoren können nach ihrem Aufbau, der stofflichen Zusammensetzung, den Einsatzgebieten sowie nach ihrem Aggregatzustand eingeteilt werden, wobei letztere die gebräuchlichste Einteilung ist, die deshalb auch hier vorgenommen wird. Hinsichtlich des Aggregatzustandes, in dem der jeweilige Katalysator wirkt, wird zwischen

- homogener und
- heterogener

Katalyse unterschieden. Bei der homogenen Katalyse liegt der Katalysator homogen in der gleichen Phase wie die Reaktanten vor, während bei der heterogenen Katalyse getrennte Phasen vorliegen.

Homogene Katalyse

Ein Beispiel für die homogene Katalyse ist das in der Vergangenheit verwendete Bleikammerverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure. Die Reaktion ohne Katalysator

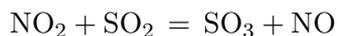
lautet



Durch die Zugabe von Stickstoffmonoxid als Katalysator läuft die Oxidation des Schwefeldioxides über die als Bruttoreaktionen geschriebene Zwischenstufen



und



beschleunigt ab. Bei heutigen Anwendungen wird für diesen Fall die heterogene Katalyse mit Hilfe edelmetallbeschichteter Wände (Platin, Palladium) oder Vanadiumpentoxid eingesetzt.

Im Vergleich zu Festkörperkatalysatoren weisen homogene Katalysatoren einen höheren Dispersionsgrad, d. h. eine günstigere Verteilung im Raum auf, so dass theoretisch jedes einzelne Molekül wirksam werden kann. Aufgrund dieser Eigenschaft zeigen homogene Katalysatoren, bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge, eine höhere Aktivität als heterogene Katalysatoren, bei denen nur die an der Oberfläche befindlichen Atome wirksam werden können. Weitere Vorteile der homogenen Katalyse sind, dass sich die Reaktanten untereinander aus jeder Richtung annähern können und nicht, wie bei der heterogenen Katalyse zur Blockierung der Nachbarstellen führen. Dieses erlaubt niedrigere Katalysatorkonzentrationen und deshalb mildere Reaktionsbedingungen. Nachteilig ist, dass die nach der Reaktion notwendige Stofftrennung der dispersen Gemische von Reaktionsprodukten und Katalysatoren häufig sehr aufwendig und nicht immer vollständig ist. Die mit Katalysatorverlusten verbundenen Kosten sind demzufolge bei homogener Katalyse erheblich höher als beim Einsatz von heterogenen Katalysatoren.

Heterogene Katalyse

Aufgrund der unterschiedlichen Phase von Reaktanten und Katalysatoren sind im Gegensatz zur homogenen Katalyse bei der Betrachtung der heterogenen Katalyse neben der Reaktionskinetik, Stofftransportmechanismen zu berücksichtigen. Voraussetzung dafür, dass ein Molekül in einen reaktionsfähigen Zustand gelangen kann, ist eine aktivierte Adsorption auf der Katalysoberfläche. Der Katalysator muss also mindestens einen der Reaktionspartner chemisorbieren, d. h. chemisch binden. Für das Verständnis der heterogenen Katalyse spielen also die Chemisorption und die damit verbundenen energetischen Aspekte eine für die Stoffumwandlung tragende Rolle.

Teilschritte der heterogenen Katalyse

Heterogen katalysierte Reaktionen setzen sich aus den chemischen und physikalischen Reaktionsschritten zusammen. Damit der katalytische Prozess ablaufen kann, müssen die Edukte zum Katalysator transportiert werden. Neben der eigentlichen chemischen Reaktion sind somit Diffusions-, Adsorptions- sowie Desorptionsvorgänge für den Ablauf der Gesamtreaktion entscheidend. In Bild 4.6 wird der einfache Fall einer katalytischen Gasreaktion an einem porösen Katalysator betrachtet, wobei im einzelnen die folgende Teilschritte ablaufen. Zunächst diffundieren die Edukte durch

die Grenzschicht in Richtung Katalysatoroberfläche (1), dann in die Poren des Feststoffkatalysators (2). Anschließend findet die eigentliche Chemisorption statt und zwar als Adsorption der Reaktanten an der inneren Oberfläche der Pore (3), worauf erst die chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche erfolgt (4). Nach Ablauf der Reaktion erfolgt die Freigabe der Produkte über die Desorption von der Oberfläche (5), die Diffusion aus dem Poreninneren heraus (6) und schließlich durch die Diffusion vom Katalysator weg in den äußeren Gasstrom (7).

Die Schritte (3) bis (5) beschreiben in diesem Zusammenhang die sogenannte Mikrokinetik. Haben die Diffusionsvorgänge einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion, so muss der gesamte makrokinetische Prozess, bestehend aus den Schritten (1) bis (7), betrachtet werden.

Geschwindigkeitsbestimmende Schritte des Prozesses

Der Stoffaustausch durch Diffusion ist ein wesentlicher Bestandteil der heterogenen Katalyse und somit kann die Reaktionskinetik (Teilschritt 4 in Bild 4.6) im allgemeinen nicht getrennt von den übrigen Teilschritten betrachtet werden. Eine vereinfachte Betrachtung der Prozessgeschwindigkeit ist möglich, wenn ein Teilprozess (Filmdiffusion, Porendiffusion, Reaktionskinetik) geschwindigkeitsbestimmend ist. In Abhängigkeit vom diffusiven Transport der Edukte bzw. der Produkte am Katalysator lässt sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit diskutieren. Man unterscheidet zwischen:

- Filmdiffusionsgebiet: die Reaktion ist schnell im Vergleich zur Diffusion durch die Filmschicht und zur Diffusion in den Poren.
- Porendiffusionsgebiet: die Reaktion ist schnell im Vergleich zur Diffusion in den Poren, aber langsam im Vergleich zur Filmdiffusion.
- Kinetisches Gebiet: die Reaktion ist langsam im Vergleich zur Diffusion in den Poren oder durch den Gasfilm.

Eine exakte Beschreibung der Prozessgeschwindigkeit durch einen Geschwindigkeitsansatz ist nur dann zulässig, wenn ausschließlich die Schritte 3-5 geschwindigkeitsbestimmend sind, also im kinetischen Gebiet.

Wie in Bild 4.7 dargestellt, ändert sich das Verhältnis zwischen Reaktions- und Transportgeschwindigkeit mit der Temperatur. Es wird deutlich, dass bei katalytischen Vorgängen nur im Bereich niedriger Temperaturen die Reaktionskinetik geschwindigkeitsbestimmend ist.

Im kinetischen Bereich steigt mit einer Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend des Arrhenius-Ansatzes steil an. Über diesen Bereich hinausgehend steigt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im Porendiffusionsgebiet, näherungsweise ebenfalls nach einem Arrhenius-Ansatz an. Da die Edukte bereits in den Poren miteinander reagieren, kann ein nur immer kleiner werdender Anteil des Katalysators wirksam werden. Dies führt in diesem Gebiet zu einer geringeren Steigung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum kinetischen Gebiet. Im Filmdiffusionsgebiet beobachtet man bei Temperaturerhöhung eine geringere Steigung der Reaktionsgeschwindigkeit, da der Diffusionskoeffizient nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Es gibt praktisch keinen Reaktionswi-

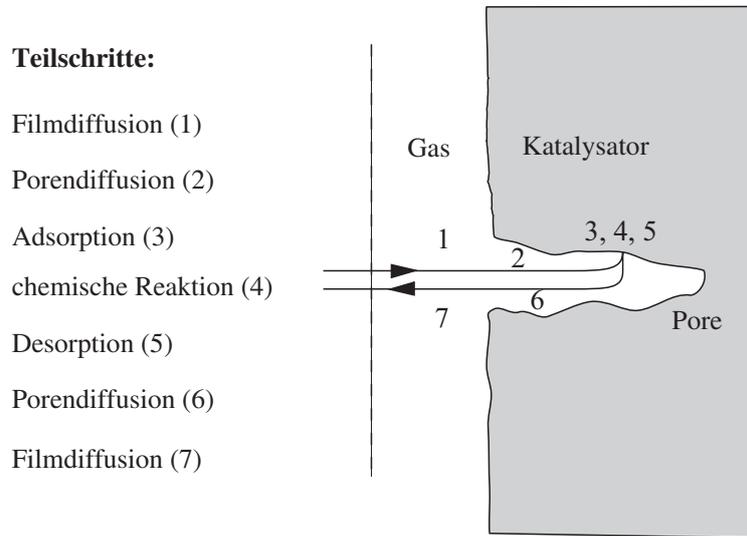


Bild 4.6: Teilschritte der heterogenen Katalyse

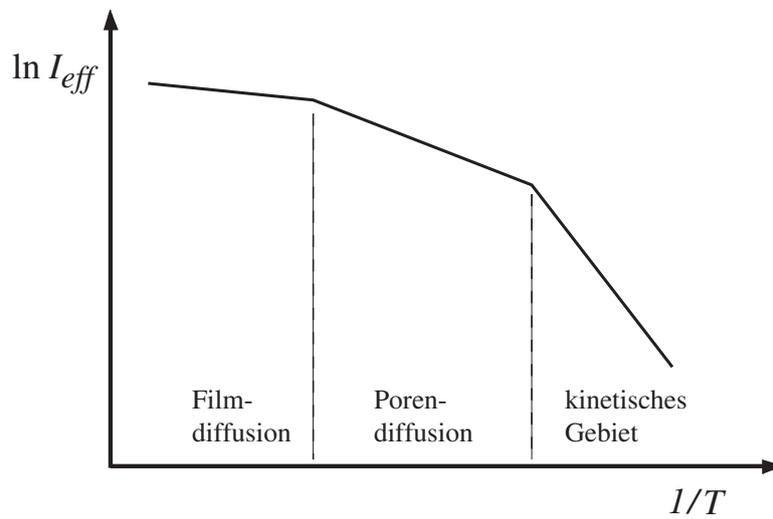


Bild 4.7: Geschwindigkeitsbestimmte Schritte als Funktion der Temperatur

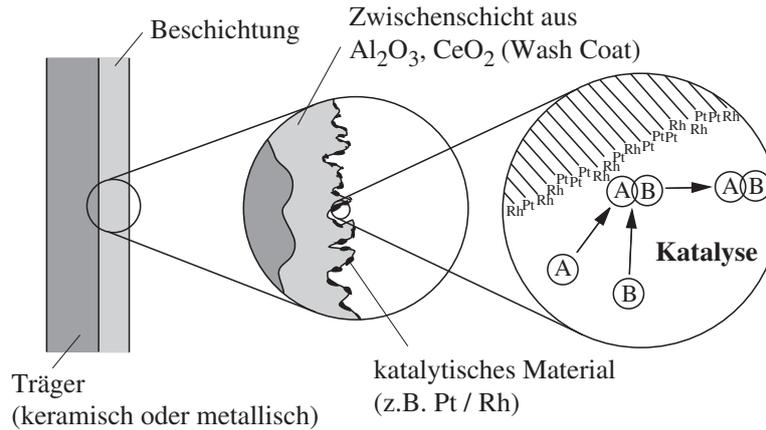


Bild 4.8: Aufbau eines heterogenen Kraftfahrzeug-Katalysator

derstand. Das Gas wird bereits an der äußeren Oberfläche des Katalysators voll umgesetzt.

Bild 4.8 zeigt beispielhaft den typischen Aufbau eines zur Abgasreinigung im Kraftfahrzeug eingesetzten Katalysators. Auf den dünnen Wänden des Trägermaterials, bestehend aus Keramiken oder heute zunehmend auch aus metallischen Werkstoffen, wie z. B. Aluminium-Chrom-Eisen-Legierungen, ist eine poröse Zwischenschicht, der sogenannte Wash Coat (Al_2O_3 , CeO_2) aufgebracht, welcher mit dem katalytischen Materialien Platin, Palladium oder Rhodium beschichtet ist.

4.5 Die chemische Produktionsdichte

Für ein System mit n Komponenten, in dem r chemische Reaktionen gleichzeitig ablaufen, lautet die Bilanzgleichung (4.9) für die i -te Komponente

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^r \nu_{ik} w_k. \quad (4.31)$$

Setzt man hier für $C_i = \rho_i/M_i$ ein, so ergibt sich

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \dot{m}_i. \quad (4.32)$$

Hierin ist die chemische Produktionsdichte definiert durch

$$\dot{m}_i = M_i \sum_{k=1}^r \nu_{ik} w_k. \quad (4.33)$$

Sie stellt die pro Zeit- und Volumeneinheit produzierte (oder verbrauchte) Masse der i -ten Komponente dar. Wir werden sehen, dass sie in der Bilanz für die Partialmassen bei strömenden Systemen eine zentrale Rolle spielt. Da die Gesamtmasse erhalten bleibt, gilt für die Summe über alle Komponenten

$$\sum_{i=1}^n \dot{m}_i = \sum_{k=1}^r w_k \sum_{i=1}^n \nu_{ik} M_i = 0, \quad (4.34)$$

da die zweite Summe auf der rechten Seite wegen der Elementenerhaltung bei jeder Reaktion verschwindet.

4.6 Komplexe Reaktionsschemata

Für Reaktionen in der Gasphase kann man den Ablauf des chemischen Umsatzes in allen Einzelheiten verfolgen, wenn ein vollständiger Satz von Elementarreaktionen vorliegt und die physikalischen Bedingungen, unter denen die Verbrennung erfolgen soll (z. B. konstanter Druck, konstante Enthalpie, homogenes Gemisch), gegeben sind. Derartige vollständige Reaktionsschemata sind in der Literatur in jüngster Zeit vielfach angegeben worden. Eine besonders wichtige Eigenschaft von Verbrennungsreaktionen ist, dass sie in Ketten ablaufen. Kettenträger sind dabei meist Radikale, insbesondere H° , OH° und O° , bei hohen Drücken auch HO_2° . Der Ablauf solcher Reaktionsketten soll zunächst für die Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, dann für Methan diskutiert werden. Ein Reaktionsschema, das die wichtigsten Reaktionen für die Oxidation dieser Brennstoffe enthält, ist in Tabelle 4.1 angegeben. Es ist dem Buch „*Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*“, *Lecture Notes in Physics, Springer Verlag, 1993*, entnommen. B_f , n_f und E_f des Geschwindigkeitskoeffizienten k_f in Formel (4.16) sind ebenfalls angegeben. Nur für diejenigen Reaktionen, bei denen die Rückwärtsreaktionen wichtig sind, ist diese zusammen mit den Parametern B_b , n_b , E_b ebenfalls angegeben. Das Reaktionsschema enthält die wichtigsten Reaktionen, die bei der Verbrennung von H_2 und niedrigen Kohlenwasserstoffen bis C_3H_8 (Propan) ablaufen, ist aber keineswegs vollständig. Für die Oxidation von H_2 allein können bis zu 20 Reaktionen, für diejenige von CH_4 bis zu 150 Schritte als wichtig angesehen werden.

Tabelle 4.1, Legende siehe Fuß der Tabelle auf Seite 72

Nr.	Reaktion	B	n	E
		in mol, cm ³ , s		kJ/mol
1.1 H_2/O_2 -Kettenreaktionen				
1f	$\text{H}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{O}^\circ$	2,000E+14	0,00	70,30
1b	$\text{OH}^\circ + \text{O}^\circ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^\circ$	1,568E+13	0,00	3,52
2f	$\text{O}^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{H}^\circ$	5,060E+04	2,67	26,30
2b	$\text{OH}^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^\circ$	2,222E+04	2,67	18,29
3f	$\text{OH}^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\circ$	1,000E+08	1,60	13,80
3b	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^\circ$	4,312E+08	1,60	76,46
4f	$\text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^\circ$	1,500E+09	1,14	0,42
4b	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}^\circ \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ$	1,473E+10	1,14	71,09
1.2 HO_2° -Bildung und -Verbrauch				
5f	$\text{H}^\circ + \text{O}_2 + \text{M}' \rightarrow \text{HO}_2^\circ + \text{M}'$	2,300E+18	-0,80	0,00
5b	$\text{HO}_2^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{H}^\circ + \text{O}_2 + \text{M}'$	3,190E+18	-0,80	195,39
6	$\text{HO}_2^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ$	1,500E+14	0,00	4,20
7	$\text{HO}_2^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	2,500E+13	0,00	2,90
8	$\text{OH}^\circ + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	6,000E+13	0,00	0,00
9	$\text{HO}_2^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^\circ$	3,000E+13	0,00	7,20
10	$\text{HO}_2^\circ + \text{O}^\circ \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{O}_2$	1,800E+13	0,00	-1,70
1.3 H_2O_2 -Bildung und -Verbrauch				
11	$\text{HO}_2^\circ + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2,500E+11	0,00	-5,20
12f	$\text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}'$	3,250E+22	-2,00	0,00
12b	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}' \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ + \text{M}'$	1,692E+24	-2,00	202,29
13	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\circ$	1,000E+13	0,00	15,00

Fortsetzung Tabelle 4.1, Legende siehe Fuß der Tabelle auf Seite 72

Nr.	Reaktion	B	n	E	
		in mol, cm ³ , s		kJ/mol	
14f	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2^\circ$	1,700E+12	0,00	15,70	
14b	$\text{H}_2 + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\circ$	1,150E+12	0,00	80,88	
1.4 Rekombinationsreaktionen					
15	$\text{H}^\circ + \text{H}^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}'$	1,800E+18	-1,00	0,00	
16	$\text{OH}^\circ + \text{H}^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}'$	2,200E+22	-2,00	0,00	
17	$\text{O}^\circ + \text{O}^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}'$	2,900E+17	-1,00	0,00	
2. CO/CO ₂ -Mechanismus					
18f	$\text{CO} + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^\circ$	4,400E+06	1,50	-3,10	
18b	$\text{CO}_2 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{CO} + \text{OH}^\circ$	4,956E+08	1,50	89,76	
3.1 CH [°] -Verbrauch					
19	$\text{CH}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO}^\circ + \text{O}^\circ$	3,000E+13	0,00	0,00	
20	$\text{CO}_2 + \text{CH}^\circ \rightarrow \text{CHO}^\circ + \text{CO}$	3,400E+12	0,00	2,90	
3.2 CHO [°] -Verbrauch					
21	$\text{CHO}^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	2,000E+14	0,00	0,00	
22	$\text{CHO}^\circ + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1,000E+14	0,00	0,00	
23	$\text{CHO}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2^\circ$	3,000E+12	0,00	0,00	
24f	$\text{CHO}^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{CO} + \text{H}^\circ + \text{M}'$	7,100E+14	0,00	70,30	
24b	$\text{CO} + \text{H}^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{CHO}^\circ + \text{M}'$	1,136E+15	0,00	9,97	
3.3 CH ₂ [°] -Verbrauch					
25f	$\text{CH}_2^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{CH}^\circ + \text{H}_2$	8,400E+09	1,50	1,40	
25b	$\text{CH}^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2^\circ + \text{H}^\circ$	5,830E+09	1,50	13,08	
26	$\text{CH}_2^\circ + \text{O}^\circ \rightarrow \text{CO} + \text{H}^\circ + \text{H}^\circ$	8,000E+13	0,00	0,00	
27	$\text{CH}_2^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}^\circ + \text{H}^\circ$	6,500E+12	0,00	6,30	
28	$\text{CH}_2^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^\circ + \text{H}^\circ$	6,500E+12	0,00	6,30	
3.4 CH ₂ O-Verbrauch					
29	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^\circ \rightarrow \text{CHO}^\circ + \text{H}_2$	2,500E+13	0,00	16,70	
30	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}^\circ \rightarrow \text{CHO}^\circ + \text{OH}^\circ$	3,500E+13	0,00	14,60	
31	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{CHO}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	3,000E+13	0,00	5,00	
32	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M}' \rightarrow \text{CHO}^\circ + \text{H}^\circ + \text{M}'$	1,400E+17	0,00	320,00	
3.5 CH ₃ [°] -Verbrauch					
33f	$\text{CH}_3^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{CH}_2^\circ + \text{H}_2$	1,800E+14	0,00	63,00	
33b	$\text{CH}_2^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{H}^\circ$	3,680E+13	0,00	44,30	
34	$\text{CH}_3^\circ + \text{H}^\circ + (\text{M}) \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{M})$	k_∞	2,108E+14	0,00	0,00
		k_0	6,257E+23	-1,80	0,00
35	$\text{CH}_3^\circ + \text{O}^\circ \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^\circ$	7,000E+13	0,00	0,00	
36	$\text{CH}_3^\circ + \text{CH}_3^\circ + (\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + (\text{M})$	k_∞	3,613E+13	0,00	0,00
		k_0	1,270E+41	-7,00	11,56
37	$\text{CH}_3^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^\circ$	3,400E+11	0,00	37,40	
38f	$\text{CH}_4 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{H}_2$	2,200E+04	3,00	36,60	
38b	$\text{CH}_3^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^\circ$	8,391E+02	3,00	34,56	
39	$\text{CH}_4 + \text{O}^\circ \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{OH}^\circ$	1,200E+07	2,10	31,90	
40f	$\text{CH}_4 + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{H}_2\text{O}$	1,600E+06	2,10	10,30	
40b	$\text{CH}_3^\circ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{OH}^\circ$	2,631E+05	2,10	70,92	
4.1 C ₂ H [°] -Verbrauch					

Fortsetzung Tabelle 4.1, Legende siehe Fuß der Tabelle auf Seite 72

Nr.	Reaktion	<i>B</i>	<i>n</i>	<i>E</i>
		in mol, cm ³ , s		kJ/mol
41 <i>f</i>	$C_2H^\circ + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H^\circ$	1,100E+13	0,00	12,00
41 <i>b</i>	$C_2H_2 + H^\circ \rightarrow C_2H^\circ + H_2$	5,270E+13	0,00	119,95
42	$C_2H^\circ + O_2 \rightarrow CHCO^\circ + O^\circ$	5,000E+13	0,00	6,30
4.2 CHCO [°] -Verbrauch				
43 <i>f</i>	$CHCO^\circ + H^\circ \rightarrow CH_2^\circ + CO$	3,000E+13	0,00	0,00
43 <i>b</i>	$CH_2^\circ + CO \rightarrow CHCO^\circ + H^\circ$	2,361E+12	0,00	-29,39
44	$CHCO^\circ + O^\circ \rightarrow CO + CO + H^\circ$	1,000E+14	0,00	0,00
4.3 C ₂ H ₂ -Verbrauch				
45	$C_2H_2 + O^\circ \rightarrow CH_2^\circ + CO$	4,100E+08	1,50	7,10
46	$C_2H_2 + O^\circ \rightarrow CHCO^\circ + H^\circ$	4,300E+14	0,00	50,70
47 <i>f</i>	$C_2H_2 + OH^\circ \rightarrow C_2H^\circ + H_2O$	1,000E+13	0,00	29,30
47 <i>b</i>	$C_2H^\circ + H_2O \rightarrow C_2H_2 + OH^\circ$	9,000E+12	0,00	-15,98
48	$C_2H_2 + CH^\circ \rightarrow C_3H_3^\circ$	2,100E+14	0,00	-0,50
4.4 C ₂ H ₃ [°] -Verbrauch				
49	$C_2H_3^\circ + H^\circ \rightarrow C_2H_2 + H_2$	3,000E+13	0,00	0,00
50	$C_2H_3^\circ + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2^\circ$	5,400E+11	0,00	0,00
51 <i>f</i>	$C_2H_3^\circ + (M) \rightarrow C_2H_2 + H^\circ + (M)$	k_∞ 2,000E+14 k_0 1,187E+42	0,00 -7,50	166,29 190,40
51 <i>b</i>	$C_2H_2 + H^\circ \rightarrow C_2H_3^\circ$	k_∞ 1,053E+14	0,00	3,39
4.5 C ₂ H ₄ -Verbrauch				
52 <i>f</i>	$C_2H_4 + H^\circ \rightarrow C_2H_3^\circ + H_2$	1,500E+14	0,00	42,70
52 <i>b</i>	$C_2H_3^\circ + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H^\circ$	9,605E+12	0,00	32,64
53	$C_2H_4 + O^\circ \rightarrow CH_3^\circ + CO + H^\circ$	1,600E+09	1,20	3,10
54 <i>f</i>	$C_2H_4 + OH^\circ \rightarrow C_2H_3^\circ + H_2O$	3,000E+13	0,00	12,60
54 <i>b</i>	$C_2H_3^\circ + H_2O \rightarrow C_2H_4 + OH^\circ$	8,283E+12	0,00	65,20
55	$C_2H_4 + M' \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M'$	2,500E+17	0,00	319,80
4.6 C ₂ H ₅ [°] -Verbrauch				
56 <i>f</i>	$C_2H_5^\circ + H^\circ \rightarrow CH_3^\circ + CH_3^\circ$	3,000E+13	0,00	0,00
56 <i>b</i>	$CH_3^\circ + CH_3^\circ \rightarrow C_2H_5^\circ + H^\circ$	3,547E+12	0,00	49,68
57	$C_2H_5^\circ + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2^\circ$	2,000E+12	0,00	20,90
58 <i>f</i>	$C_2H_5^\circ + (M) \rightarrow C_2H_4 + H^\circ + (M)$	k_∞ 2,000E+13 k_0 1,000E+17	0,00 0,00	166,00 130,00
58 <i>b</i>	$C_2H_4 + H^\circ \rightarrow C_2H_5^\circ$	k_∞ 3,189E+13	0,00	12,61
4.7 C ₂ H ₆ -Verbrauch				
59	$C_2H_6 + H^\circ \rightarrow C_2H_5^\circ + H_2$	5,400E+02	3,50	21,80
60	$C_2H_6 + O^\circ \rightarrow C_2H_5^\circ + OH^\circ$	3,000E+07	2,00	21,40
61	$C_2H_6 + OH^\circ \rightarrow C_2H_5^\circ + H_2O$	6,300E+06	2,00	2,70
5.1 C ₃ H ₃ [°] -Verbrauch				
62	$C_3H_3^\circ + O_2 \rightarrow CHCO^\circ + CH_2O$	6,000E+12	0,00	0,00
63	$C_3H_3^\circ + O^\circ \rightarrow C_2H_3^\circ + CO$	3,800E+13	0,00	0,00
64 <i>f</i>	$C_3H_4 \rightarrow C_3H_3^\circ + H^\circ$	5,000E+14	0,00	370,00
64 <i>b</i>	$C_3H_3^\circ + H^\circ \rightarrow C_3H_4$	1,700E+13	0,00	19,88
5.2 C ₃ H ₄ -Verbrauch				
65	$C_3H_4 + O^\circ \rightarrow C_2H_2 + CH_2O$	1,000E+12	0,00	0,00

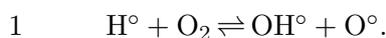
Fortsetzung Tabelle 4.1, Legende siehe Fuß der Tabelle auf Seite 72

Nr.	Reaktion	B	n	E
		in mol, cm ³ , s		kJ/mol
66	$C_3H_4 + O^\circ \rightarrow C_2H_3^\circ + CHO^\circ$	1,000E+12	0,00	0,00
67	$C_3H_4 + OH^\circ \rightarrow C_2H_3^\circ + CH_2O$	1,000E+12	0,00	0,00
68	$C_3H_4 + OH^\circ \rightarrow C_2H_4 + CHO^\circ$	1,000E+12	0,00	0,00
5.3 C ₃ H ₅ ^o -Verbrauch				
69f	$C_3H_5^\circ \rightarrow C_3H_4 + H^\circ$	3,980E+13	0,00	293,10
69b	$C_3H_4 + H^\circ \rightarrow C_3H_5^\circ$	1,267E+13	0,00	32,48
70	$C_3H_5^\circ + H^\circ \rightarrow C_3H_4 + H_2$	1,000E+13	0,00	0,00
5.4 C ₃ H ₆ -Verbrauch				
71f	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_3^\circ + CH_3^\circ$	3,150E+15	0,00	359,30
71b	$C_2H_3^\circ + CH_3^\circ \rightarrow C_3H_6$	2,511E+12	0,00	-34,69
72	$C_3H_6 + H^\circ \rightarrow C_3H_5^\circ + H_2$	5,000E+12	0,00	6,30
5.5 C ₃ H ₇ ^o -Verbrauch				
73	$n - C_3H_7^\circ \rightarrow C_2H_4 + CH_3^\circ$	9,600E+13	0,00	129,80
74f	$n - C_3H_7^\circ \rightarrow C_3H_6 + H^\circ$	1,250E+14	0,00	154,90
74b	$C_3H_6 + H^\circ \rightarrow n - C_3H_7^\circ$	4,609E+14	0,00	21,49
75	$i - C_3H_7^\circ \rightarrow C_2H_4 + CH_3^\circ$	6,300E+13	0,00	154,50
76	$i - C_3H_7^\circ + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2^\circ$	1,000E+12	0,00	20,90
5.6 C ₃ H ₈ -Verbrauch				
77	$C_3H_8 + H^\circ \rightarrow n - C_3H_7^\circ + H_2$	1,300E+14	0,00	40,60
78	$C_3H_8 + H^\circ \rightarrow i - C_3H_7^\circ + H_2$	1,000E+14	0,00	34,90
79	$C_3H_8 + O^\circ \rightarrow n - C_3H_7^\circ + OH^\circ$	3,000E+13	0,00	24,10
80	$C_3H_8 + O^\circ \rightarrow i - C_3H_7^\circ + OH^\circ$	2,600E+13	0,00	18,70
81	$C_3H_8 + OH^\circ \rightarrow n - C_3H_7^\circ + H_2O$	3,700E+12	0,00	6,90
82	$C_3H_8 + OH^\circ \rightarrow i - C_3H_7^\circ + H_2O$	2,800E+12	0,00	3,60
Zur Berechnung der effektiven Konzentration der Stoßpartner (siehe auch (4.13)) $C_{M'} = 6,5 C_{CH_4} + 6,5 C_{H_2O} + 1,5 C_{CO_2} + 0,75 C_{CO} + 0,4 C_{O_2} + 0,4 C_{N_2} + 1,0 C_{sonstige}$				

Tabelle 4.1: Die Elementarreaktionen und die Parameter des Arrhenius-Ansatzes (4.16), (4.17) für die Verbrennung von H₂ und niedrigen Kohlenwasserstoffen bis C₃H₈ aus „Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems“, Lecture Notes in Physics, Springer Verlag, 1993, Seite 8

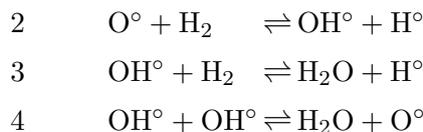
Die Oxidation von Wasserstoff

Wasserstoff ist der einfachste Brennstoff und daher derjenige, dessen Oxidation kinetisch am besten bekannt ist. Vollständige Reaktionsschemata und relativ genaue kinetische Daten existieren bereits seit einigen Jahren. Die wichtigste Reaktion des Wasserstoff-Sauerstoff-Systems ist die Kettenverzweigungsreaktion



Hier werden aus einem H^o-Radikal bei der Reaktion mit dem stabilen O₂-Molekül zwei Radikale, nämlich OH^o und O^o gebildet. Diese werden in den sehr schnellen

Austauschreaktionen 2, 3 und 4 untereinander und in das H° -Radikal umgewandelt:

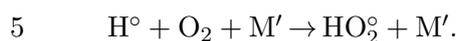


Aus einem O° -Atom werden in Reaktion 2 zwei Radikale, nämlich H° und OH° gebildet. Demgegenüber zeigt Reaktion 3, dass aus einem OH° -Radikal wieder nur ein Radikal, das H° -Radikal, entsteht. Da Reaktion 3 bei hoher Temperatur sehr schnell abläuft und daher ein partielles Gleichgewicht zwischen OH° und H° erzeugt, können H° und OH° in ihrer Wirkung als Kettenträger als gleichwertig angesehen werden. Aus Reaktion 2 folgt, dass aus einem O° zwei solcher Radikale (H° oder OH°) erzeugt werden, das O° -Radikal ist entsprechend dieser Argumentation doppelt so wertvoll wie ein H° oder ein OH° . Die gleiche Folgerung kann man aus der Betrachtung der Rückwärtsreaktion 4b ziehen. Darüber hinaus ist es interessant festzustellen, dass die Reaktionen 2, 3 und 4 voneinander linear abhängig sind. Durch Addition von Reaktionen 2 und 4 erhält man Reaktion 3. Dies hat für den kinetischen Ablauf keine Bedeutung und spielt erst eine Rolle, wenn sich das System dem chemischen Gleichgewicht nähert. Wenn chemisches Gleichgewicht angenommen werden kann, ist es gleichgültig, ob man das partielle Gleichgewicht zwischen H° und OH° aus Reaktion 3 herleitet oder durch Kombination der partiellen Gleichgewichte der Reaktionen 2 und 4. Zwischen den Gleichgewichtskonstanten besteht die Beziehung

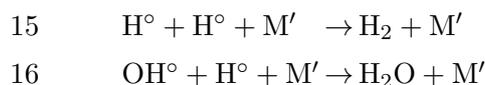
$$K_{C3} = K_{C2} K_{C4}. \quad (4.35)$$

Dies bedeutet mit (4.21) auch, dass die Zahlenangaben für B , n und E der Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen 2 – 4 in Tabelle 4.1 nicht unabhängig sind.

Der Kettenabbruch, d. h. der Verbrauch der Radikale, erfolgt bei Anwesenheit von Sauerstoff in erster Linie durch die Reaktion

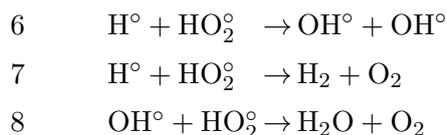


Daneben haben die Reaktionen



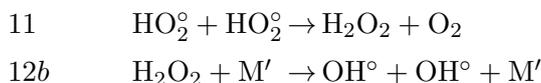
einen gewissen Einfluss als Kettenabbruchreaktionen, insbesondere in fetten Gemischen, wenn die Konzentrationen von O_2 vergleichbar derjenigen der Radikale H° und OH° wird.

Reaktion 5 führt zu dem Peroxid-Radikal HO_2° , das in den Reaktionen



weiter reagiert. Von diesen Reaktionen bewirkt Reaktion 6, dass wieder neue Radikale OH° gebildet werden, die z. B. über Reaktion 3 wieder die in Reaktion 5 und 6 verbrauchten H° -Radikale ersetzen. Diese Reaktion ist also radikal- und damit kettenhaltend. Parallel zu Reaktion 6 laufen jedoch immer die Reaktionen 7 und 8

ab, die zum Kettenabbruch führen. Daher werden in der Summe über den Weg der Reaktion 5 immer Radikale und damit Kettenträger dem System entzogen. Diese Situation wird auch nicht durch die Reaktionen



verändert, die in der Summe auch nur radikalerhaltend sind. Wird dagegen HO_2° statt durch Reaktion 5 durch Reaktionen von O_2 mit Kohlenwasserstoffen gebildet, ist der Pfad über 11 und 12b in der Summe kettenverzweigend. Bei der Parallelreaktion



die mit 12b konkurriert, werden dagegen Radikale verbraucht.

Das HO_2° -Radikal kann daher im allgemeinen nicht als gleichwertig zu H° oder OH° angesehen werden. Ausnahmen von dieser Feststellung gelten für die Zündung von H_2/O_2 -Systemen bei hohen Drücken, bei denen eine weitere Kettenverzweigung auftritt. Dieser Fall wird in Kapitel 6 behandelt werden. Wenn nämlich statt 11 der Weg über



und anschließend über 12b verläuft, werden aus einem HO_2° insgesamt drei Radikale gebildet. Dieser Weg ist dann kettenverzweigend.

Die beiden Reaktionen, bei denen der Sauerstoff durch Radikale angegriffen wird, sind die Reaktionen 1f und 5. Ihre Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sind in Bild 4.9 bei $p = 1$ atm aufgetragen.

Der Vergleich zeigt, dass für Temperaturen kleiner als 1000 K das Produkt $k_5 C_{\text{M}'} > k_{1f}$ ist. Wenn die Reaktion 5 schneller abläuft als die Reaktion 1, werden dem System Radikale entzogen. Der Kettenabbruch ist dann schneller als die Kettenverzweigung und die Verbrennung kann nicht aufrecht erhalten werden.

Die Oxidation von Kohlenmonoxid

Es gibt praktisch nur eine wichtige Reaktion, mit der in technischen Systemen CO zu CO_2 oxidiert wird, nämlich



Dies bedeutet auch, dass reines CO nur dann hinreichend gut verbrennt, wenn in irgendeiner Form das H° -Radikal vorhanden ist, so dass OH° gebildet werden kann. Hierzu reicht im allgemeinen bereits das aufgrund von Luftfeuchtigkeit vorhandene H_2O aus. In völlig trockener Luft lässt sich CO praktisch nicht verbrennen, da Reaktionen wie $\text{CO} + \text{O}^\circ + \text{M}' \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}'$ und $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^\circ$ zu langsam ablaufen. Sie sind in Tabelle 4.1 deshalb nicht aufgeführt.

Die Oxidation von Methan

Da Wasserstoff für technische Verbrennungsprozesse bisher nur in Ausnahmefällen in Frage kommt (z. B. in Raketentriebwerke), wollen wir uns auch den kohlenstoffhaltigen Brennstoffen zuwenden. Davon ist der einfachste Brennstoff das Methan CH_4 .

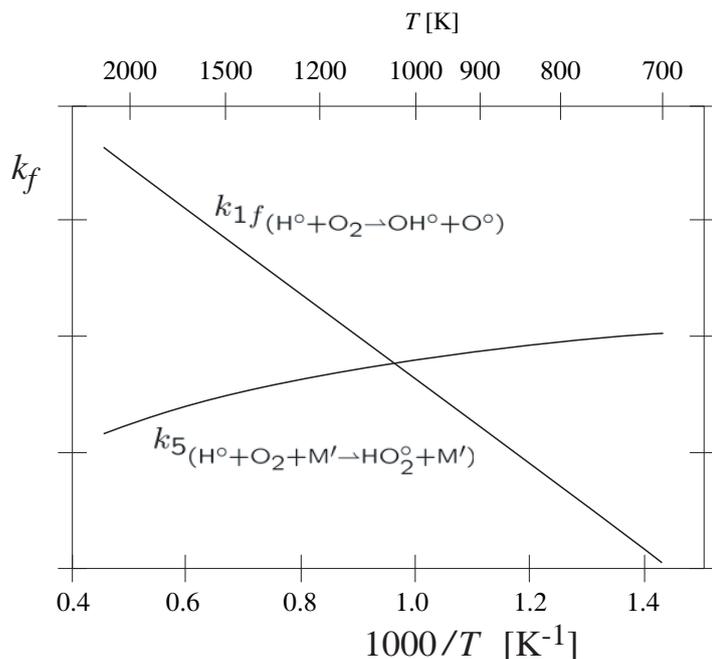
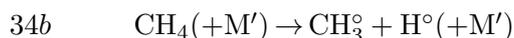


Bild 4.9: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen zwischen H° und O_2 bei $p = 1 \text{ atm}$

In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Elementarreaktionen der Methanoxidationen angegeben. Betrachtet man davon nur Kohlenwasserstoffe der C_1 -Kette, nämlich CH_4 , CH_3° , CH_2O und CHO° so erhält man mit den Reaktionen 34, 38, 35, 29 und 24 einen ersten vereinfachten Reaktionspfad von CH_4 zu CO . Ein solcher Mechanismus ist bereits imstande, die Oxidation von Methan in Flammen für magere und stöchiometrische Gemische hinreichend gut zu beschreiben. Bei fetten Gemischen spielt die Rekombination von $CH_3^\circ + CH_3^\circ$ zu C_2H_6 und $C_2H_5^\circ + H^\circ$ eine wichtige Rolle. Dadurch ergibt sich eine Reaktionskette über C_2° -Kohlenwasserstoffe wie C_2H_6 , C_2H_4 , $C_2H_3^\circ$, C_2H_2 bis zu C_2H° , die schließlich durch Rekombination zum $C_4H_2^\circ$ und zu weiteren höheren Kohlenwasserstoffen und zur Rußbildung führen kann. Andererseits findet man auch eine Oxidation von C_2H_2 mit dem O° -Radikal zu CH_2° und CO statt. Die beiden Reaktionswege, die der C_1 -Kohlenwasserstoffe von CH_4 , über CH_3° , CH_2O , HCO° zu CO und CO_2 sowie von C_2H_6 über $C_2H_5^\circ$, C_2H_4 , $C_2H_3^\circ$ zu C_2H_2 und von dort zu CH_2° und CO sowie CO_2 sind in der schematischen Darstellung, Bild 4.10, dargestellt. Darin wird auch die Verknüpfung der beiden Wege über die Reaktionen des CH_3° -Radikals und die Teiloxidation von $C_2H_3^\circ$ durch O_2 deutlich.

Als Startreaktion kann für Systeme, in denen zu Anfang als Brennstoff überwiegend CH_4 vorliegt, die Dissoziationsreaktion



angesehen werden. Daneben spielt für die Zündung von Methan auch die Reaktion $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3^\circ + HO_2^\circ$ eine Rolle, die wir hier jedoch nicht betrachten wollen. Reaktion 34 ist im technisch interessanten Bereich druckabhängig. Wenn bereits Radikale vorliegen, spielt die Vorwärtsreaktion 34f keine Rolle mehr, während die Reaktion 34b als Kettenabbruchreaktion berücksichtigt werden muss. Dann wird

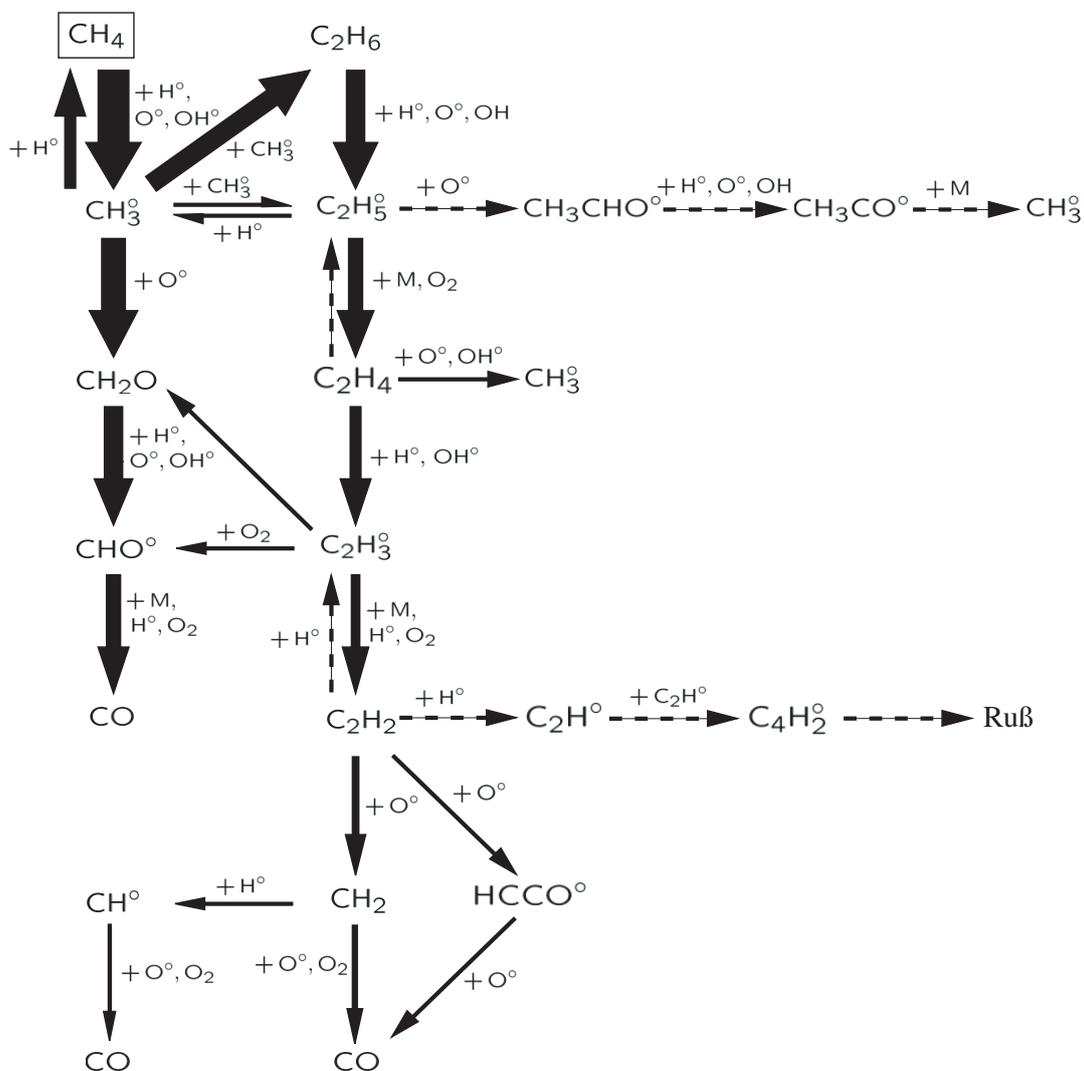
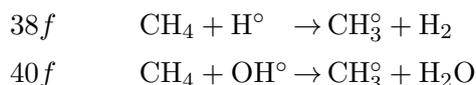


Bild 4.10: Reaktionswege bei der Oxidation von Methan nach Warnatz und Maas
 J. Warnatz, U. Maas: „Technische Verbrennung“, SpringerVerlag, 1993. Die Dicke
 der Pfeile ist proportional zum Anteil der Reaktionswege in einer stöchiometrischen
 Methan-Luft-Flamme

CH₄ vor allem durch Reaktionen mit den Radikalen H° und OH° entsprechend

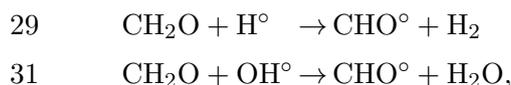


zu CH₃° umgesetzt. Die Reaktion mit O° nach CH₄ + O° → CH₃° + OH° ist gegenüber 38f und 40f relativ unbedeutend, da das O°-Radikal meist in niedrigeren Konzentrationen als H° und OH° vorliegt. Für die Oxidation von CH₃° zum Formaldehyd CH₂O ist jedoch das O°-Radikal entscheidend

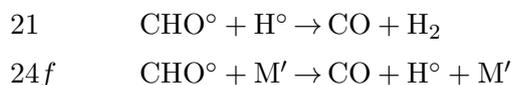


Im Vergleich zu 35 vernachlässigt man i. a. die Reaktion mit OH° entsprechend CH₃° + OH° → CH₂O + H₂, zumal deren Geschwindigkeitskoeffizienten nicht zuverlässig bekannt sind und die Bildung der Produkte CH₂O + H₂ in einem einzigen Elementarschritt als fragwürdig angenommen werden kann. Mit 35 konkurrieren jedoch die Rückwärtsreaktionen 34f, 38b und 40b um das CH₃°-Radikal, sowie neben der Reaktion 37 die hier nicht betrachteten Rekombinationsreaktion 36 CH₃° + CH₃° + (M') → C₂H₆ + (M') sowie CH₃° + CH₃° + (M') → C₂H₅° + H° + (M').

Vom stabilen Formaldehyd-Molekül CH₂O wird ein weiteres H°-Radikal durch Reaktionen mit H° und OH° abstrahiert

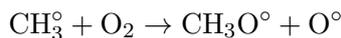


wobei das CHO°-Radikal gebildet wird. Konkurrierende Reaktionen mit HO₂° und O₂ als Reaktionspartner sind hier unbedeutend. Schließlich wird CHO° durch die Reaktionen

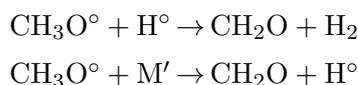


zum stabilen Zwischenprodukt CO umgewandelt. Damit konkurrieren die Parallelreaktionen CHO° + OH° → CO + H₂O und CHO° + O₂ → CO + HO₂°, die bei mageren Gemischen berücksichtigt werden sollten. Reaktion 24f ist eine Zerfallsreaktion mit einem inerten Stoßpartner M', dessen Effektivitätsfaktoren z_i hinreichend bekannt sind. Eine Druckabhängigkeit dieser Reaktion ist nicht bekannt. Beim Vergleich von Reaktion 21 und 24f ist festzustellen, dass durch Reaktion 21 ein H°-Radikal verbraucht wird, während Reaktion 24f eines bildet. Die Konkurrenz dieser beiden Wege hat daher einen Einfluss auf die Bilanz für die Radikale.

Als weitere Kette innerhalb des C₁-Mechanismus ist bei der Zündung und auch bei hohen Drücken, bei denen weniger O°-Radikale vorliegen, die Oxidation von CH₃° durch O₂ nach



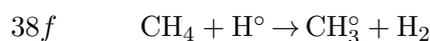
zu berücksichtigen. Das CH₃O°-Radikal wird über



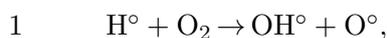
zum Formaldehyd umgewandelt. Im Vergleich zur Kette über Reaktion 35 liefert der Weg über CH₃° + O₂ → CH₃O° + O° ein O°-Radikal, während dort eines verbraucht

wurde. Dies ist umso wichtiger, als das O° -Radikal über die Reaktionen 2f oder 4b zur Bildung von zwei Radikalen H° oder OH° führt. Die Reaktion $CH_3^\circ + O_2 \rightarrow CH_3O^\circ + O^\circ$ ist daher bei der Zündung von Methan ein notwendiger Schritt, da dort Radikale erst aufgebaut werden müssen, während sie in Flammen bereits vorhanden sind.

Selbst ein stark verkürzter Mechanismus, wie er hier diskutiert wurde, beinhaltet immer noch eine Reihe von parallelen und konkurrierenden Reaktionswegen. Dies darf jedoch nicht darüber hinweg täuschen, dass nur sehr wenige Schlüsselreaktionen den Gesamtverlauf wesentlich bestimmen und damit das Endergebnis beeinflussen. Diese Reaktionen sind geschwindigkeitsbestimmend. Es sind diejenigen, die den Verbrauch von CH_4 und O_2 sowie die Oxidation von CO zu CO_2 beherrschen, sowie diejenigen, die als wesentliche Kettenverzweigungs- und Kettenabbruchsreaktionen die Bilanz der Radikale bestimmen. Neben der wichtigsten Verbrauchsreaktion von Methan



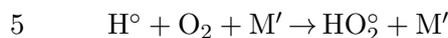
ist dies in erster Linie die Kettenverzweigungsreaktion



durch die auch O_2 verbraucht wird und die Reaktion



die durch die Oxidation von CO zu CO_2 etwa ein Drittel der Reaktionswärme freisetzt. Die Reaktion 1, $H^\circ + O_2 \rightarrow OH^\circ + O^\circ$, hat eine relativ hohe Aktivierungsenergie, ist also stark temperaturabhängig. Sie muss mit der Reaktion



konkurrieren, die einen Kettenabbruch bewirkt. Dies wurde bereits für das H_2/O_2 -System diskutiert.

Generell ist zu sagen, dass bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen neben der Reaktion, die den Verbrauch des Brennstoffes in Gang setzt, in erster Linie die Reaktionen des Wasserstoff-Sauerstoff-Systems und die Reaktion $CO + OH^\circ \rightarrow CO_2 + H^\circ$ geschwindigkeitsbestimmend sind. Die brennstoffspezifischen Reaktionen sind bei der Zündung wichtig und in der Anfangsphase des Reaktionsablaufes, sie verlieren jedoch ihren Einfluss, sobald genügend Radikale gebildet sind.

Der Vergleich verschiedener Reaktionsschemata

Beim Vergleich von Reaktionsschemata aus unterschiedlichen Literaturquellen fällt auf, dass viele Konstanten der Geschwindigkeitskoeffizienten unterschiedlich sind. Dies gilt insbesondere für solche Reaktionen, die sich nur sehr wenig auf globale Ergebnisse wie die Brenngeschwindigkeit (siehe unten) auswirken und die daher nur recht ungenau bekannt sind. Ein Vergleich der Konstanten allein gibt noch keinen Aufschluss über den Geschwindigkeitskoeffizienten. Wichtig ist letzten Endes nur, um wie viel sich Reaktionsgeschwindigkeiten aus verschiedenen Angaben bei einer für den jeweiligen Prozess charakteristischen Temperatur unterscheiden. Dies kann man

durch Einsetzen der Temperatur in den Ansatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten leicht feststellen.

Will man nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Temperaturabhängigkeit in der Umgebung einer charakteristischen Temperatur T_0 vergleichen, so muss man neben der Aktivierungsenergie E auch den Einfluss der präexponentiellen Temperaturabhängigkeit berücksichtigen. Man kann eine effektive Aktivierungsenergie E^* herleiten, indem man zunächst den Logarithmus von T^n in eine Taylorreihe nach $1/T$ um $1/T_0$ entwickelt. Mit $[d \ln T / d(1/T)]_0 = -T_0$ ergibt sich

$$n \ln T = n \ln T_0 - n \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right), \quad (4.36)$$

so dass in der Umgebung von T_0 für den Geschwindigkeitskoeffizienten

$$k = B^* \exp\left(-\frac{E^*}{\mathcal{R}T}\right) \text{ mit } B^* = B T_0^n e^n \text{ und } E^* = E + n \mathcal{R} T_0 \quad (4.37)$$

gilt. Beispielsweise wird für die Reaktion $18f \text{ CO} + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^\circ$ die effektive Aktivierungsenergie E_f^* bei $T = 1500 \text{ K}$ positiv, während E_f nach Tabelle 4.1 negativ ist.

4.7 Kinetische Aspekte der Schadstoffbildung

Neben den Verbrennungsreaktionen sind auch Elementarreaktionen, die die Bildung von Schadstoffen während des Verbrennungsvorganges beschreiben, von besonderem Interesse. Dies gilt bei gasförmigen Brennstoffen insbesondere für die Bildung von Stickoxiden und von Ruß.

Stickoxidkinetik

Stickoxide gehören zu den Schadstoffen, die zur Luftverschmutzung unserer Umgebung erheblich beitragen. Ihre Quellen sind vielfältig, unter anderem Industrie- und Haushaltsfeuerungen und Verbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen. In Bodennähe verursachen Stickoxide eine verstärkte Bildung von Ozon und zeigen eine toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus. In der Stratosphäre hingegen tragen sie zum Abbau der Ozonschicht bei. Während der letzten Jahrzehnte hat intensive Forschung zum Verständnis der Bildungs- und Verbrauchsmechanismen von Stickoxiden beigetragen. Diesem Verständnis kommt entscheidende Bedeutung bei der Entwicklung von Reduzierungsstrategien für diese Schadstoffe zu.

Die Bildungsmechanismen der Stickoxide sind eingehend untersucht worden und es werden die folgende unterschieden:

Erweiterter Zeldovich-Mechanismus (engl.: thermal NO)

Der Mechanismus besteht aus den drei Elementarreaktionen



Die beiden ersten Elementarreaktionen dieses Mechanismus wurden bereits 1946 von Zeldovich postuliert. Die Erweiterung um die dritte Reaktion stellt eine wichtige Ergänzung dar. Hervorragendes Kennzeichen dieses Mechanismus ist eine starke Temperaturabhängigkeit, die sich aus der hohen Aktivierungsenergie von 319 kJ/mol der Initiierungsreaktion $O^\circ + N_2 \rightleftharpoons NO + N^\circ$ folgt. Durch eine Stationaritätsannahme (siehe unten) für N° und unter Verwendung der Gleichgewichtskonzentration des O° -Radikals lässt sich eine Beziehung für die zeitliche Veränderung der NO-Konzentration herleiten, die die Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentrationen stabiler Komponenten verdeutlicht. Nach *J.B. Heywood, „Internal Combustion Engines“, McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering, 1988, Seite 575* lautet die zugeschnittene Größengleichung für die zeitliche Veränderung der NO-Konzentration

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{6 \cdot 10^{16}}{s} \left(\frac{T}{K}\right)^{-1/2} \exp\left(\frac{-69090 \text{ K}}{T}\right) \left(\frac{C_{O_2,eq}}{\text{mol/cm}^3}\right)^{1/2} C_{N_2}. \quad (4.38)$$

Dabei wird ein Gleichgewicht der Reaktion



vorausgesetzt. Dies ist nur bei hohen Temperaturen zulässig, da die Bildung des O° -Radikals bei der Verbrennung in dieser Form nicht abläuft. Es wird vielmehr durch die Reaktionen 1 bis 4 des in Tabelle 4.1 dargestellten Mechanismus gebildet. Die Annahme des Gleichgewichts zwischen O° und O_2 setzt daher voraus, dass auch Reaktion 1 im Gleichgewicht ist. Wir werden bei der Herleitung von reduzierten Mechanismen sehen, dass dies i. Allg. nicht der Fall ist.

Reaktionen des H/O/N-Systems

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen verläuft die NO_x -Bildung durch Angriff von Kohlenwasserstoff-Radikalen an molekularem Stickstoff N_2 . Dieser Vorgang ist sehr schnell und erfolgt bereits innerhalb der dünnen Flammenzone. Er wurde zuerst von Fenimore als Prompt-NO beschrieben.

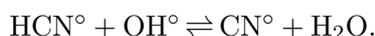
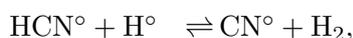
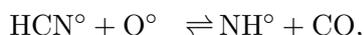
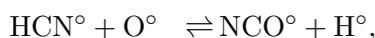
Fenimore Mechanismus (engl.: prompt NO)

Die Ausgangsreaktion ist

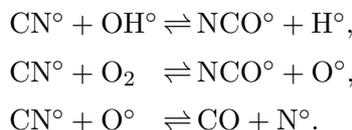


Das CH° -Radikal spielt hierbei die wichtigste Rolle und ist in signifikanten Konzentrationen nur in der Reaktionszone vertreten. Das Wasserstoffcyanid HCN° ist eine stabile Komponente, die jedoch bei hohen Temperaturen sehr schnell weiter reagiert und dabei auch NO bildet. Das in Reaktion N4 gebildete N° wird in den Reaktionen N2 und N3 zu NO oxidiert oder in der Rückwärtsreaktion von N1 das NO wieder zu N_2 reduziert. Die Bedeutung des Fenimore-Mechanismus hängt vornehmlich von der lokalen Stöchiometrie ab und gewinnt besondere Bedeutung für leicht fette Gemische.

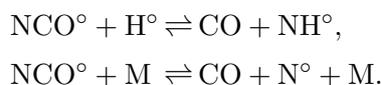
Wichtige Folgereaktionen des Fenimore-Mechanismus sind



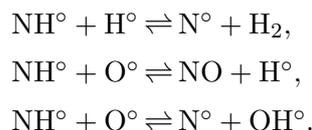
Das gebildete Cyano-Radikal CN° reagiert in stöchiometrischen und fetten Flammen vorzugsweise mit OH° , während in mageren Flammen die Reaktion mit molekularem Sauerstoff dominiert, beide Pfade bilden Isocyanato-Radikale NCO° . Ein geringer Anteil formt mit atomarem Sauerstoff N° -Radikale, die über die Reaktionen des Zeldovich-Mechanismus zu NO weiterreagieren oder mit Hilfe der Rückwärtsreaktion von (N1) NO zurück zum N_2 reduzieren



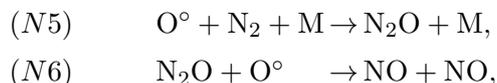
Isocyanato-Radikale NCO° reagieren vor allem mit H° -Radikalen unter Bildung von NH° . Sie können aber auch mit Hilfe eines inerten Stoßpartners M dissoziieren und $\text{CO} + \text{N}^\circ$ bilden.



Für die Umwandlung des Imidogen NH° sind in erster Linie Reaktionen mit H° - und O° -Radikalen verantwortlich.

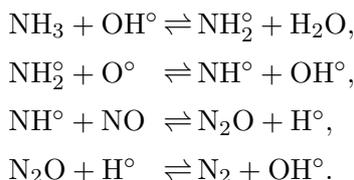


Das hier gebildete N° -Radikal kann ebenfalls in der Rückwärtsreaktion von (N1) NO zurück zum N_2 reduzieren. Bei hohen Drücken tritt des Weiteren die trimolekulare Rekombinationsreaktion N5 von Stickstoff und Sauerstoffradikalen in Konkurrenz zu N1,

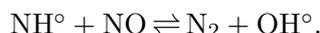


wobei das Distickstoffoxid (N_2O) gebildet wird und unter mageren Bedingungen bevorzugt zu Stickoxiden weiterreagiert. Dieser Mechanismus spielt eine führende Rolle bei magerer Verbrennung unter hohem Druck. N_2O wird auch als Lachgas bezeichnet und kann zur Betäubung eingesetzt werden. Es stellt wegen seiner photochemischen Eigenschaften ebenfalls ein unerwünschtes Endprodukt der Verbrennung dar.

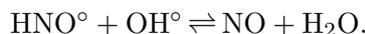
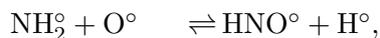
Vielfach wird versucht, bereits erzeugte Stickoxide durch Zugabe von Ammoniak oder Harnstoff wieder zu reduzieren. Dabei kann es jedoch auch zur Bildung von NO kommen. Die folgende Sequenz zeigt die wichtigsten elementaren Schritte für die NO -Reduktion ausgehend vom zugegebenen Ammoniak



Diese Reaktionen zeigen einen Weg zurück zum N_2 . Neben der zweitletzten Reaktion, die wiederum zu N_2O führt, gibt es auch einen direkten Weg von NH° und NO zu N_2

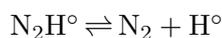
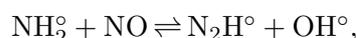
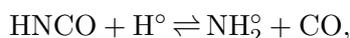
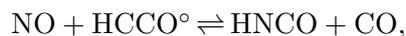


Ein Teil des gebildeten NH_2° reagiert allerdings mit O° -Radikalen zu HNO° , das mit H° oder OH° wiederum NO bildet.



Reaktionen des C/H/O/N-Systems

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wird entsprechend der Reaktionen 42 und 43b auch HCCO° gebildet. Dieses kann NO entsprechend der Folge



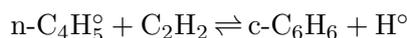
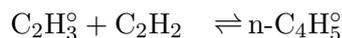
zu N_2 reduzieren. Dies wird als Reburn-Mechanismus bezeichnet. Die Reaktionspfade der NO -Bildung und Reduktion sind in Bild 4.11 dargestellt.

Rußkinetik

Wir wollen uns nun der Kinetik der Rußbildung bei der Verbrennung zuwenden. Die Rußbildung bei der Verbrennung ist ein komplexer chemischer und physikalischer Vorgang, bei dem innerhalb von typischerweise weniger als einer Millisekunde aus einfachen Kohlenwasserstoffen Partikel entstehen, die aus mehr als 10^6 Kohlenstoffatomen bestehen. Ruß besteht aus einer Vielzahl von Partikeln unterschiedlicher Form und Größe. Messbare Größen sind die Partikeldichte N , der Rußvolumenanteil f_v , sowie der mittlere Partikeldurchmesser d . Bildung und Wachstum von Ruß werden in Partikelbildung, Koagulation und Oberflächenprozesse unterteilt.

Die Masse der ersten Partikel wird mit 2000 amu angegeben⁸. Diese Definition basiert auf der kleinsten Partikelgröße, die unter dem Transmissions-Elektronen-Mikroskop nachweisbar ist. Gleichzeitig ist es die Masse der Partikel, bei denen zum ersten Mal das für Ruß typische, gelbe Leuchten beobachtet wird.

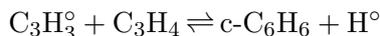
In der neuen Literatur wird davon ausgegangen, dass die ersten Partikel durch Koagulation aus polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) entstehen (im englischen Poly-Aromatic-Hydrocarbons, PAH). Diese werden durch Gasphasenreaktionen wie wir sie bereits für Wasserstoff und Methan beschrieben haben, aus Zwischenprodukten wie $\text{C}_2\text{H}_3^\circ$ und $\text{C}_3\text{H}_3^\circ$ aufgebaut.



Dabei steht n- für ein planares Molekül und c- für eine zyklische Verbindung. Der Benzolring ist mit c- C_6H_6 bezeichnet. Er gilt als Ausgangsmolekül der Rußbildung. Alternativ wird auch dem direkten Ringschluss von zwei Propargylradikalen $\text{C}_3\text{H}_3^\circ$

⁸amu steht für Atomic Mass Unit. 1 amu ist definiert als 1/12 der Masse eines Kohlenstoffisotops ^{12}C und entspricht deshalb dem Kehrwert der Avogadro-Zahl in Gramm: $1 \text{ amu} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$).

nach



eine gewisse Bedeutung zugesprochen. Ausgehend vom ersten Benzolring bilden sich sehr schnell Doppelringe (Naphthaline) und höhere PAKs durch Polymerisation. Weitere Details zur folgenden Darstellung zur Rußbildung finden sich in der Dissertation von *F. Mauß*, „*Entwicklung eines kinetischen Modells der Rußbildung mit schneller Polymerisation*“, Cuvillier Verlag, Göttingen, 1998.

Da Acetylen C_2H_2 die wichtigste Wachstumskomponente für die PAK ist, werden etwa 80 Acetylen-Moleküle benötigt um eine Masse von 2000 amu zu erreichen. Damit lässt sich die Partikelbildungsgeschwindigkeit aus der PAK-Bildung und dem PAK-Wachstum errechnen. Die im Experiment beobachtete Partikelbildungsgeschwindigkeit kann jedoch über einen chemischen Wachstumsmechanismus für die PAK nicht erreicht werden. Erst durch die Annahme **reaktiver Koagulationen** von PAK werden diese erklärbar. Der Begriff der reaktiven Koagulation besagt, dass nach der Kollision zweier PAK eine chemische Reaktion das neugebildete PAK stabilisieren muss.

Bei der Koagulation der planaren, d. h. in einer Molekülebene angeordneten, PAKs entstehen die ersten dreidimensionalen Strukturen. Dieser Vorgang stellt die **Partikelbildung** dar. Mit dieser Definition wird eine eindeutige Abgrenzung von PAKs und Ruß erreicht. Damit werden im Modell bereits Moleküle mit Massen zwischen 400 amu und 2000 amu als Rußpartikel bezeichnet.

Die Beschreibung der Koagulation von Rußpartikeln folgt klassischen Methoden. Da unter normalen Bedingungen die mittlere freie Weglänge der Partikel zwischen zwei Kollisionen wesentlich größer als der Partikeldurchmesser ist, kann eine Brownsche Bewegung der Partikel vorausgesetzt werden. Es wird dabei angenommen, dass jeder Stoß zweier Partikel zur Verschmelzung der Partikel führt. Der Einfluss von van-der-Waals-Kräften erhöht die Kollisionswahrscheinlichkeit der Partikel. Die Partikel werden bei der Berechnung der Kollisionsfrequenz als sphärisch angenommen. Erst bei hohem Druck und starker Rußbildung ist die Annahme eines freien molekularen Regimes nicht mehr gültig. Eine genaue Beschreibung der Koagulation muss in diesem Fall den Übergangsbereich zwischen freier molekularer Bewegung und der Bewegung als Kontinuum wiedergeben. Gleichzeitig bilden die Rußpartikel große Aggregate aus, so dass die Annahme sphärischer Partikel ungültig wird. An dieser Stelle ist weitere Forschung notwendig.

An den Aggregaten finden Oberflächenprozesse statt, die in drei Teilprozesse unterteilt werden können:

1. die Kondensation von Molekülen aus der Gasphase an der Partikeloberfläche
2. das Oberflächenwachstum, das heißt die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere C_2H_2 , auf Grund von heterogenen Reaktionen. Hierbei werden weitere aromatische Strukturen gebildet.
3. die Oxidationsreaktionen an der Partikeloberfläche die zum Ausbrand des Rußes führen.

Der zeitliche Verlauf der Teilchenzahldichte N , sowie des Rußvolumenanteils f_v wird durch die oben beschriebenen Prozesse vollständig beschrieben und kann demnach

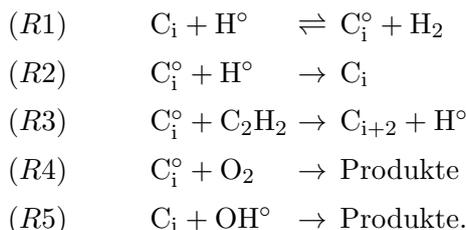
wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{dN}{dt} = \text{Partikelbildung} - \text{Koagulation} - \text{Oxidation} \quad (4.39)$$

$$\frac{df_v}{dt} = \text{Partikelbildung} + \text{Kondensation} + \text{Oberflächenwachstum} - \text{Oxidation} \quad (4.40)$$

Die erste Gleichung berücksichtigt, dass Oberflächenwachstum und Kondensation die Teilchenzahldichte nicht beeinflussen. Weiterhin hat die Koagulation der Partikel keinen Einfluss auf den Rußvolumenanteil. Ruß besteht aus einer Vielzahl von Partikeln unterschiedlicher Form und Größe, so dass eine mathematische Beschreibung nur mit Hilfe von statistischen Methoden möglich ist.

Wir wollen im folgenden die Prozesse des Oberflächenwachstums und der Oxidation von Rußpartikeln näher betrachten. Der Reaktionsmechanismus basiert auf der Annahme, dass das Oberflächenwachstum maßgeblich durch eine Wasserstoff-Abstraktion und eine Kohlenstoff-Addition in Form von C_2H_2 bestimmt wird. Er wird auch als HACA-Mechanismus (hydrogen abstraction and carbon addition) bezeichnet



Die Wasserstoff-Abstraktion des Rußmoleküls C_i erfolgt durch Reaktionen mit Wasserstoffradikalen über die Reaktion *R1*. Dabei wird das Rußradikal C_i° gebildet, das ein H-Atom weniger besitzt als das ursprüngliche C_i . Der Index i bezeichnet die Anzahl der C-Atome. Die gebildeten aktiven Zentren können entweder mit radikalischem Wasserstoff nach Reaktion *R2* deaktiviert werden oder mit Acetylen nach Reaktionen *R3* einen weiteren aromatischen Ring C_{i+2} bilden. Dabei wird die Reaktion *R3*, die zum Ringschluss führt, als schnell angenommen. Über die Rückreaktion von *R1* werden radikalische Zentren durch Reaktion mit molekularem Wasserstoff abgebaut. Die Reaktionen *R4* und *R5* bewirken die Oxidation des Rußradikals durch O_2 bzw. die Oxidation des Rußmoleküls durch OH° . Man erkennt, dass das OH° -Radikal das Rußmolekül direkt angreift. Dies bedeutet, dass eine effektive Oxidation von Ruß darauf angewiesen ist, dass OH° -Radikale vorhanden sind.

Acetylen weist im Abgas brennstoffreicher Flammen die höchsten Konzentrationen aller Kohlenwasserstoffe auf und ist daher die wahrscheinlichste chemische Wachstumskomponente. Reaktionen anderer Kohlenwasserstoffe mit aktiven Zentren auf der Oberfläche des Rußes werden daher in dem gezeigten HACA-Mechanismus nicht berücksichtigt. Bei rußenden Flammen mit sehr hohem C/O-Verhältnis oder bei stark rußenden Flammen mit sehr hohen Drücken führt das Oberflächenwachstum zu einem vollständigen Verbrauch an Acetylen. In diesen Fällen muss Acetylen als das wachstumsbestimmende Zwischenprodukt angesehen werden.

4.8 Vereinfachung von Reaktionsschemata

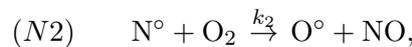
Obwohl viele Reaktionsschemata bereits so aufgebaut sind, dass sie nur die für die jeweilige Anwendung wichtigsten Reaktionen enthalten, besteht durchaus die Möglichkeit, die Zahl der zu lösenden Differentialgleichungen weiter zu reduzieren, ohne auf wichtige Reaktionen oder Komponenten von vornherein zu verzichten. Eine dieser Möglichkeiten besteht in der Annahme (und dem Nachweis) der Stationarität von chemischen Komponenten, eine zweite in der Annahme chemischen Gleichgewichts. Beide sollen in diesem Abschnitt dargestellt werden. Dazu soll (4.31) für r gleichzeitig ablaufende chemische Reaktion in der Form

$$\mathcal{L}(C_i) = \sum_{k=1}^r \nu_{ik} w_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4.41)$$

geschrieben werden. Hier ist die zeitliche Änderung dC_i/dt durch den allgemeinen Operator $\mathcal{L}(C_i)$ ersetzt worden, so dass die nachfolgenden Betrachtungen auch auf strömende Systeme angewandt werden können.

Stationarität von chemischen Komponenten

In vielen Fällen werden Zwischenprodukte, insbesondere Radikale, sobald sie gebildet werden, durch nachfolgende Reaktionen sehr schnell wieder abgebaut. Dann bleiben die Konzentrationen dieser Komponenten sehr klein. Für diese Komponenten kann die Annahme der Stationarität gerechtfertigt sein. Stationarität einer chemischen Komponente setzt also voraus, dass deren Bildungsreaktionen sehr viel langsamer sind als deren Verbrauchsreaktionen. Man kann dies formal zeigen, indem man für diese Komponente i eine Größenordnungsabschätzung der einzelnen Terme in (4.41) durchführt. Ergibt sich, dass die linke Seite, also $\mathcal{L}(C_i)$, für ein Zwischenprodukt i vernachlässigbar klein gegenüber mindestens zwei Reaktionsgeschwindigkeiten auf der rechten Seite ist, so ist die Annahme der Stationarität für diese Komponente erfüllt. Wir haben bereits in Abschnitt 4.3 eine Stationaritätsannahme für den Übergangskomplex (AB)* verwendet. Der Begriff Stationarität ist aus der Bedingung dC_i/dt für homogene Systeme abgeleitet, er soll aber generell für den Operator $\mathcal{L}(C_i)$ benutzt werden. Der formale Nachweis durch Betrachtung der Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeiten soll anhand des Zeldovich-Mechanismus für die Komponente N° erläutert werden. Das Reaktionsschema



bei dem die Rückwärtsreaktionen vernachlässigt wurden, führt für ein homogenes System zu den Bilanzgleichungen für C_{NO} und C_N

$$\begin{aligned} \frac{dC_{NO}}{dt} &= k_1 C_O C_{N_2} + k_2 C_N C_{O_2}, \\ \frac{dC_N}{dt} &= k_1 C_O C_{N_2} - k_2 C_N C_{O_2}. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Wir setzen zunächst voraus, dass die Temperatur und damit $k_1(T)$ und $k_2(T)$ sowie C_O , C_{N_2} und C_{O_2} fest vorgegeben sind. Die Bilanzgleichungen werden dimensionslos gemacht, indem man die Molmengen auf die Referenzwerte $C_{NO,ref}$ und $C_{N,ref}$ bezieht

$$C_{NO} = c_{NO} C_{NO,ref}, \quad C_N = c_N C_{N,ref},$$

so dass c_{NO} und c_{N} von der Größenordnung $\mathcal{O}(1)$ sind. Dividiert man (4.42) durch $k_1 C_{\text{O}} C_{\text{N}_2}$ und führt die dimensionslose Zeit

$$\tau = t k_1 C_{\text{O}} C_{\text{N}_2} / C_{\text{NO,ref}} \quad (4.43)$$

sowie als Referenzwert

$$C_{\text{N,ref}} = \frac{k_1 C_{\text{O}} C_{\text{N}_2}}{k_2 C_{\text{O}_2}} \quad (4.44)$$

ein, so ergibt sich das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{NO}}}{d\tau} &= 1 + c_{\text{N}}, \\ \epsilon \frac{dc_{\text{N}}}{d\tau} &= 1 - c_{\text{N}}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Dabei wurde der Parameter ϵ

$$\epsilon = \frac{C_{\text{N,ref}}}{C_{\text{NO,ref}}} = \frac{k_1 C_{\text{O}} C_{\text{N}_2}}{k_2 C_{\text{O}_2} C_{\text{NO,ref}}} \quad (4.46)$$

festgelegt. Man sieht, dass ϵ klein ist, wenn das Verhältnis $k_1 C_{\text{O}} C_{\text{N}_2} / (k_2 C_{\text{O}_2})$ klein ist. Dies bedeutet, dass k_1 langsam im Vergleich zu k_2 ist. Für $\epsilon \rightarrow 0$ ergibt sich aus (4.45) die Lösung $c_{\text{N}} = 1$ und $dc_{\text{NO}}/d\tau = 2$ oder in dimensionsbehafteter Schreibweise

$$\begin{aligned} C_{\text{N}} &= C_{\text{N,ref}}, \\ \frac{dC_{\text{NO}}}{dt} &= 2k_1 C_{\text{O}} C_{\text{N}_2}. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Setzt man in (4.47)₂ für C_{O} den Gleichgewichtswert ein, so ergibt sich die Beziehung (4.38).

In diesem Beispiel ist $C_{\text{NO,ref}}$ als von der Größenordnung $\mathcal{O}(1)$ angenommen worden. Durch seine Wahl wird sowohl ϵ als auch die dimensionslose Zeit festgelegt. Wenn C_{NO} klein ist, also z. B. unmittelbar zu Beginn des Reaktionsablaufes, ist die Stationaritätsannahme nicht gültig (vgl. Übung auf Seite 88). Im allgemeinen gilt, dass diejenigen Konzentrationen, für die keine Stationaritätsannahme gilt, durch Differentialgleichungen beschrieben werden, während für die stationären Komponenten algebraische Gleichungen gelten.

In (4.45) tauchen zwei charakteristische Zeiten τ und $\tau^* = \tau/\epsilon$ auf. Für den Fall, dass sich die Konzentrationen von O° , O_2 und N_2 sowie k_1 und k_2 mit der Zeit verändern, dürfen diese Änderungen nur langsam, d. h. auf der Zeitskala τ erfolgen. Bei schnelleren Änderungen dieser Größe wäre die Annahme der Stationarität von N° nicht mehr gültig.

Das Beispiel zeigt, dass in einem für technische Verbrennungsprozesse interessierenden Bereich der NO-Konzentrationen nur der Geschwindigkeitskoeffizient k_1 die NO-Bildung bestimmt. Die Reaktion (N1) ist der langsamste Schritt und daher geschwindigkeitsbestimmend. Da das dabei gebildete N-Radikal sofort wieder ein weiteres NO bildet, entstehen beim Ablauf dieser Reaktion jeweils zwei NO-Moleküle.

Obwohl die Annahme der Stationarität einer Komponente letzten Endes nur durch eine Größenordnungsabschätzung auf der Grundlage der Geschwindigkeitskoeffizienten gerechtfertigt werden kann, ist es vielfach einfacher, sie a priori für solche Komponenten einzuführen, für die bekannt ist, dass ihre Konzentrationen im Verhältnis

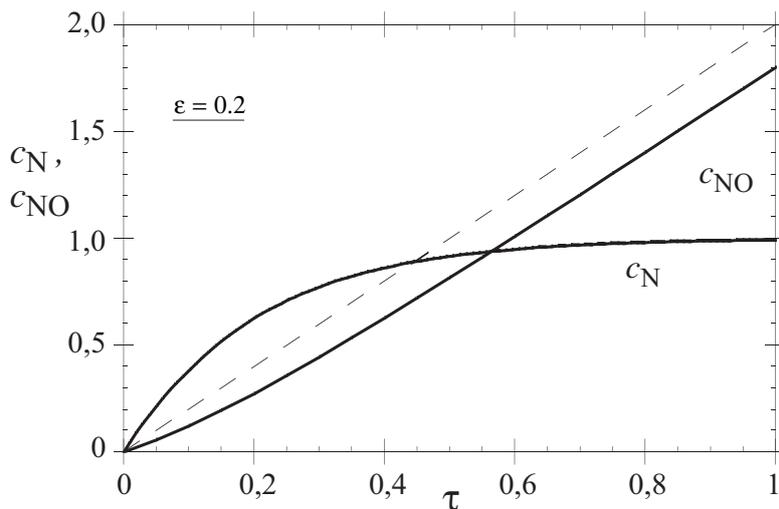


Bild 4.12:

zu denen der wichtigsten anderen Komponenten klein sind.

Beispiel 4.5

Diskutieren Sie an Hand der Lösung von (4.45) für die Anfangsbedingungen $C_{\text{NO}}(0) = 0$, $C_{\text{N}}(0) = 0$ die verschiedene Zeitskalen, die in der Lösung erscheinen.

Lösung

Die Integration von (4.45)₂ ergibt

$$c_{\text{N}} = 1 - \exp(-\tau/\epsilon).$$

Setzt man dies in (4.45)₁ ein und integriert, so erhält man

$$c_{\text{NO}} = 2\tau + \epsilon(\exp(-\tau/\epsilon) - 1).$$

Es treten die beiden Zeitskalen τ und τ/ϵ getrennt auf. Man sieht, dass c_{N} nur von τ/ϵ abhängig ist und sich für $\tau/\epsilon \rightarrow \infty$ sehr schnell dem stationären Wert $c_{\text{N}} = 1$ nähert, während c_{NO} sowohl von τ als auch von τ/ϵ abhängt. Für kleine τ ist c_{NO} von der Ordnung $\mathcal{O}(\epsilon)$, also das dimensionsbehaftete C_{NO} von der selben Größenordnung wie C_{N} . Danach ist C_{N} konstant und C_{NO} steigt linear mit τ . Dies ist in Bild 4.12 dargestellt.

Die Reduktion des H_2/O_2 -Mechanismus

Es sollen nur die Reaktionen 1-8 aus Tabelle 4.1 betrachtet werden. Zunächst soll angenommen werden, dass nur die Radikale OH° , O° und HO_2° stationär sind. Die Stationariät der Radikale OH° und O° ist gerechtfertigt, wenn sie von den diskutierten Reaktionen 2, 3, 4 und 8 schneller abgebaut werden, als sie in der Reaktion 1 gebildet werden. In ähnlicher Weise folgt die Stationariät von HO_2° aus der Bedingung, dass die Bildungsreaktionen 5 langsamer ist als die Verbrauchsreaktionen 6, 7 und 8. Somit werden die Reaktionen 1 und 5 geschwindigkeitsbestimmend. Dann

wird aus dem Gleichungssystem (4.41)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}(C_H) &= -w_1 + w_2 + w_3 - w_5 - w_6 - w_7 \\
 0 = \mathcal{L}(C_{OH}) &= +w_1 + w_2 - w_3 - 2w_4 + 2w_6 - w_8 \\
 0 = \mathcal{L}(C_O) &= +w_1 - w_2 + w_4 \\
 \mathcal{L}(C_{H_2}) &= -w_2 - w_3 + w_7 \\
 \mathcal{L}(C_{O_2}) &= -w_1 - w_5 + w_7 + w_8 \\
 \mathcal{L}(C_{H_2O}) &= +w_3 + w_4 + w_8 \\
 0 = \mathcal{L}(C_{HO_2}) &= +w_5 - w_6 - w_7 - w_8.
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

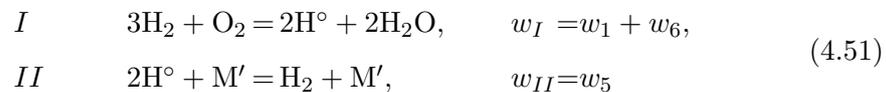
Mit Hilfe der Stationaritätsannahmen für OH° , O° und HO_2° kann man drei der Reaktionsgeschwindigkeiten, nämlich w_2 , w_3 und w_7 eliminieren. Dann ergeben sich mittels Linearkombination die Bilanzgleichungen für die verbliebenen, nicht stationären Komponenten H° , H_2 , O_2 und H_2O :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}(C_H) + [+ \mathcal{L}(C_{OH}) + 2\mathcal{L}(C_O) - \mathcal{L}(C_{HO_2})] &= 2w_1 - 2w_5 + 2w_6 \\
 \mathcal{L}(C_{H_2}) + [-\mathcal{L}(C_{OH}) - 2\mathcal{L}(C_O) + \mathcal{L}(C_{HO_2})] &= -3w_1 + w_5 - 3w_6 \\
 \mathcal{L}(C_{O_2}) + [\mathcal{L}(C_{HO_2})] &= -w_1 - w_6 \\
 \mathcal{L}(C_{H_2O}) + [\mathcal{L}(C_{OH}) + \mathcal{L}(C_O)] &= 2w_1 + 2w_6.
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

Hierin sind die Ausdrücke in den eckigen Klammern auf Grund der Stationaritätsannahme vernachlässigbar. Die verbleibenden Bilanzgleichungen können auch geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}(C_H) &= +2(w_1 + w_6) - 2w_5 \\
 \mathcal{L}(C_{H_2}) &= -3(w_1 + w_6) + w_5 \\
 \mathcal{L}(C_{O_2}) &= -(w_1 + w_6) \\
 \mathcal{L}(C_{H_2O}) &= +2(w_1 + w_6)
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

Durch Vergleich der stöchiometrischen Koeffizienten für H° sieht man, dass dies den beiden Bruttoreaktionen



entspricht. Somit verhalten sich die Reaktionen 1 und 6 als Kettenverzweigungsreaktionen, da dabei H° -Radikale gebildet werden, während die Reaktion 5 als Kettenabbruchreaktion wirkt. Da die Elementarreaktion 5 mit einem inerten Stoßpartner abläuft, wurde er auch hier beigefügt. Es ist interessant, dass die Reaktion *I* unter der Stationaritätsannahme von O° und OH° in der Summe H° -Radikale produziert und nicht, wie die Elementarreaktion 1 $H^\circ + O_2 \rightarrow OH^\circ + O^\circ$, H° -Radikale verbraucht. Dies veranschaulicht ihre Eigenschaft als Kettenverzweigungsreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Bruttoreaktion enthalten weiterhin die Elementarreaktionen, die darin auftretenden Konzentrationen der Radikale O° , OH° und HO_2° sind mit Hilfe der Stationaritätsbeziehungen (3.40)₂, (3.40)₃ und (3.40)₇ mit denen

der Komponenten H° , H_2 , O_2 und H_2O zu verknüpfen. Die Stationaritätsbeziehungen sind nichtlineare algebraische Gleichungen, die ausgeschrieben die folgende Form annehmen:

$$2k_{f4}C_{\text{OH}}^2 + (k_{b1}C_{\text{O}} + k_{b2}C_{\text{H}} + k_{f3}C_{\text{H}_2} + k_8C_{\text{HO}_2})C_{\text{OH}} = k_{f1}C_{\text{H}}C_{\text{O}_2} + k_{f2}C_{\text{O}}C_{\text{H}_2} + k_{b3}C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}} + 2k_{b4}C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{O}} + 2k_6C_{\text{H}}C_{\text{HO}_2}, \quad (4.52)$$

$$(k_{b1}C_{\text{OH}} + k_{f2}C_{\text{H}_2} + k_{b4}C_{\text{H}_2\text{O}})C_{\text{O}} = k_{f1}C_{\text{H}}C_{\text{O}_2} + k_{b2}C_{\text{OH}}C_{\text{H}} + k_{f4}C_{\text{OH}}^2 \quad (4.53)$$

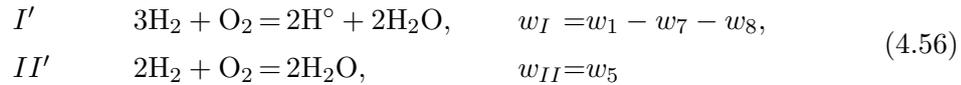
$$(k_6C_{\text{H}} + k_7C_{\text{H}}k_7C_{\text{H}} + k_8C_{\text{OH}})C_{\text{HO}_2} = k_5C_{\text{H}}C_{\text{O}_2}C_{\text{H}}. \quad (4.54)$$

Derartige nichtlineare Gleichungen müssen im allgemeinen iterativ gelöst werden. Eine mathematische Vereinfachung ergibt sich jedoch, wenn in der Stationaritätsbedingungen (4.52) für OH° alle Terme gegenüber $k_{f3}C_{\text{H}_2}$ und $k_{b3}C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}}$ vernachlässigt werden, so dass nur die Vorwärts- und Rückwärtsreaktion von 3 die Konzentration von OH° bestimmen. Dies stellt bei hohen Temperaturen eine gute Näherung dar und ist gleichbedeutend mit der Annahme partiellen Gleichgewichts der Reaktion 3. Dann ergeben sich explizite folgende Ausdrücke für OH° , O° und H_2O

$$\begin{aligned} C_{\text{OH}} &= \frac{C_{\text{H}}C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2}K_{\text{C}_3}}, \\ C_{\text{O}} &= \frac{k_{f1}C_{\text{H}}C_{\text{O}_2} + k_{b2}C_{\text{OH}}C_{\text{H}} + k_{f4}C_{\text{OH}}^2}{k_{b1}C_{\text{OH}} + k_{f2}C_{\text{H}_2} + k_{b4}C_{\text{H}_2\text{O}}}, \\ C_{\text{HO}_2} &= \frac{k_5C_{\text{H}}C_{\text{O}_2}C_{\text{M}}}{(k_6 + k_7)C_{\text{H}} + k_8C_{\text{OH}}}. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten w_1 , w_6 und w_5 in (4.50) können dann als explizite Funktionen der nichtstationären Komponenten H° , H_2 , O_2 und H_2O angegeben werden.

Die Wahl der eliminierten Reaktionsgeschwindigkeiten w_2 , w_3 und w_7 bestimmt die Form der Globalreaktionen (4.51), jedoch nicht das Ergebnis, das schließlich aus der Lösung des Gleichungssystems (4.48) folgt. Hätte man beispielsweise aus (4.48) statt w_7 die Reaktionsgeschwindigkeit w_6 eliminiert, so wären die Bruttoreaktionen



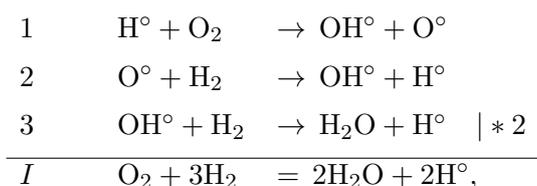
und das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(C_{\text{H}}) &= +2(w_1 - w_7 - w_8) \\ \mathcal{L}(C_{\text{H}_2}) &= -3(w_1 - w_7 - w_8) - 2w_5 \\ \mathcal{L}(C_{\text{O}_2}) &= -(w_1 - w_7 - w_8) - w_5 \\ \mathcal{L}(C_{\text{H}_2\text{O}}) &= +2(w_1 - w_7 - w_8) + 2w_5 \end{aligned} \quad (4.57)$$

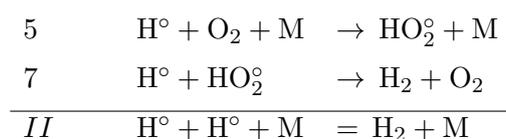
entstanden. Berücksichtigt man mit (4.51)₇, dass $w_7 + w_8 = w_5 - w_6$ ist, so sind die Bilanzgleichungen für die stabilen Komponenten wieder dieselben wie in (4.50). Der Unterschied in der Darstellung würde sich jedoch erst bemerkbar machen, wenn man in (4.51) und (4.56) nur die Reaktionsgeschwindigkeiten w_1 und w_5 berücksichtigt hätte. Dann wäre in Reaktion 7 als der schnellste Schritt zum Abbau von HO_2° angenommen worden, im Falle von (4.56) jedoch Reaktion 6. Im ersten Fall bewirkt

Reaktion 5 somit einen Kettenabbruch entsprechend Reaktion *II*, im zweiten Fall entsprechend Reaktion *II'* eine zu *I'* parallel ablaufende Oxidation von H_2 zu H_2O . Die Bruttoreaktion *I'* und *II'* illustrieren daher nicht den für den Reaktionsablauf wichtigen Kettenabbruch und würden, wenn man w_7 und w_8 vernachlässigen würde, in vielen Fällen zu falschen Ergebnissen führen, während die Bruttoreaktion *I* und *II* auch bei Vernachlässigung von w_6 das Wesentliche des Reaktionsablaufes erfassen. Es ist leicht nachzuweisen, dass die beiden Bruttoreaktionen *I* und *II* und *I'* und *II'* jeweils voneinander linear abhängig sind, da sich *II* aus der Subtraktion von *I'* und *II'* ergibt. Die Bruttoreaktionen beschreiben in erster Linie stöchiometrische Beziehungen zwischen den nicht-stationären Komponenten; unterschiedliche Darstellungen sind dabei im Prinzip äquivalent. Daher ist es immer möglich, ein Schema von Bruttoreaktionen aufzustellen, das nur linear unabhängige Reaktionen enthält. Deren Zahl ist $n_B = n_K - n_E$, also die Anzahl der nicht-stationären Komponenten minus der Anzahl der Elemente. Bei den vier Komponenten H° , H_2 , O_2 und H_2O und den zwei Elementen H° und O° ergeben sich hier also zwei Bruttoreaktionen.

Die Ausgangsreaktion und der anschließende Weg über die zu eliminierenden Reaktionen soll als Hauptkette bezeichnet werden. Sie besteht für die Bruttoreaktion (4.51) aus den beiden Teilketten 1+2+3 und 5+7. Addiert man die Reaktionen der ersten Teilkette, indem man Reaktion 3 zweimal ansetzt:



so ergibt sich gerade die Bruttoreaktion *I*. Die Kombination, hier also die zweifache Verwendung von Reaktion 3, muss so erfolgen, dass im Ergebnis keine stationären Komponenten auftreten. In ähnlicher Weise ergibt sich für die zweite Teilkette aus der Summe

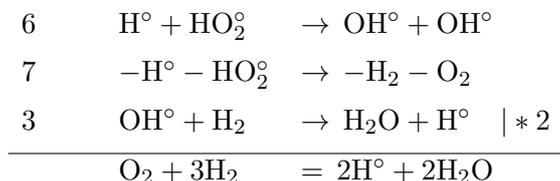


also die Bruttoreaktion *II*. Für beide Teilketten sind die Ausgangsreaktionen 1 bzw. 5 geschwindigkeitsbestimmend. Daher treten w_1 und w_5 als wesentliche Anteile in (4.51) auf.

Um (4.51) auf diese anschauliche Weise, also nicht durch die lineare Elimination entsprechend (4.48) herzuleiten, muss noch der Einfluss derjenigen Reaktionen, die nicht zur Hauptkette gehören, bestimmt werden. Diese sollen als Nebenreaktionen bezeichnet werden. Es sind die Reaktionen 4, 6 und 8. In Abschnitt 4.6 ist bereits erwähnt worden, dass Reaktion 4 von Reaktion 2 und 3 abhängt. Aus diesem Grund tritt w_4 in (4.50) nicht mehr auf. Hätte man w_4 statt w_2 in (4.50) eliminiert, so hätte sich dieselbe Bruttoreaktion *I* ergeben, was man durch Addition von 1, $4b$ und dreimal 3 leicht zeigen kann.

Für die Reaktion 6 zeigt der Vergleich mit derjenigen der Hauptkette, nämlich Reaktion 7, dass durch Subtraktion der 7 von 6 und anschließender Addition von zweimal

3

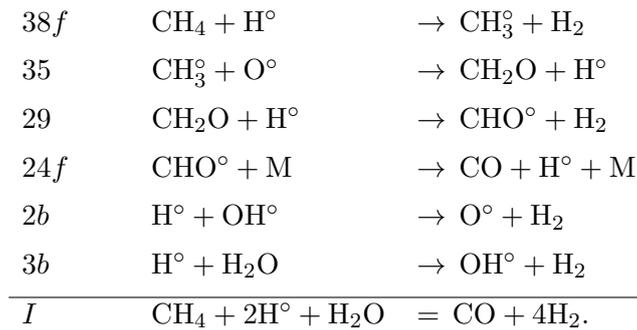


die Bruttoreaktion I entsteht. Dies bedeutet, dass w_6 in w_I einmal auftauchen muss. Für Reaktion 8 kann man zeigen, dass sie durch Subtraktion von 3 auf 7 zurückgeführt wird. Somit ist 8 von 7 und 3 linear abhängig. Dies ist der Grund, weshalb w_8 in (4.50) nicht auftaucht. Diese Herleitung der Bruttoeaktion und deren Reaktionsgeschwindigkeiten soll als Methode der Hauptkette bezeichnet werden. Generell kann man sagen, dass eine Linearkombination der Form (4.48) immer zu einem richtigen Ergebnis führt. Die Methode der Hauptkette mit der Bestimmung der Wirkung der Nebenreaktionen ist algebraisch einfacher und führt zu einem besseren Verständnis des Reaktionsablaufes. Bei komplexen Reaktionsschemata wird dieser Weg jedoch unübersichtlich und kann zu Fehlern führen.

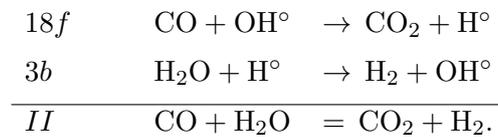
Die Reduktion des Methan-Mechanismus

Es soll nunmehr der C1-Mechanismus aus Tab. 4.1 betrachtet werden. Dies sind die Reaktionen 1-40. Bei der Verbrennung von Methan in Flammen können zusätzlich zu OH° , O° und HO_2° die Zwischenprodukte CH_3° , CH_2O , CHO° und $\text{CH}_3\text{O}^\circ$ als stationär angenommen werden, da ihre Konzentrationen klein sind. Die sechs stabilen Komponenten CH_4 , O_2 , H_2O , CO_2 , H_2 und CO werden selbstverständlich als nicht-stationär angenommen. Wie beim H_2/O_2 -Mechanismus wird darüber hinaus das H° -Radikal als nicht-stationär angenommen. Da die Konzentration des H° -Radikals in die Geschwindigkeit der wichtigen Reaktion $\text{H}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{O}^\circ$ eingeht, ist es notwendig, es relativ genau zu kennen. Generell dürfte die Berücksichtigung mindestens eines Radikals für die Beschreibung von Verbrennungsreaktionen notwendig sein. Nicht nur wegen seiner hohen Diffusität in Flammen, sondern auch wegen seiner Rolle in der oben genannten Kettenverzweigungsreaktionen erscheint das H° -Radikal dafür als die erste Wahl. Somit ergeben sich sieben nicht-stationäre Komponenten. Die Zahl der zu erwartenden linear unabhängigen Bruttoeaktionen ist bei drei Elementen C, H und O also vier. Mit den oben eingeführten Stationaritätsannahmen muss sich also ein Vier-Schritt-Mechanismus ergeben. Der Globalmechanismus soll mit Hilfe der Methode der Hauptkette abgeleitet werden. Als Hauptkette für die Methan-Oxidation sollen die Reaktionen 38f-35-29-24f angenommen werden. Während 38f als Ausgangsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, laufen die Reaktionen 35, 29 und 24f sehr schnell ab. Sie verbrauchen dabei das CH_3° , CH_2O und CHO° schneller als diese Komponenten jeweils gebildet werden und liefern damit die kinetische Grundlage für die Stationaritätsannahmen für diese Komponenten. Addiert man die Hauptkette zusätzlich zu 2b und 3b, um die

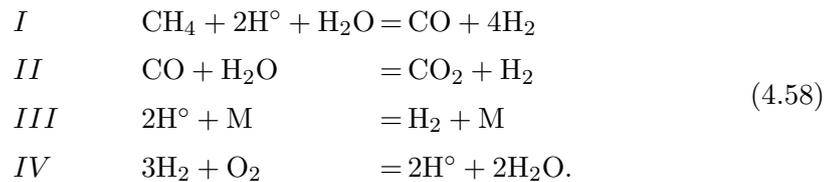
stationären Komponenten O° und OH° zu eliminieren, so ergibt sich



Diese Bruttoreaktion *I* beschreibt somit die Teiloxidation von CH_4 zu den nicht-stationären Komponenten CO und H_2 . Eine Bruttoreaktion für die Oxidation von CO erhält man durch Addition von *18f* und *3b*



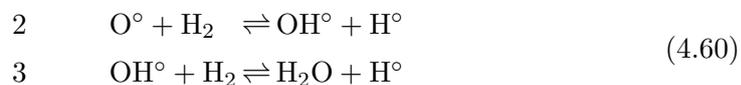
Dies ist die bekannte Wassergas-Reaktion. Mit den beiden Bruttoreaktionen des H_2/O_2 -Systems, $3H_2 + O_2 = 2H^\circ + 2H_2O$ und $2H^\circ + M = H_2 + M$, die als *IV* und *III* bezeichnet werden sollen, erhält man den Vier-Schritt-Mechanismus für die Oxidation von Methan



Die geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktion von *I* ist *38f*, die von *II* ist *18*, die von *III* ist *5* und die von *IV* ist die Elementarreaktion *1*. Dabei sollen die Reaktionen *1* und *18* in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung berücksichtigt werden. Wir wollen der Einfachheit halber nur diese Elementarschritte betrachten

$$\begin{array}{ll}
 w_I & = w_{f38}, & w_{II} & = w_{18}, \\
 w_{III} & = w_5, & w_{IV} & = w_1.
 \end{array} \tag{4.59}$$

Darüber hinaus wird partielles Gleichgewicht der Reaktionen



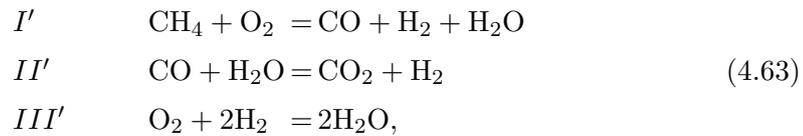
mit den Gleichgewichtskonstanten K_{C2} und K_{C3} angenommen, so dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten schließlich schreiben lassen

$$\begin{array}{l}
 w_I = k_{f38} C_{CH_4} C_H \\
 w_{II} = \frac{k_{f18}}{K_3} \frac{C_H}{C_{H_2}} \left\{ C_{CO} C_{H_2O} - \frac{1}{K_{II}} C_{CO_2} C_{H_2} \right\} \\
 w_{III} = k_5 C_H C_{O_2} C_M \\
 w_{IV} = k_{f1} \frac{C_H}{C_{H_2}^3} \left\{ C_{O_2} C_{H_2}^3 - \frac{1}{K_{IV}} C_H^2 C_{H_2O}^2 \right\}.
 \end{array} \tag{4.61}$$

Hier wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückwärtsreaktionen von 1 und 18 mit Hilfe der Beziehung (4.21) durch diejenigen der Vorwärtsreaktionen ausgedrückt. In (4.61) treten nur noch die Mol-dichten C_i der sieben Komponenten des Reaktionsschemas (4.58) auf. Approximationen für die Gleichgewichtskonstanten sind

$$\begin{aligned} K_3 &= 0,216 \exp(3652 \text{ K}/T) \\ K_{II} = K_{C18}K_{C3} &= 0,035 \exp(3652 \text{ K}/T) \\ K_{IV} = K_{C1}K_{C2}K_{C3}^2 &= 1,48 \exp(6133 \text{ K}/T). \end{aligned} \quad (4.62)$$

Wir wollen nun mit der Annahme der Stationarität des H° -Radikals den Vier-Schritt-Mechanismus auf einen Drei-Schritt-Mechanismus reduzieren. Eliminiert man H° in (4.58) durch Addition von IV zu I und III , so ergibt sich das Reaktionsschema



für die wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit w_I , w_{II} und w_{III} gelten, während C_{H} nun aus der Stationaritätsbeziehung

$$w_I + w_{III} = w_{IV} \quad (4.64)$$

berechnet werden muss. Diese lässt sich auch schreiben als

$$C_{\text{H}} = C_{\text{H}_{\text{eq}}} \left(1 - \frac{k_5 C_{\text{M}}}{k_{f1}} - \frac{k_{f38} C_{\text{CH}_4}}{k_{f1} C_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}, \quad (4.65)$$

wobei $C_{\text{H}_{\text{eq}}}$ sich aus der Annahme partiellen Gleichgewichts der Reaktion IV ergibt

$$C_{\text{H}_{\text{eq}}} = K_{IV}^{-1/2} \frac{C_{\text{O}_2}^{1/2} C_{\text{H}_2}^{3/2}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (4.66)$$

Aus (4.65) sieht man sofort, dass C_{H} und $C_{\text{H}_{\text{eq}}}$ nur dann gleich sind, wenn der nachfolgende Klammerausdruck eins wird. Dann ist das H° -Radikal im chemischen Gleichgewicht mit O_2 , H_2 und H_2O .

Der Klammerausdruck in (4.65) kann auf Grund zweier Einflüsse negativ werden:

1. das Verhältnis $k_5 C_{\text{M}}/k_{f1}$ wird größer als eins. Dies ist nach Bild 4.9 bei niedriger Temperatur ($< 1000 \text{ K}$) sowie höheren Drücken der Fall.
2. das Verhältnis $k_{f38} C_{\text{CH}_4}/(k_{f1} C_{\text{O}_2})$ wird größer als eins. Dies ist bei endlicher Brennstoffkonzentration fast automatisch der Fall. Somit ist eine gleichzeitige Anwesenheit von CH_4 und H° -Radikalen nicht möglich. Da mit (4.60) chemisches Gleichgewicht zwischen H° , OH° und O° angenommen wurde, gilt dies auch für die anderen Radikale. Dies führt zu einem *Einfrieren* der Reaktionskinetik, da keine Radikale mehr vorhanden sind.

Beispiel 4.6

Geben Sie eine Beziehung für das O° -Radikal an, wenn es im Gleichgewicht mit O_2 , H_2 und H_2O steht.

Lösung

Mit dem Gleichgewicht der Reaktion 2 und 3

$$K_{C2} = \left(\frac{C_{\text{OH}}C_{\text{H}}}{C_{\text{O}}C_{\text{H}_2}} \right)_{\text{eq}}, \quad K_{C3} = \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}}}{C_{\text{OH}}C_{\text{H}_2}} \right)_{\text{eq}}$$

ergibt sich

$$C_{\text{O}_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_{C2}} \left(\frac{C_{\text{OH}}C_{\text{H}}}{C_{\text{H}_2}} \right)_{\text{eq}} = \frac{1}{K_{C2}K_{C3}} \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}}^2}{C_{\text{H}_2}^2} \right)_{\text{eq}} K_{C3}.$$

Setzt man hier $C_{\text{H}_{\text{eq}}}$ aus (4.66) mit k_{IV} aus (4.62) ein, so ergibt sich

$$C_{\text{O}_{\text{eq}}} = K_{C1}K_{C3} \left(\frac{C_{\text{O}_2}C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{\text{eq}}.$$

Fazit zur Reduktion von Reaktionsmechanismen

1. Verbrennungsreaktionen laufen in Ketten ab, bei denen Zwischenprodukte auftreten, die in vielen Fällen als stationär angesehen werden können.
2. Stationaritätsannahmen sind sinnvoll für O° , OH° , HO_2° , sowie die meisten Zwischenprodukte der Kohlenwasserstoffketten, wobei der Brennstoff, O_2 , CO , H_2 und die Endprodukte CO_2 und H_2O als nichtstationäre Komponenten im Mechanismus verbleiben sollten. Mindestens ein Radikal sollte ebenfalls als nichtstationär verbleiben, um die Konkurrenz zwischen Kettenverzweigung und Kettenabbruch zu beschreiben. Sinnvoll ist hier das H° -Radikal, da es in den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen



als Reaktant auftritt und seine Konzentration daher möglichst genau bekannt werden muss.

3. Grundsätzlich kann ein reduzierter Mechanismus nach Festlegung der stationären Komponenten mit Hilfe linearer Algebra bestimmt werden. Dabei treten alle Reaktionsgeschwindigkeiten entweder als Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten oder in den algebraischen Stationaritätsbeziehungen auf. Letztere kann man in vielen Fällen durch Vernachlässigung einzelner Terme in explizite Gleichungen für die stationären Komponenten überführen.
4. Alternativ kann man auch zu Beginn Hauptketten definieren, bei denen am Ende nur die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen als Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten erscheinen. Die Eliminierung der stationären Zwischenprodukte erfolgt bei diesem Vorgehen durch Kürzen in der Hauptkette, wobei verbleibende stationäre Komponenten durch Hinzunehmen weiterer Reaktionen des H_2/O_2 -Systems eliminiert werden müssen.
5. Die sich ergebenden Bruttoreaktionen beschreiben den kinetischen Ablauf in kompakter Form. Sie sind nicht vergleichbar mit intuitiv postulierten Bruttoreaktionen, insbesondere Ein-Schrittreaktionen, wie sie vielfach (auch in der neueren Literatur) verwendet werden.

5 Zünd- und Löschvorgänge in homogenen Systemen

In diesem Kapitel sollen zeitabhängige Verbrennungsprozesse betrachtet werden, die unter räumlich homogenen oder näherungsweise homogenen Bedingungen ablaufen, so dass Transportprozesse wie Diffusion und Wärmeleitung keine Rolle spielen. Sofern, wie im Falle des Strömungsreaktors, eine Strömung vorhanden ist, soll aus der Strömungsgeschwindigkeit und der Ortskoordinate eine Zeitkoordinate gebildet werden. Die Einzelheiten der Strömung sollen dabei unberücksichtigt bleiben. Der Verbrennungsablauf wird daher durch die Bilanz zwischen den instationären Termen und den Reaktionstermen in den Erhaltungsgleichungen beschrieben. Daher eignen sich homogene Systeme auch besonders zur Untersuchung reaktionskinetischer Vorgänge. In thermisch hinreichend isolierten Systemen spielt die exotherme Wärmeentwicklung eine wichtige Rolle. Durch höhere Temperaturen werden Reaktionen beschleunigt, so dass es schließlich zu einer Explosion kommt. Die Theorie der Explosion ist bereits in den zwanziger und dreißiger Jahren in der russischen Schule von Semjonow, Frank-Kamenetzki, Zeldovich und anderen entwickelt worden. Eine vereinfachte Darstellung ergibt sich unter der Annahme einer einzigen exothermen chemischen Reaktion. Diese Theorie der thermischen Explosion stellt die Wärmeentwicklung und die dadurch bedingten Selbstbeschleunigungsprozesse in den Vordergrund. Daneben gibt es Theorien der Explosion durch Kettenverzweigung. In der anfänglichen Induktionsperiode sind nämlich auch die chemischen Vorgänge von Bedeutung, die zu einer Anreicherung der aktiven Reaktionspartner führen. Dabei wird zwischen der üblichen Kettenverzweigung zum Beispiel über die Austauschreaktionen des H_2/O_2 -Systems und der degenerativen Kettenverzweigung, die bei höheren Kohlenwasserstoffen eine Rolle spielt, unterschieden.

Die Explosionstheorie für homogene Systeme dient in erster Linie dazu, die Interaktion zwischen kinetischen Vorgängen und der Wärmeentwicklung zu untersuchen. Sie ist für technische Fragestellungen, insbesondere Sicherheitsprobleme, nur insofern von Nutzen, als sie die Bedingungen angibt, unter denen es in jedem Fall zur Explosion kommt. In technischen Systemen ist der Einfluss von Inhomogenitäten (Strömungsvorgänge, Diffusion und Wärmeleitung oder auch Schall- und Stoßwellen) nie ganz auszuschließen. Die Explosionstheorie zeigt zwar, wie empfindlich die kritischen Bedingungen gegenüber diesen Einflüssen sind, kann jedoch keine quantitativen Vorhersagen treffen, solange die Einflüsse nicht im einzelnen bekannt sind. Ausführliche Darstellungen der Thematik dieses Kapitels finden sich in vielen Lehrbüchern.

5.1 Explosionen in geschlossenen Systemen

5.1.1 Grundgleichungen für die homogene Verbrennung bei konstantem Volumen

Wir wollen den Fall betrachten, dass sich ein homogenes, explosionsfähiges Gemisch in einem geschlossenen Behälter befindet und langsam aufgeheizt wird, bis ein Zustand erreicht ist, bei dem Selbstzündung einsetzt. Homogene Bedingungen liegen vor, wenn zu Beginn der Verbrennung eine homogene Mischung sowie räumlich konstanter Druck, konstante Temperatur und Dichte herrscht, und keine Strömungsvorgänge im System stattfinden. Es werden auch während der Verbrennung keine

Strömungsvorgänge im System in Gang gesetzt, wenn Reibungskräfte und Einflüsse der Wände vernachlässigt werden. Es sollen dem System zunächst auch keine äußeren Störungen wie zum Beispiel Schallwellen aufgeprägt werden. Die Wände sollen adiabat und nicht-katalytisch sein, so dass keine heterogenen Reaktionen ablaufen. Der Einfluss von Wärmeverlusten auf die Zündgrenzen wird später diskutiert werden.

In einem geschlossenen System konstanten Volumens ist die Dichte und damit auch das spezifische Volumen konstant. Damit folgt aus der Energiegleichung (2.75), wenn diese in differentieller Form

$$\delta q + \delta w^V + \delta w^R = du \quad \text{mit} \quad \delta w^V = -pdv$$

geschrieben wird⁹, dass keine zeitliche Änderung der spezifischen inneren Energie auftritt

$$\frac{du}{dt} = 0. \quad (5.1)$$

Die Konzentrationsgleichungen (4.31) können mit $C_i = \rho Y_i / M_i$ und wegen der konstanten Dichte als

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = M_i \sum_{k=i}^r \nu_{ik} w_k = \dot{m}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.2)$$

geschrieben werden. Aus der Definition für die spezifische innere Energie des Gemisches, (2.86)₁, folgt

$$du = \sum_{i=1}^n u_i dY_i + \sum_{i=1}^n Y_i du_i. \quad (5.3)$$

Da konstantes Volumen vorausgesetzt ist, lässt sich der letzte Term mit der spezifischen Wärmekapazität der Komponenten und einer gemittelten Wärmekapazität c_v wie folgt umschreiben

$$\sum_{i=1}^n Y_i du_i = \sum_{i=1}^n Y_i c_{vi} dT = c_v dT. \quad (5.4)$$

⁹Es soll durch die Schreibweise der Differentiale zwischen Zustandsgrößen und Nichtzustandsgrößen unterschieden werden. Eine beliebige Zustandsgröße ζ besitzt ein vollständiges Differential, das mit $d\zeta$ bezeichnet wird, und sie kann als Funktion von anderen Zustandsgrößen angegeben werden, wie zum Beispiel als Funktion des Druckes p und der Enthalpie h : $\zeta = \zeta(T, p)$. Es gilt dann in diesem Beispiel für das vollständige Differential der Zustandsgröße ζ

$$d\zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p} \right)_h dp + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial h} \right)_p dh.$$

Bei der Prozessführung hängt der Wert einer Zustandsgröße nur vom eingestellten Zustandspunkt ab, hier durch p und h gegeben, und nicht von dem Weg im Zustandsraum, auf dem man an diesen Zustandspunkt gelangt ist.

Wärme und Volumenänderungsarbeit sind keine Zustandsgrößen, denn der Betrag an Wärme und Arbeit, die bei einem Prozess ausgetauscht werden, hängt sicherlich von der Prozessführung ab. Die Differentiale solcher Größen sollen deshalb zur Unterscheidung mit dem griechischen Buchstaben δ bezeichnet werden

Aus (5.1) bis (5.4) ergibt sich die Temperaturgleichung in der Form

$$\begin{aligned} \rho c_v \frac{dT}{dt} &= - \sum_{i=1}^n u_i M_i \sum_{k=1}^r \nu_{ik} w_k = - \sum_{i=1}^n u_i \dot{m}_i = \\ &= - \sum_{k=1}^r \left(\sum_{i=1}^n M_i u_i \nu_{ik} \right) w_k = \sum_{k=1}^r (-\Delta u_{k,m}) w_k. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die rechten Seiten dieser Gleichung beschreiben die Wärmefreisetzung auf Grund der chemischen Reaktionen. Die Wärmefreisetzung kann einerseits als Summe über das Produkt aus spezifischer innerer Energie und der Produktionsdichte der einzelnen Komponenten geschrieben werden, andererseits stellt sie sich als Summe aus dem Produkt der freiwerdenden Reaktionsenergie ($-\Delta u_{k,m}$) mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen dar.

Mit Hilfe des Gleichungssystems (5.2) und (5.5) kann die homogene Verbrennung bei konstantem Volumen vollständig beschrieben werden. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Explosionsvorganges und die Frage, ob eine Explosion überhaupt in Gang kommt, hängen jedoch entscheidend von der Gemischzusammensetzung und den Anfangsbedingungen ab. Es soll zunächst die Theorie der thermischen Explosion behandelt werden. Danach sollen kinetische Voraussetzungen, die zur Ausbildung von Explosionsgrenzen führen und denen in der klassischen Literatur viel Aufmerksamkeit gewidmet worden ist, kurz beschrieben werden.

Beispiel 5.7

Zeigen Sie, dass sich die molare Reaktionsenergie $\Delta u_{k,m}$ von der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta h_{k,m}$ nur um $\nu_{ks} \mathcal{R}T$ unterscheidet.

Lösung

Analog zur molaren Reaktionsenthalpie ist die molare Reaktionsenergie mit $u_{i,m} = M_i u_i$ durch

$$\Delta u_{k,m} = \sum_{i=1}^n \nu_{ik} u_{i,m}$$

definiert. Wegen (2.90) und (2.134) folgt sofort

$$\Delta h_{k,m} = \Delta u_{k,m} + \nu_{ks} \mathcal{R}T.$$

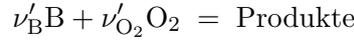
Bei äquimolaren Reaktionen ist $\nu_{ks} = 0$ und daher $\Delta h_{k,m} = \Delta u_{k,m}$.

5.1.2 Theorie der thermischen Explosion unter adiabaten Bedingungen

Wenn ein brennbares Gasgemisch in einem adiabaten geschlossenen Behälter homogen gemischt vorliegt, wird die bei den Reaktionsvorgängen freigesetzte Wärme die Temperatur erhöhen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen. Dies führt schließlich zu einem rapiden Anwachsen des chemischen Umsatzes und verstärkt daher die Temperaturerhöhung. Unter vereinfachenden Annahmen für die Reaktionsgeschwindigkeit kann man die Zeit berechnen, bei der die Temperatur

einen bestimmten Grenzwert überschreitet. Diese Zeit wird als Zündverzugszeit bezeichnet.

Wir wollen annehmen, dass zwischen dem Brennstoff B und dem Sauerstoff O₂ eine einzige Bruttoreaktion



mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$w = B \left(\frac{\rho Y_B}{M_B} \right) \left(\frac{\rho Y_{O_2}}{M_{O_2}} \right) \exp \left(-\frac{E}{\mathcal{R}T} \right) \quad (5.6)$$

abläuft. Somit lauten die Gleichungen für die Massenbrüche

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = M_i \nu_i w. \quad (5.7)$$

Die Temperaturgleichung hat die Form

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = (-\Delta u_m) w. \quad (5.8)$$

Unter der Annahme, dass die molare Reaktionswärme $(-\Delta u_m)$ und die molare Wärmekapazität c_v als konstant angesehen werden können, kann man zwischen der Temperatur und den Konzentrationen Kopplungsbeziehungen herleiten. Dividiert man die Temperatur durch $(-\Delta u_m)/c_v$ und den Massenbruch durch $\nu_i M_i$, so ergibt sich für die Kopplungsvariablen $c_v T/(-\Delta u_m)$ und $Y_i/\nu_i M_i$ die Gleichung

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{c_v T}{(-\Delta u_m)} \right) = \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{Y_i}{\nu_i M_i} \right) = w. \quad (5.9)$$

Daraus folgt mit den Anfangsbedingungen $T(t=0) = T_0$ und $Y_i(t=0) = Y_{i0}$

$$\frac{c_v(T - T_0)}{(-\Delta u_m)} = \frac{Y_i - Y_{i0}}{\nu_i M_i}. \quad (5.10)$$

Wir wollen nur kleine Veränderungen der Temperatur und der Konzentrationen zulassen und führen dazu eine kleine Störung um die Anfangswerte ein

$$\begin{aligned} T &= T_0 (1 + \varepsilon z), \\ Y_i &= Y_{i0} + \varepsilon y_i. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Wir nehmen an, dass die neuen Variablen z und y von der Ordnung $\mathcal{O}(1)$ sind. Auf Grund von (5.10) besteht die Beziehung

$$y_i = \frac{c_v T_0 \nu_i M_i}{(-\Delta u_m)} z.$$

Der dimensionslose Störungsparameter ε soll aus der Problemstellung ermittelt werden. Der Exponentialterm in der Temperaturgleichung lässt sich mit der Taylorentwicklung für kleine ε

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} (1 - \varepsilon z) \quad (5.12)$$

wie folgt schreiben

$$\exp \left(-\frac{E}{\mathcal{R}T} \right) = \exp \left(-\frac{E}{\mathcal{R}T_0} \right) \exp \left(\frac{E}{\mathcal{R}T_0} \varepsilon z \right). \quad (5.13)$$

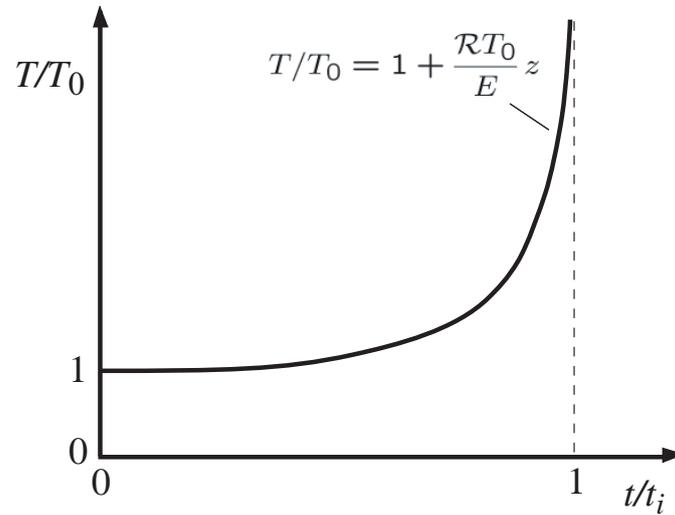


Bild 5.1: Adiabate thermische Explosion, Näherungslösung (5.20) für hohe Aktivierungsenergien

Brennstoff		E [kcal/mol]
Wasserstoff	H ₂	57
Methan	CH ₄	29
Ethan	C ₂ H ₆	49
Methylalkohol	CH ₃ OH	41,3
Ethylalkohol	C ₂ H ₅ OH	42,2
Kohlenmonoxid	CO	78
iso-Octan	C ₈ H ₁₈	32,4
Kerosin	—	46

Tabelle 5.1: Aktivierungsenergien aus Messungen der Zündverzugszeiten

Eine sinnvolle Definition für den dimensionslosen Parameter ε ist daher

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{R}T_0}{E} \quad (5.14)$$

Da ε als klein angenommen wird, bedeutet dies, dass wir den Fall großer Aktivierungsenergien E betrachten wollen. Setzt man den Ansatz (5.11) in die Temperaturgleichung ein, so ergibt sich wegen $T_0 = \text{const}$

$$c_v \varepsilon T_0 \frac{dz}{dt} = (-\Delta u_m) B \rho \left(\frac{Y_{B,0} + \varepsilon y_B}{M_B} \right) \left(\frac{Y_{O_2,0} + \varepsilon y_{O_2}}{M_{O_2}} \right) \exp \left(-\frac{E}{\mathcal{R}T_0} \right) \exp z. \quad (5.15)$$

Im Grenzfall $\varepsilon \rightarrow 0$ entfallen die Störungen der Massenbrüche (der Stoffverbrauch ist vernachlässigbar), und es ergibt sich eine Differentialgleichung für z

$$\frac{dz}{dt} = \frac{(-\Delta u_m) B \rho}{\varepsilon c_v T_0} \left(\frac{Y_{B,0}}{M_B} \right) \left(\frac{Y_{O_2,0}}{M_{O_2}} \right) \exp \left(-\frac{E}{\mathcal{R}T_0} \right) \exp z. \quad (5.16)$$

Die Terme vor dem letzten Exponentialausdruck auf der rechten Seite dieser Gleichung haben die Dimension einer reziproken Zeit. Daraus lässt sich die Induktionszeit bzw. die Zündverzugszeit als

$$t_i = \frac{\mathcal{R}T_0^2}{E} \frac{c_v}{(-\Delta u_m) B \rho} \left(\frac{M_B}{Y_{B,0}} \right) \left(\frac{M_{O_2}}{Y_{O_2,0}} \right) \exp \left(\frac{E}{\mathcal{R}T_0} \right), \quad (5.17)$$

definieren. Sie ist Parameter der Lösung von (5.16) geschrieben als

$$\frac{dz}{d(t/t_i)} = \exp z, \quad (5.18)$$

die sich zu

$$z = -\ln \left(1 - \frac{t}{t_i} \right), \quad t < t_i \quad (5.19)$$

ergibt. Der sich daraus ergebende Verlauf der Temperatur über der Zeit

$$\frac{T}{T_0} = 1 - \frac{\mathcal{R}T_0}{E} \ln \left(1 - \frac{t}{t_i} \right), \quad t/t_i < 1 \quad (5.20)$$

ist in Bild 5.1 dimensionslos dargestellt.

Beispiel 5.8

Leiten Sie aus der Differentialgleichung (5.18) die Lösung (5.19) her.

Lösung

Durch Einführung der Variablen $x = \exp(-z)$ erhält man die lineare Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{t_i},$$

die mit der Anfangsbedingung $z = 0$ bei $t = 0$ die Lösung

$$x = 1 - \frac{t}{t_i}$$

liefert. Die Rücktransformation führt dann zu (5.19).

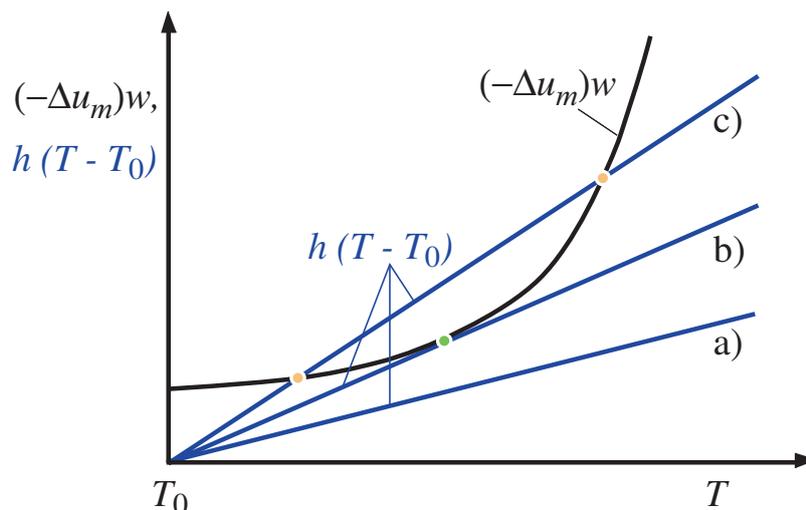


Bild 5.2: Berücksichtigung von Wärmeverlusten in der Theorie der thermischen Explosionen. Beschreibung im Text.

Gleichung (5.19) zeigt, dass die Temperaturstörung z sehr stark anwächst, wenn sich die Zeit dem Wert t_i nähert. Somit ist t_i die gesuchte Zündverzugszeit. Der Verlauf der Temperatur ist in Bild 5.1 schematisch dargestellt. Die Lösung ist nur gültig, solange $T - T_0$ klein gegenüber T_0 ist.

Durch Messung der Zündverzugszeit bei verschiedenen Anfangstemperaturen kann die Aktivierungsenergie der angenommenen Bruttoreaktion auf der Grundlage von (5.17) durch Aufzeichnung in einem Arrhenius-Diagramm bestimmt werden. Die Steigung derartiger Verläufe von $\log t_i$ oder $\ln t_i$ über $1/T_0$ ist dann im allgemeinen positiv (vergleiche (5.17)). Damit lassen sich E/R und B in dem Ansatz (5.6) bestimmen. Die Tabelle 5.1 zeigt für die Kohlenwasserstoffe Werte in der Nähe von 40 kcal/mol. Für H_2 und CO liegen die Werte höher. Bei der Verwendung dieser Daten muss man jedoch berücksichtigen, dass sie bei relativ niedrigen Temperaturen (um $1000^\circ C$) ermittelt wurden und zunächst nur die Verhältnisse bei der Selbstzündung beschreiben. Dabei ist der Einfluss der Startreaktion entscheidend. Bei der nachfolgenden Verbrennung können aufgrund der Kettenverzweigung andere, insbesondere niedrige Werte für die Aktivierungsenergie einer postulierten Globalreaktion charakteristisch sein.

In der Theorie der thermischen Explosion kann auch der Einfluss von Wärmeverlusten berücksichtigt werden. Dazu wird in (5.8) ein volumetrischer Wärmeverlustterm eingeführt

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = (-\Delta u_m)w - h(T - T_0), \quad (5.21)$$

wobei $h = \rho c_v / t_q$ gesetzt werden kann, so dass die Zeit t_q die charakteristische Zeit des Wärmeverlustes ist. Dieser kann durch Wärmeübergang zu den Wänden erfolgen, wenn man annimmt, dass durch sehr schnelle Transportprozesse innerhalb des Volumens wieder homogene Verhältnisse hergestellt werden. Ein anderer Mechanismus für einen volumetrischen Wärmeverlust ist die Emission von Strahlung, dann kann der letzte Term in (5.21) als linearisierter Strahlungsterm aufgefasst werden. Die beiden Anteile auf der rechten Seite von (5.21) sind in Bild 5.2 schematisch

dargestellt. Je nach der Wahl des Wertes von h ergeben sich

- a) kein Schnittpunkt
- b) ein Berührungspunkt
- c) zwei Schnittpunkte.

Im Fall a) ist die durch chemische Reaktion erzeugte Wärme größer als der Wärmeverlust. Es wird also wie im Fall ohne Wärmeverlust nach einer endlichen Induktionszeit zu einer Explosion kommen. Im Fall c) wächst die Temperatur zunächst so lange an, bis sie den Wert erreicht hat, der dem unteren Schnittpunkt entspricht. Bei einer weiteren virtuellen Erhöhung der Temperatur würde der Wärmeverlust überwiegen, so dass die Temperatur wieder sinkt. Würde man den Stoffverbrauch vernachlässigen, läge dort eine stabile stationäre Lösung mit konstanter Temperatur vor. Da der Brennstoff jedoch irgendwann einmal verbraucht ist, fällt die Reaktionsgeschwindigkeit und schließlich wegen des Wärmeverlustes auch die Temperatur wieder ab. Es erfolgt also keine Explosion. Der obere Schnittpunkt dagegen ist instabil. Ein Grenzfall ist für den Fall b) gegeben. Dabei kann der Wärmeverlust, jedenfalls bei Vernachlässigung des Stoffverbrauchs, nie größer als die Wärmeentwicklung durch chemische Reaktion werden. Die stationäre Lösung im Berührungspunkt der beiden Kurven könnte sich daher erst nach unendlich langer Zeit einstellen. Dies bedeutet aber auch, dass auch die Induktionszeit unendlich wird.

Führt man wiederum die asymptotische Entwicklung (5.10) ein, so ergibt sich statt (5.18)

$$\frac{dz}{d(t/t_i)} = \exp z - \alpha z, \quad \alpha = t_i/t_{i,q}. \quad (5.22)$$

Daraus kann formal die Induktionszeit $t_{i,q}$ bei Wärmeverlusten als Lösung des Integrals

$$\frac{t_{i,q}}{t_i} = \int_0^{\infty} \frac{dz}{\exp z - \alpha z} \quad (5.23)$$

ermittelt werden.

Beispiel 5.9

Ermitteln Sie die Induktionszeit $t_{i,q}$ auf der Grundlage von (5.23) für einen Wert von α , der geringfügig kleiner ist, als derjenige, der den Schnittpunkt im Fall b) in Bild 5.2 ergibt.

Lösung

Im Fall b) gelten im Schnittpunkt der beiden Kurven für die stationäre Lösung die beiden Beziehungen $\exp z = \alpha z$ und $d(\exp z)/dz = d(\alpha z)/dz$. Daraus folgt $z = 1$ und $\alpha = e$. In der Nähe dieses Punktes kann man für einen geringfügig kleineren Wert von z und α schreiben

$$\alpha = (1 - \varepsilon)e, \quad z = 1 - \varepsilon y,$$

wobei ε wiederum einen kleinen Parameter darstellt. Eingesetzt in (5.23) ergibt sich

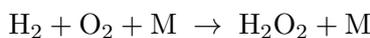
$$\begin{aligned} \frac{t_{i,q}}{t_i} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{1/\varepsilon}^{-\infty} \frac{-\varepsilon dy}{e(1 - \varepsilon y + \varepsilon^2 y^2 / 2) - e(1 - \varepsilon)(1 - \varepsilon y)} \\ &= \frac{1}{e} \sqrt{\frac{2}{\varepsilon}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1 + x^2} = \pi \sqrt{\frac{2}{e(e - \alpha)}}. \end{aligned}$$

Hier ist $x = y\sqrt{\varepsilon/2}$ verwendet worden. Das Verhältnis der Induktionszeiten steigt daher in der Nähe von $\alpha = e$ sehr stark an und erreicht schließlich den Wert unendlich.

5.1.3 Explosionsgrenzen bei der Wasserstoff-Oxidation

Während sich bei der Annahme einer einzigen exothermen Reaktion unter adiabaten Bedingungen immer eine Explosion ergibt, sind die Verhältnisse bei realen chemischen Reaktionsvorgängen komplizierter. Bild 5.3 zeigt die Explosionsgrenzen für ein stöchiometrisches H_2/O_2 -Gemisch als Funktion des Druckes und der Temperatur nach [3.4]. Die dort abgebildete Kurve enthält drei Äste: Die untere, die mittlere und die obere Explosionsgrenze. Die für diese Explosionsgrenzen jeweils maßgeblichen Bedingungen sollen im folgenden diskutiert werden.

Wenn ursprünglich nur die stabilen Komponenten H_2 und O_2 vorhanden sind, müssen zur Einleitung des Reaktionsprozesses zunächst Radikale gebildet werden. Dies geschieht bei niedrigen Temperaturen am ehesten durch die Reaktion

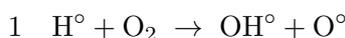


und die anschließende Dissoziation



zu OH° -Radikalen. Da der erste Schritt eine trimolekulare Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von etwa 212 kJ/mol darstellt, wird er durch höheren Druck und höhere Temperatur beschleunigt. Bei niedrigen Drücken und niedrigen Temperaturen ist die Produktion von Radikalen jedoch noch so gering, dass sie an den Wänden des Reaktionsgefäßes rekombinieren bevor der Kettenverzweigungsvorgang eingeleitet ist. Erst wenn bei hinreichend hohen Drücken und Temperaturen die Radikalproduktion die Verluste an den Wänden übersteigt, kommt es zur Explosion. Dies erklärt die untere Explosionsgrenze in Bild 5.3. Sie hängt vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Gefäßes ab. Bei niedrigen Temperaturen erfolgt die Explosion erst bei höherem Druck. Dies erklärt die negative Steigung dieses Astes der Explosionskurve.

Die mittlere Explosionsgrenze wird durch die Konkurrenz der Kettenverzweigungsreaktion



mit der Reaktion



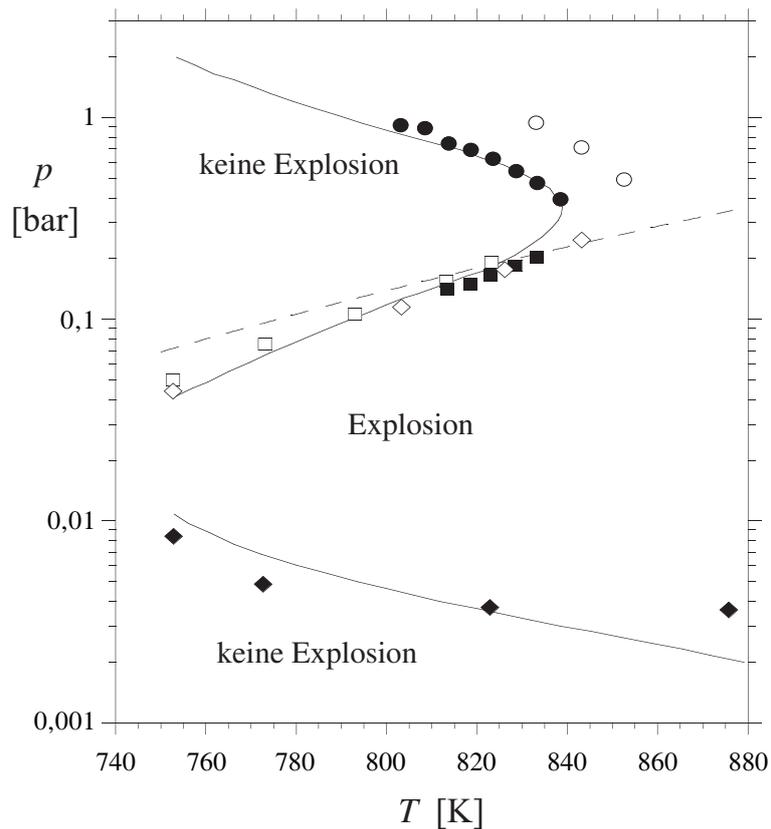
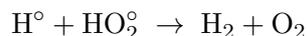


Bild 5.3: Explosionsgrenzen einer stöchiometrischen H_2/O_2 -Mischung in einem sphärischen Druckbehälter. Durchgezogene Linie: numerische Rechnung mit einem detaillierten kinetischen Mechanismus von Maas and Warnatz. Aus U. Maas, J. Warnatz: „Ignition Processes in Hydrogene-Oxygene Mixtures“, *Comb. Flame* 74, 53-69, (1988), Datenpunkte von dort, gestrichelte Linie: (4.27) mit $k_1(T) = k_5(T) C_M$.

erklärt, die bereits im Kapitel 4 diskutiert wurde. Die zweite Reaktion wirkt zusammen mit der Folgereaktion



als Kettenabbruchreaktion. Da der Kettenabbruch bei höheren Drücken relativ schneller abläuft als die Kettenverzweigung, wird bei konstanter Temperatur mit wachsendem Druck eine Explosion nicht mehr möglich sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Kettenverzweigungsreaktion $\text{H}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{O}^\circ$ steigt mit der Temperatur an, während die der Kettenabbruchreaktion $\text{H}^\circ + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\circ + \text{M}$ nahezu temperaturunabhängig ist. Daher macht sich bei höherer Temperatur die Konkurrenz zwischen Kettenverzweigung und Kettenabbruch erst bei höherem Druck bemerkbar. Dies erklärt die positive Steigung dieses zweiten Astes im Explosionsdiagramm.

Es gibt daher oberhalb von 200-1000 Torr und Temperaturen bis 580 °C ein Gebiet, in dem keine Explosion stattfindet. Die mittlere Explosionsgrenze ist nicht vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Gefäßes abhängig.

Erhöht man bei konstanter Temperatur weiter den Druck, wird die obere Explosionsgrenze überschritten. Bei höheren Drücken wird der Anteil der Radikale, die an der Wand rekombinieren, gegenüber denjenigen, die im Gas gebildet werden, vermindert. Dann kann die Reaktion



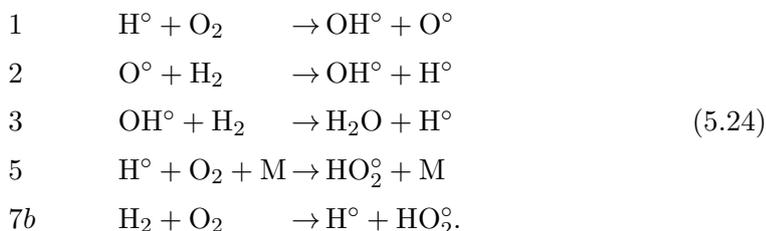
zusammen mit



wieder zu einer Kettenverzweigung führen. Dadurch wird die obere Explosionsgrenze erklärt. Sie ist wiederum vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Gefäßes abhängig. Ausführliche Diskussionen finden sich in *B. Lewis, G. von Elbe: „Combustion, flames and explosions of gases“, Academic Press, Orlando, 3. Auflage (1987).*

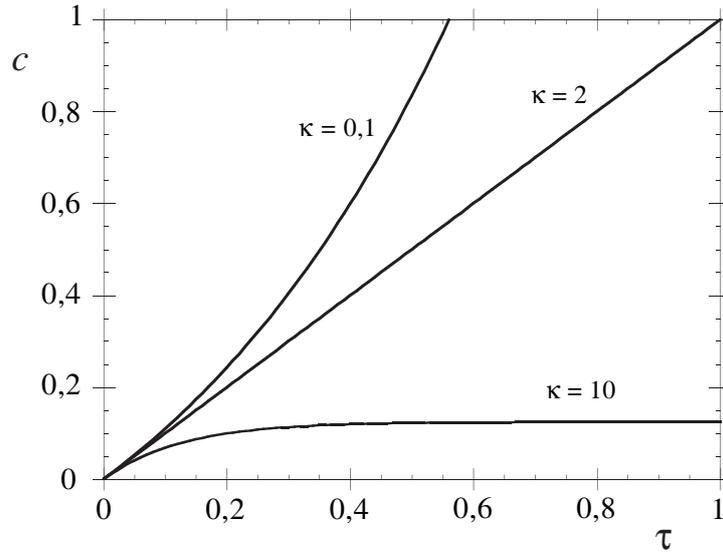
5.1.4 Zündung von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen

Um den Unterschied zwischen Kettenverzweigung und Kettenabbruch in den Reaktionen zu analysieren, folgen wir der Arbeit von *C. Trevino in Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol 131, 19-43, (1989)* und berücksichtigen einen vereinfachten Mechanismus für die Zündung von Wasserstoff-Sauerstoff- oder Wasserstoff-Luft-Gemischen



Wir nehmen an, dass die Reaktionen 2 und 3 sehr schnell und dadurch O° und OH° in stationärem Zustand sind. Dann können wir, wie in Kapitel 4 gezeigt, die ersten drei Reaktionen zur Bruttoreaktion *I* zusammenfassen



Bild 5.4: Lösungen nach (5.29) für $\kappa = 0, 1, \kappa = 2$ und $\kappa = 10$

Die Bilanzgleichung für das H° -Radikal ist

$$\rho \frac{dY_H}{dt} = M_H (2w_I + w_{7b} - w_5). \quad (5.26)$$

Der Einfachheit halber wird angenommen, dass während der ersten Phase der Zündung die Temperaturänderung niedrig ist und dass die Reaktanten H_2 und O_2 konstant bleiben. Es werden folgende dimensionslosen Variablen eingeführt

$$\begin{aligned} c &= \frac{Y_H k_1(T_0) M_{H_2}}{Y_{H_2,0} k_{7b}(T_0) M_{H^\circ}}, \\ \tau &= t k_1(T_0) \rho_0 Y_{O_2,0} / M_{O_2}, \\ \kappa &= \frac{k_5(T_0) z_5 p}{k_1(T_0) \mathcal{R} T_0}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Hier ist $z_5 = C_{H_2,0} + 0,4 C_{O_2,0} + 0,4 C_{N_2,0}$ der Effektivitätsfaktor der trimolekularen Reaktion des Brennstoff-Luft-Gemisches. Bei stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Flammen ist er bei ungefähr 0,6 und bei stöchiometrischen Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen 0,8. Für c erhält man die Bilanzgleichung

$$\frac{dc}{d\tau} = (2 - \kappa)c + 1 \quad (5.28)$$

mit der Anfangsbedingung $c = 0$ für $t = 0$. Die Lösung ist

$$c = \frac{\exp[(2 - \kappa)\tau] - 1}{2 - \kappa}. \quad (5.29)$$

Die normierte Konzentration c ist für $\kappa = 0, 1, \kappa = 2$ und $\kappa = 10$ in Bild 5.4 dargestellt. Die Zunahme ist exponentiell für $\kappa < 2$, linear für $\kappa = 2$ und erreicht einen konstanten Grenzwert $x = 1/(\kappa - 2)$ für $\kappa > 2$. Während für die thermische Explosion mit (5.17) eine Definition der Zündverzugszeit mit $t = t_i$ für $y \rightarrow \infty$

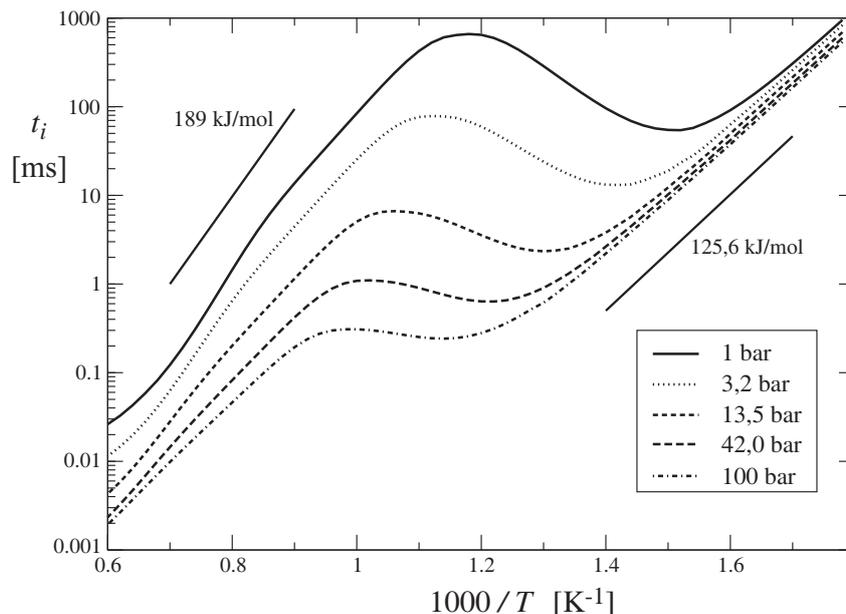


Bild 5.5: Zündverzug von n-Heptan als Funktion von Temperatur und Druck. Vergleich von Theorie und numerischen Rechnungen aus *N. Peters, G. Paczko, R. Sciser, K. Seshadri: „Temperature Cross-Over and Non Thermal Runaway at Two-Stage Ignition“, Combustion and Flame, 128, 38-59, (2002)*

angegeben werden kann, ist eine Definition für eine Zündverzugszeit aus (5.29) nicht ableitbar. Hier haben wir ein anfänglich exponentielles Wachstum der normierten Konzentration für $\kappa < 2$ und den Übergang zu einer stationären Lösung für $\kappa > 2$. Die Bedingungen $\kappa = 2$ definiert eine „Cross-over-temperature“ T_c zwischen der ersten und der fünften Reaktion

$$2k_1(T_c) = \frac{z_5 p}{\mathcal{R}T_c} k_5(T_c). \quad (5.30)$$

Die Druckabhängigkeit von T_c wurde unter Anwendung von $z_5 = 0,7$ und den Reaktionsgeschwindigkeiten aus Tabelle 4.1 geschätzt und ist in Bild 5.3 als gestrichelte Linie dargestellt. Für $p = 1$ atm ist T_c nahe bei 1000 K. Unterhalb dieser Temperatur dominiert die Kettenabbruchwirkung der Reaktion 5 im Vergleich zur Kettenverzweigungswirkung der Reaktion 1.

Für ein homogenes, stöchiometrisches Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch bei 0,1 bar wurde die Zündverzugszeit mit Hilfe zweier Elementarmechanismen aus den ersten 17 Reaktionen bzw. den ersten 8 Reaktionen nach Tabelle 4.1 und mit Hilfe des Drei-Schritt-Mechanismus aus den oben aufgeführten Schritten *I*, 5 und *7b* numerisch berechnet. Sie sind für verschiedene Anfangstemperaturen in einem Arrhenius Diagramm in Bild 5.6 dargestellt. Wir sehen, dass die Zündungsverzugszeit bei abfallender Temperatur im Bereich von 1500 K bis ungefähr 800 K zunächst langsam ansteigt. Dann bei 790 K, was der „Cross-over-temperature“ T_c bei $p = 0,1$ bar entspricht, steigt sie stark zu sehr großen Werten an, wodurch eine Selbstzündung in technischen Systemen praktisch unmöglich ist.

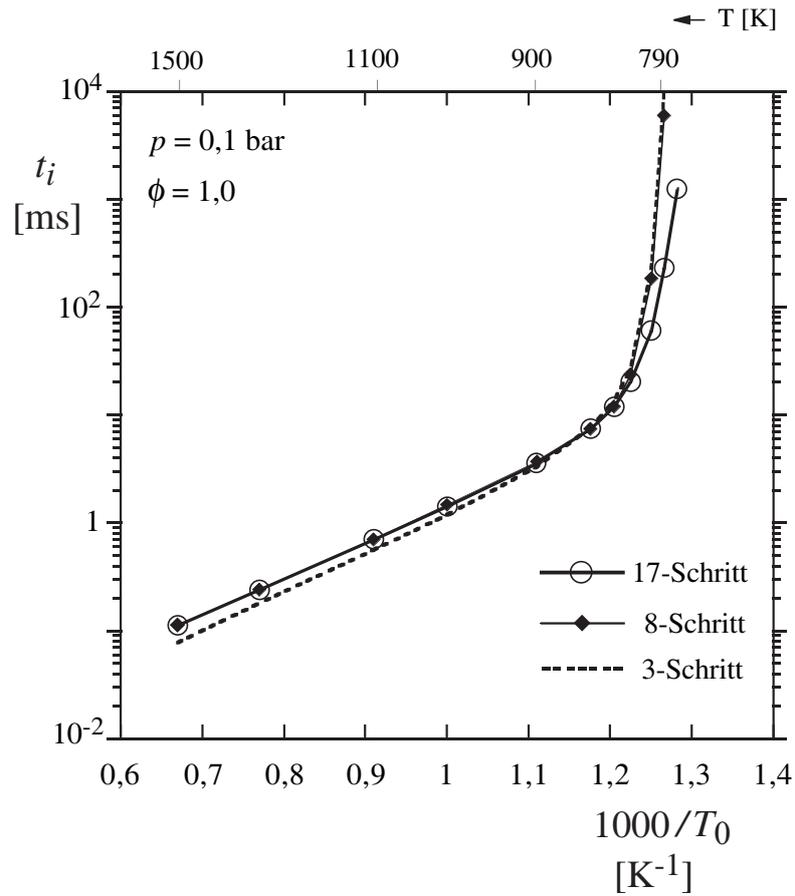


Bild 5.6: Vergleich numerisch berechneter Zündverzugszeiten für zwei Elementarmechanismen aus den ersten 17 bzw. 8 Reaktionen nach Tabelle 4.1 und mit dem vereinfachten Drei-Schritt-Mechanismus aus den Schritten *I*, 5 und 7*b*

5.1.5 Explosionsgrenzen bei der Kohlenwasserstoff-Oxidation

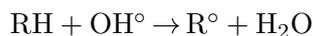
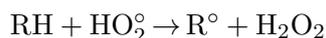
Abgesehen von Methan, das wegen seiner einfachen Molekülstruktur eine Ausnahme bildet, können Kohlenwasserstoffe schon bei Temperaturen zwischen 300 – 400 °C mit Sauerstoff eine Kettenreaktion auslösen. Als Beispiel sind die Zündverzugszeiten von n-Heptan in Bild 5.5 als Funktion der Temperatur und für verschiedene Drücke dargestellt. Für höhere Kohlenwasserstoffe bildet sich ein Gebiet aus, das als NTC-Bereich (negative temperature coefficient) bezeichnet wird. Dort ist die Steigung der Zündverzugszeit im Arrhenius-Diagramm nicht mehr positiv (siehe oben) sondern negativ. Die dort erfolgende Zwei-Stufen-Zündung wird unten beschrieben. Daneben zeigt Bild 5.5 die Niedertemperatur- und die Hochtemperaturzündung. Selbstzündung bei relativ niedrigen Temperaturen ist beim Dieselmotor erwünscht. Sie ist jedoch als Klopfen bei der ottomotorischen Verbrennung unerwünscht.

Die Niedertemperaturkinetik wird folgendermaßen erklärt:

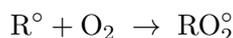
Ausgehend von dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff RH (z.B. für n-Heptan mit $\text{RH} = \text{C}_7\text{H}_{16}$ ist $\text{R}^\circ = \text{C}_7\text{H}_{15}^\circ$) wird mit O_2 nach der Reaktion



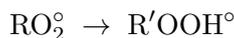
ein erstes Radikal R° gebildet. Wenn bereits HO_2° - und OH° -Radikale vorhanden sind, wird RH nach



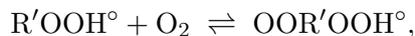
abgebaut. Da diese Reaktionen sehr schnell sind, bleiben diese Radikale, solange noch Brennstoff vorhanden ist, bei einer sehr niedrigen Konzentration, so dass eine thermische Zündung nicht erfolgen kann. Das R° -Radikal reagiert im Niedertemperaturbereich mit einem weiteren Sauerstoffmolekül nach



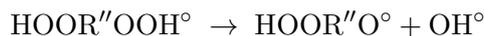
zum Peroxyl-Radikal RO_2° , das nach interner Umstrukturierung das Hydroperoxid $\text{R}'\text{OOH}^\circ$ (R' ist im Fall von n-Heptan C_7H_{14}) über die Reaktion



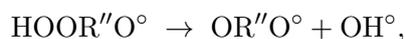
bilden kann. Dieses kann erneut mit O_2 zum $\text{OOR}'\text{OOH}^\circ$ reagieren



das in einer 2. Isomerisation zum $\text{HOOR}''\text{OOH}^\circ$ wird. Es zerfällt jedoch infolge der relativ niedrigen Bindungsenergie der O-O-Bindung (ca. 40 kcal/mol) unter Abgabe von einem OH° -Radikal in einer monomolekularen Reaktion



zum Ketohydroperoxid $\text{HOOR}''\text{O}^\circ$. Das in dieser Reaktion gebildete OH° -Radikal reagiert sehr schnell mit dem Brennstoff und beginnt eine neue Kette. Insgesamt ist dieser Prozess jedoch nur kettenerhaltend und nicht kettenverzweigend. Das Ketohydroperoxid ist relativ stabil. Erst wenn durch eine zweite OH° -Abstraktion die Umwandlung zum Carbonyl-Radikal $\text{OR}''\text{O}^\circ$ erfolgt,



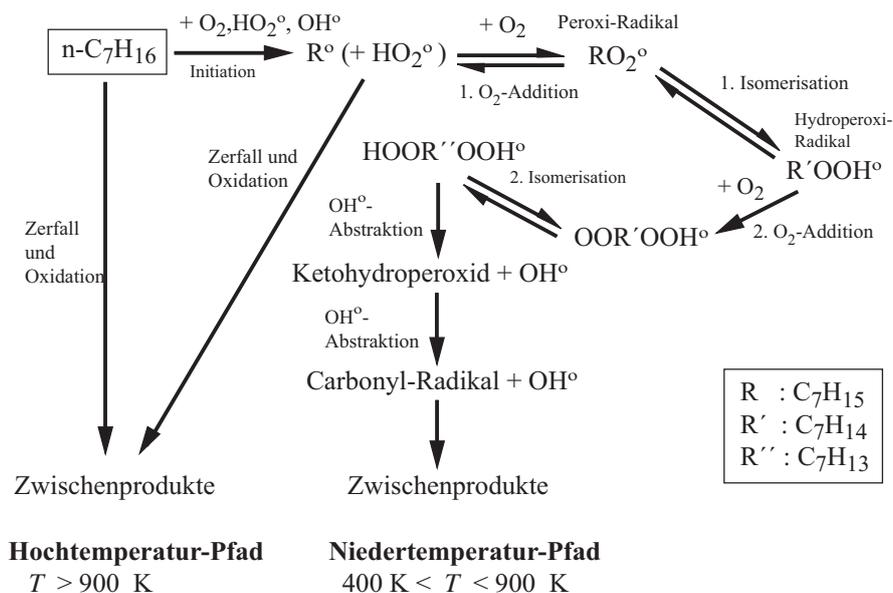


Bild 5.7: Vereinfachter Nieder- und Hochtemperaturzündmechanismus von n-Heptan

beginnt eine neue Kettenverzweigung. Diese baut den Brennstoff langsam ab.

Der NTC-Bereich ist durch eine Zwei-Stufen-Zündung gekennzeichnet, bei der in der ersten Stufe die oben beschriebene Reaktionskette sehr schnell bis zum Ketohydroperoxid abläuft. Danach erfolgt eine langsame Phase, in der der Brennstoff abgebaut wird.

Sobald der Brennstoff vollständig verbraucht ist, können sich OH° -Radikale ansammeln und eine Kettenverzweigung hervorrufen. Dies führt schließlich zu einer starken Wärmeentwicklung und damit zur zweiten Stufe.

Bei höheren Temperaturen wird dieser Weg nicht besritten, statt dessen zerfällt das R° -Radikal in kleinere Bruchstücke, die anschließend oxidiert werden und ebenfalls zur Kettenverzweigung führen. Dies ist der Hochtemperaturpfad in Bild 5.7.

5.2 Reaktionsprozesse im gut durchgemischten Strömungsreaktor

In diesem Abschnitt soll als Idealisierung von Verbrennungsprozessen ein Reaktor betrachtet werden, in den ein brennbares Gemisch hineinströmt und den ein verbranntes Gemisch verlässt. Dabei soll der turbulente Mischungsprozeß im Reaktor so stark sein, dass sich ein homogenes Temperatur- und Konzentrationsfeld ausbildet, in dem die chemischen Reaktionen ablaufen. Dies bedeutet, dass das Gemisch unmittelbar nach Eintritt den Zustand im Reaktor annimmt. Dieser ist dann mit dem des Abgases identisch. Das Modell ist so konzipiert, dass die Reaktionsvorgänge und nicht die Mischvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind. Eine experimentelle Realisierung eines homogenen Strömungsreaktors ist der „gut durchgemischte“ Reaktor von Longwell und Weiss. Er besteht aus einem kugelförmigen Brennraum, dessen Wände aus feuerfestem Stein bestehen. Er ist schematisch in Bild 5.8 dargestellt. Der Brennstoff wird durch 68 Bohrungen aus einer zentralen Stahl-

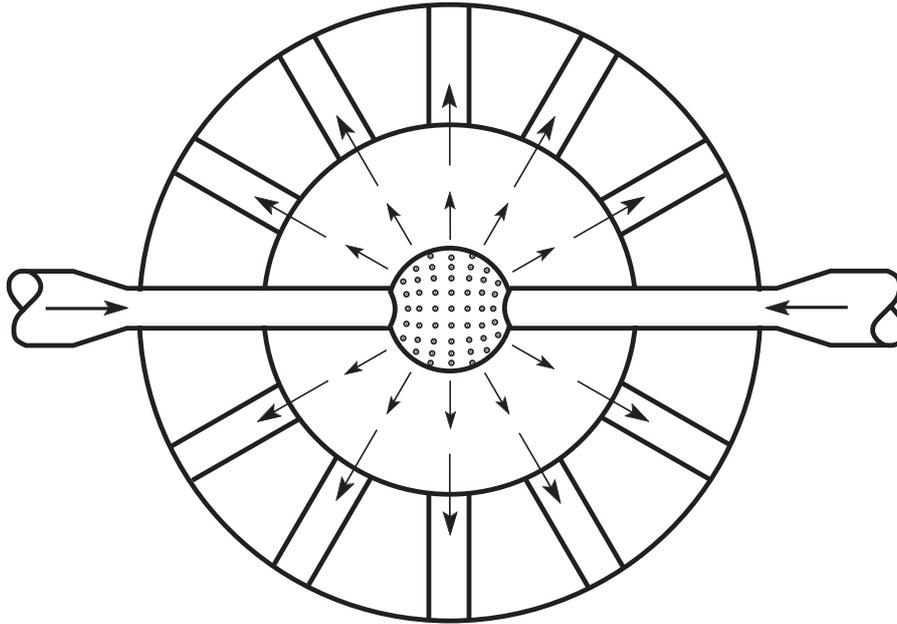


Bild 5.8: Experimentelle Realisierung eines homogenen Kugelreaktors nach Longwell und Weiss (schematisch)

kugel eingeblasen und verlässt den Reaktor durch 60 Auslaßbohrungen. Durch die hohe Eintrittsgeschwindigkeit ergibt sich eine sehr gute Durchmischung. Es wurden globale Reaktionsgeschwindigkeiten von H_2 und von verschiedenen Kohlenwasserstoffen gemessen. Das Grundkonzept des gut durchmischten Reaktors findet auch in neueren, sogenannten Lagrangeschen Modellen zur Beschreibung reagierender turbulenter Strömungen Anwendung. Dabei wird jedes Strömungselement auf seinem Weg verfolgt und wie ein gut durchmischter Reaktor aufgefasst, der mit den anderen Reaktoren, das heißt den anderen Strömungselementen, in Austausch steht. Vereinfachend werden die Temperatur und die Konzentrationen dieser Strömungselemente durch einen Mittelwert ersetzt, der dem örtlich vorhandenen turbulenten Mittelwert entspricht. Derartige Langrangesche Modelle können im Prinzip detaillierte chemische Reaktionen berücksichtigen, während sie den turbulenten Austausch durch stark vereinfachte Modelle, zum Beispiel eine charakteristische Mischungszeit, zu berücksichtigen versuchen. Dies bietet dann Vorteile, wenn die chemische Kinetik und nicht die turbulente Mischung der bestimmende Mechanismus der Verbrennung ist, was jedoch nur bei sehr wenigen technisch wichtigen Verbrennungsprozessen der Fall ist.

5.2.1 Herleitung der Reaktorgleichungen

Der Brennraum des Reaktors habe das Volumen V und enthalte die Gasmasse m . Er soll mit dem Massenstrom \dot{m} durchströmt werden. In Bild 5.9 ist schematisch ein Segment aus dem Reaktor von Longwell und Weiss gezeichnet. Für die folgenden Überlegungen soll der Einfluss der Masse und der Wärmekapazität der Gaszuführung und der Wände unberücksichtigt bleiben. In den Brennraum strömt der Massenstrom \dot{m} mit der Temperatur T_u (Index u = unverbrannt) ein, dessen Zusammensetzung

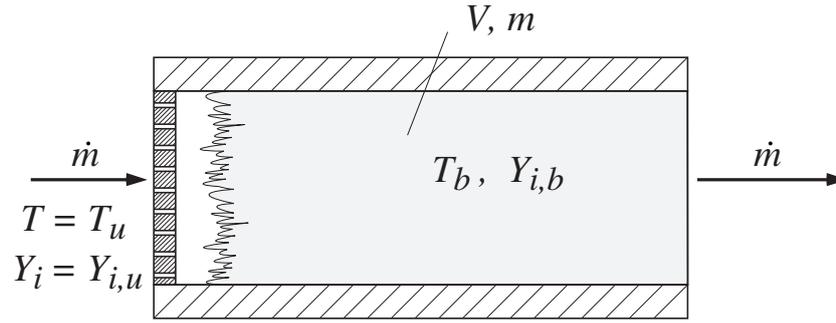


Bild 5.9: Schematische Darstellung eines kontinuierlich arbeitenden Strömungsreaktors

durch die Massenbrüche $Y_{i,u}$ gegeben ist. Dort nimmt es die Temperatur T und die Massenbrüche $Y_{i,b}$ an, mit denen es als verbranntes Gemisch auch austritt (Index b = verbrannt). Die zeitliche Änderung der Masse der Komponente i ergibt sich aus der Differenz zwischen eintretendem und austretendem Massenstrom der Komponente i und aus der Änderung durch die chemische Reaktion

$$\frac{dm_i}{dt} = (\dot{m}_u - \dot{m}_b)_i + \left(\frac{dm_i}{dt} \right)_{\text{chem}}. \quad (5.31)$$

Die ein- und austretenden Massenströme sind proportional zu den jeweiligen Massenbrüchen

$$(\dot{m}_u - \dot{m}_b)_i = \dot{m} (Y_{i,u} - Y_{i,b}) = \dot{m} (Y_{i,u} - Y_i). \quad (5.32)$$

Die Änderung der Masse der Komponente i durch chemische Reaktionen kann als Produkt des Volumens V mit der chemischen Produktionsdichte als

$$\left(\frac{dm_i}{dt} \right)_{\text{chem}} = V \dot{m}_i \quad (5.33)$$

geschrieben werden. Führt man weiterhin für $m_i = Y_i m$ ein, wobei vorausgesetzt wird, dass sich die Masse m zeitlich nicht ändert, so lautet (5.31)

$$m \frac{dY_i}{dt} = \dot{m} (Y_{i,u} - Y_i) + V \dot{m}_i. \quad (5.34)$$

Der Reaktor soll als adiabatisch angenommen werden. Aufgrund des ersten Hauptsatzes für den stationären Fließprozess ist daher bei Vernachlässigung der Änderungen von kinetischer und potenzieller Energie die Enthalpie konstant. Aus

$$dh = \sum_{i=1}^n h_i dY_i + \sum_{i=1}^n Y_i dh_i = 0 \quad (5.35)$$

ergibt sich mit der mittleren spezifischen Wärmekapazität nach (2.93)

$$\sum_{i=1}^n Y_i dh_i = c_p dT \quad (5.36)$$

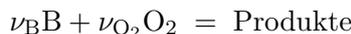
und mit (5.34) die Temperaturgleichung

$$m c_p \frac{dT}{dt} = \dot{m} c_p (T_u - T) - V \sum_{i=1}^n h_i \dot{m}_i. \quad (5.37)$$

Die letzte Summe lässt sich nach (4.33) umformen

$$-\sum_{i=1}^n h_i \dot{m}_i = -\sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^n h_i M_i \nu_{ik} w_k = \sum_{k=1}^r (-\Delta h_{k,m}) w_k. \quad (5.38)$$

Im Folgenden soll wieder vereinfachend angenommen werden, dass eine einzige Brutreaktion zwischen Brennstoff B und Sauerstoff O₂



abläuft. Es soll vereinfachend ein nur sehr mageres oder ein sehr fettes Gemisch betrachtet werden. Dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch diejenige Komponente bestimmt, die unterstöchiometrisch vorliegt, da diese vollständig verbraucht wird. Dies ist für den Fall des mageren Gemisches der Brennstoff, für den des fetten Gemisches Sauerstoff. Der Massenbruch dieser im Mangel vorliegenden Komponente wird mit Y bezeichnet. Es soll angenommen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf diese Komponente von erster Ordnung ist

$$\dot{m}_i = \nu_i M_i w = -B \rho Y \exp\left(-\frac{E}{\mathcal{R}T}\right), \quad i = (B, O_2), \quad (5.39)$$

wobei $i = B$ und $\nu_B = -1$ im Falle des mageren Gemisches bzw. $i = O_2$ und $\nu_{O_2} = -1$ im Falle des fetten Gemisches festgelegt wird, der Index aber im folgenden aber einfach weggelassen werden soll. Aus dem Verhältnis der Gasmasse im Reaktor mit dem ein- und austretenden Massenstrom lässt sich als eine charakteristische Zeit des Reaktors die Verweilzeit t_v bilden,

$$t_v = \frac{m}{\dot{m}}. \quad (5.40)$$

Dividiert man (5.34) und (5.37) durch m und berücksichtigt $\rho = m/V$, so folgen die stationären Reaktorgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} &= \frac{Y_u - Y}{t_v} - B Y \exp\left(-\frac{E}{\mathcal{R}T}\right) \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{T_u - T}{t_v} + \frac{(-\Delta h_m)}{c_p M} B Y \exp\left(-\frac{E}{\mathcal{R}T}\right). \end{aligned} \quad (5.41)$$

Hierin ist M die Molmasse der im Mangel vorhandenen Komponente. Im Folgenden soll vereinfachend angenommen werden, dass die freiwerdende Reaktionswärme $(-\Delta h_m)$ und die Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p konstant sind. Es ist zweckmäßig, dimensionslose Größen einzuführen und die Unbekannten Y und T auf die Eintrittswerte zu beziehen. Die Zeit wird auf die Verweilzeit bezogen.

$$\begin{aligned} Y^* &= \frac{Y}{Y_u}, \quad T^* = \frac{T}{T_u}, \quad t^* = \frac{t}{t_v}, \\ \text{Da} &= \frac{t_v}{1/B} = \frac{t_v}{t_r}, \quad E^* = \frac{E}{\mathcal{R}T_u}, \quad Q^* = \frac{(-\Delta h_m) Y_u}{c_p M T_u}. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Die Damköhler-Zahl Da stellt das Verhältnis aus der Verweilzeit zur charakteristischen Reaktionszeit $t_r = 1/B$ dar. Sie ist ein bestimmender dimensionsloser Parameter des Problems. Daneben wurde die dimensionslose Aktivierungsenergie E^* und

die dimensionslose Verbrennungswärme Q^* eingeführt. Im Folgenden sollen dimensionslose Gleichungen wieder dadurch gekennzeichnet werden, dass die Gleichungsnummer mit einem * versehen ist, während die Variablen wieder ohne * geschrieben werden. Die Reaktorgleichungen (5.41) lauten dann in dimensionsloser Form

$$\begin{aligned}\frac{dY}{dt} &= 1 - Y - Da Y \exp\left(-\frac{E}{T}\right), \\ \frac{dT}{dt} &= 1 - T + Q Da Y \exp\left(-\frac{E}{T}\right).\end{aligned}\quad (5.43^*)$$

5.2.2 Stationäre Lösungen der Reaktorgleichungen

Im stationären Zustand (Index s) verschwinden die Zeitableitungen in (5.43*), und es ergibt sich

$$\begin{aligned}0 &= 1 - Y_s - Da Y_s \exp\left(-\frac{E}{T_s}\right), \\ 0 &= 1 - T_s + Q Da Y_s \exp\left(-\frac{E}{T_s}\right).\end{aligned}\quad (5.44^*)$$

Durch Multiplikation von (5.44*)₁ mit Q und Subtraktion der beiden Gleichungen erhält man eine lineare Kopplungsbeziehung zwischen der Temperatur und der Konzentration

$$0 = 1 - T_s + Q(1 - Y_s), \quad (5.45^*)$$

die es erlaubt, Y_s in (5.44*)₂ zu eliminieren

$$0 = 1 - T_s + Da(1 - T_s + Q) \exp\left(-\frac{E}{T_s}\right). \quad (5.46^*)$$

Gleichung (5.45*) legt auch den Bereich fest, innerhalb dessen T_s variieren kann. Bei vollständigem Umsatz verschwindet Y_s , so dass sich als maximale Temperatur

$$Y_s = 0: \quad T_{s,max} = T_b = 1 + Q$$

ergibt. Findet dagegen keinerlei Reaktion statt, so bleibt $Y_s = 1$ und man erhält als minimale Temperatur

$$Y_s = 1: \quad T_{s,min} = T_u = 1.$$

Trägt man T_s über der Damköhler-Zahl Da mit der Aktivierungsenergie E als Parameter auf, so ergeben sich die in Bild 5.10 dargestellten Kurven.

Dabei wurde die dimensionslose Verbrennungswärme zu $Q = 4$ gewählt. Unabhängig von der Aktivierungsenergie laufen alle Kurven für sehr große Damköhler-Zahlen auf den Wert $T_{s,max}$, für sehr kleine Damköhler-Zahlen auf den Wert $T_{s,min}$. Für $E = 2$ ist der Verlauf monoton, während sich für $E = 10$ ein s-förmiger Verlauf und dabei in einem bestimmten Damköhler-Zahlen-Bereich $Da_Q \leq Da \leq Da_I$ drei stationäre Lösungen ergeben. Dieser Verlauf soll zunächst diskutiert werden.

Auf der Kurve für $E = 10$ entspricht der obere Kurvenast, also der Verlauf zwischen den Punkten Q und B, der „gezündeten“ Lösung, das heißt innerhalb des Reaktors findet ein beträchtlicher chemischer Umsatz statt. Dabei ist die Temperatur umso größer, je größer die Damköhler-Zahl ist. Dieser Bereich wird nach unten durch den Löschpunkt Q begrenzt: vermindert man, von rechts kommend, zum Beispiel durch

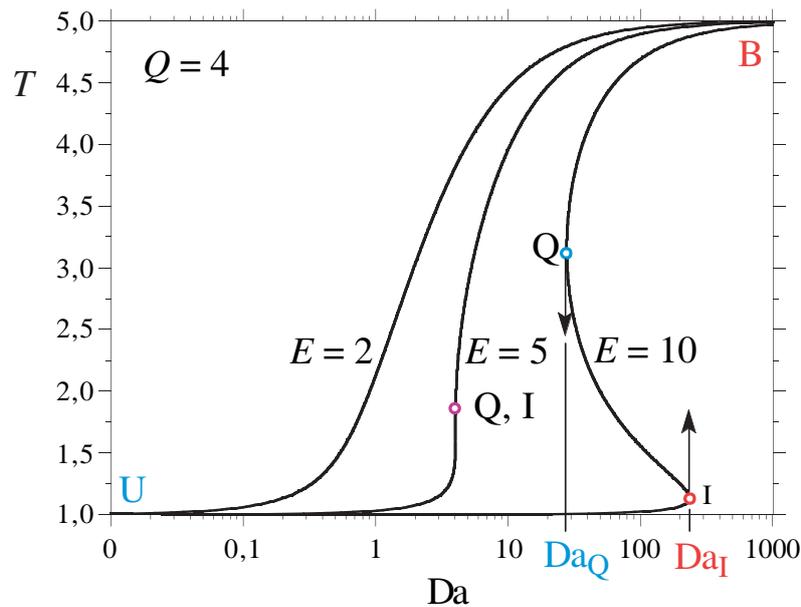


Bild 5.10: Lösung der stationären Reaktorgleichungen für eine dimensionslose Verbrennungswärme Q und verschiedenen Aktivierungsenergien E

Erhöhung des Massenstroms \dot{m} die Damköhler-Zahl über Da_Q hinaus, so fällt die Temperatur, da der obere Kurvenast nicht mehr existiert, auf den unteren Ast. Dies bedeutet, dass die chemische Reaktion verlöscht ist, die Temperatur im Reaktor ist nahe der Eintrittstemperatur. Der untere Kurvenast zwischen den Punkten U und I stellt die „verlöschte“ Lösung dar. Erhöht man nun wiederum die Damköhler-Zahl, zum Beispiel durch Verminderung des Massenstroms, so erhöht sich die Temperatur auf dem unteren Kurvenast nur wenig, bis bei $Da = Da_I$ Selbstzündung eintritt. Oberhalb von Da_I existiert nur die „gezündete“ Lösung, d.h. vom Punkt I steigt die Temperatur innerhalb kurzer Zeit auf den oberen Ast. Bei dieser Selbstzündung liefert die durch die langsam ablaufende Reaktion freiwerdende Wärme die Zündenergie. Dies entspricht physikalisch der in Abschnitt 5.1.2 behandelten thermischen Explosion bei Berücksichtigung von Wärmeverlusten und dem dort diskutierten Fall c).

Befindet man sich im Bereich der Damköhler-Zahlen $Da_Q \leq Da \leq Da_I$, so kann ein Übergang vom unteren Kurvenast zum oberen auch durch Fremdzündung, z.B. bei der Wärmezufuhr durch einen Zündfunken erreicht werden. Der Kurvenast zwischen Q und I stellt eine instabile Lösung dar. Schon bei einer kleinen Störung würde ein stationärer Zustand auf diesem Kurvenast in einen stabilen Zustand auf dem unteren oder oberen Kurvenast übergehen. Dies wird in Abschnitt 5.2.4 nachgewiesen werden.

Die Kurve für den Fall $E = 5$ stellt denjenigen Sonderfall dar, bei dem der Zündpunkt und der Löschpunkt zusammenfallen, wie im Folgenden Abschnitt gezeigt wird. Die Kurve hat im Punkt Q, I eine senkrechte Tangente. Für $E = 2$ existiert weder ein Zünd- noch ein Löschpunkt, sondern nur eine eindeutige Lösung für alle Damköhler-Zahlen. In diesem Fall ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig. Er tritt mitunter in chemischen Reaktoren auf, ist jedoch

für Verbrennungsprobleme von untergeordneter Bedeutung.

5.2.3 Zünd- und Löschbedingungen

Der Zündpunkt I und der Löschpunkt Q sind durch die Bedingung

$$\frac{dDa}{dT_s} = 0 \quad (5.47^*)$$

gekennzeichnet. Mit (5.46*) lässt sich die Damköhler-Zahl als Funktion der Temperatur ausdrücken. Führt man die Funktion

$$N(T) = (1 - T + Q) \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \quad (5.48^*)$$

ein, so ist

$$Da = \frac{T_s - 1}{N_s}, \quad (5.49^*)$$

und die Steigung mit $N_s = N(T_s)$

$$\frac{dDa}{dT_s} = \frac{N_s - (T_s - 1)dN_s/dT_s}{N_s^2}. \quad (5.50^*)$$

Hieraus ergibt sich die Zünd- und Löschbedingung

$$[N_s - (T_s - 1)\frac{dN_s}{dT_s}]_{Q,I} = 0. \quad (5.51^*)$$

Dies führt mit

$$\frac{dN_s}{dT_s} = \left(-\frac{1}{1 - T_s + Q} + \frac{E}{T_s^2}\right) N_s \quad (5.52^*)$$

schließlich auf

$$\frac{1}{T_{s,Q,I} - 1} + \frac{1}{1 - T_{s,Q,I} + Q} = \frac{E}{T_{s,Q,I}^2}. \quad (5.53^*)$$

Dies ist eine quadratische Gleichung für T_s , deren Lösung

$$T_{s,Q,I} = \frac{E(2 + Q) \pm EQ\sqrt{1 - 4(1 + Q)/EQ}}{2(E + Q)} \quad (5.54^*)$$

die Löschtemperatur $T_{s,Q}$ (Pluszeichen) und die Zündtemperatur $T_{s,I}$ (Minuszeichen) ergibt. Weiterhin sieht man aus (5.54*), dass der Zünd- und Löschpunkt zusammenfallen, wenn der Ausdruck unter der Wurzel verschwindet. Dies ergibt die Bedingung

$$E = 4(1 + Q)/Q \quad (5.55^*)$$

Für den gewählten Parameter $Q = 4$ erhält man hieraus den Wert $E = 5$. Die Kurve für $E = 5$ ist in Bild 5.10 eingezeichnet. Für kleinere Aktivierungsenergien ergeben sich keine Zünd- und Löserscheinungen, der Ausdruck unter der Wurzel in (5.54*) ist in diesem Fall negativ.

Ein Kurvenverlauf mit drei Kurvenästen, der Zünd- und Löschpunkte aufweist, existiert somit nur für große Aktivierungsenergien

$$E > 4(1 + Q)/Q. \quad (5.56^*)$$

Beispiel 5.10

Formen Sie (5.55*) in eine dimensionsbehaftete Beziehung um, und berechnen Sie für den Fall $E/\mathcal{R} = 20000$ K und $T_u = 1000$ K die maximale Temperatur in einem Reaktor, bei der keine Zünd- und Löscherscheinungen auftreten, der Verlauf von T_s also monoton mit der Damköhler-Zahl ansteigt.

Lösung

Aus (5.55*) ergibt sich mit (5.42), wenn man mit (2.106) für $Q = (T_b - T_u)/T_u$

$$\frac{E}{\mathcal{R}T_u} = 4 \frac{T_b}{T_b - T_u}$$

einsetzt. Mit $E/(\mathcal{R}T_u) = 20$ gemäß Aufgabenstellung bedeutet dies, dass $T_b = 1,25 T_u$ also $T_b = 1250$ K ist und damit zu dieser moderaten Temperaturerhöhung führt. Solche Bedingungen werden bei besonderen Verbrennungskonzepten eingesetzt. Die hohe Eintrittstemperatur kann durch Abgasrezirkulation erzielt werden. Die verdünnte Brennstoffkonzentration führt dann zu dieser moderaten Temperaturerhöhung und gleichzeitig werden Zünd- und Löschvorgänge vermieden. Das Konzept wird als „MILD-Combustion“ bezeichnet. Die geringen Spitzentemperaturen führen zu den gewünschten sehr niedrigen NO_x -Raten.

Die Zünd- und Löschttemperaturen sollen nun für den Grenzfall sehr großer Aktivierungsenergien berechnet werden. Dazu dividiert man (5.54*) im Zähler und Nenner durch E und entwickelt den Wurzelausdruck sowie den Nenner in einer Reihe für große Aktivierungsenergien

$$\sqrt{1 - 4(1 + Q)/EQ} \approx 1 - 2(1 + Q)/EQ,$$

$$(1 + Q/E)^{-1} \approx 1 - Q/E.$$

Setzt man dies ein und bricht wiederum nach dem ersten Glied ab, so erhält man für die Zündtemperatur $T_{s,I}$ in erster Näherung

$$T_{s,I} = 1 + 1/E. \quad (5.57^*)$$

In dimensionsbehafteter Schreibweise bedeutet dies

$$T_{s,I} = T_u \left(1 + \frac{\mathcal{R}T_u}{E}\right). \quad (5.58)$$

Somit ist die Zündtemperatur um den sehr kleinen Betrag $\mathcal{R}T_u/E$ größer als eins. Setzt man zum Beispiel die Zahlenwerte aus vorstehendem Beispiel ein, so führt eine Temperaturerhöhung um 5 % bereits zur Selbstzündung. Für die Löschttemperatur $T_{s,Q}$ ergibt sich

$$T_{s,Q} = 1 + Q - \frac{(1 + Q)^2}{E} \quad (5.59^*)$$

oder in dimensionsbehafteter Schreibweise

$$T_{s,Q} = T_b \left(1 - \frac{\mathcal{R}T_b}{E}\right). \quad (5.60)$$

Die Löschttemperatur ist also auch nur um einen kleinen Betrag niedriger als die Maximaltemperatur T_b . Für $E/\mathcal{R} = 20000$ K und $T_b = 2000$ K würde bereits eine Temperaturabsenkung um 200 K zum Verlöschen führen. Zwischen den Ergebnissen (5.58) und (5.60) ist eine gewisse Symmetrie erkennbar.

5.2.4 Stabilität der stationären Lösung

Im folgenden soll die Stabilität der drei Kurvenäste in Bild 5.10 für $E = 10$ untersucht werden. Dabei sollen die Grundgleichungen mit Hilfe der linearen Stabilitätstheorie analysiert werden.

Wie im stationären Fall ergibt sich bei der Multiplikation von (5.43*)₁ mit Q und Addition zu (5.43*)₂ die Gleichung

$$\frac{d}{dt}(T + QY) = (1 + Q) - (T + QY). \quad (5.61^*)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ soll der Reaktor sich in einem stationären Zustand befinden. Dies bedeutet, dass die Anfangsbedingung durch (5.45*) gegeben ist und hat zur Folge, dass die triviale Lösung von (5.61*)

$$T + QY = 1 + Q \quad (5.62^*)$$

als Kopplungsbeziehung auch im instationären Fall gilt. Damit wird der Reaktor beschrieben durch die Differentialgleichung

$$\frac{dT}{dt} = 1 - T + \text{Da} (1 - T + Q) \exp\left(-\frac{E}{T}\right) = 1 - T + \text{Da} N(T). \quad (5.63^*)$$

Es soll der stationären Lösung T_s bei $t = 0$ eine kleine Störung $T' \ll T_s$ überlagert werden und der zeitliche Verlauf dieser Störung untersucht werden. Klingt die Störung mit der Zeit ab, so ist die Lösung stabil, wächst sie jedoch an, so ist die Lösung instabil. Der Ansatz

$$T = T_s + T'(t) \quad (5.64^*)$$

wird auch in (5.63*) eingeführt und für kleine T' linearisiert. In gleicher Weise wie T wird auch der Ausdruck $N(T)$ entwickelt. Es ergibt sich

$$\frac{dT'}{dt} = 1 - T_s - T' + \text{Da} \left(N_s + T' \frac{dN_s}{dT_s} \right), \quad (5.65^*)$$

und daraus mit der Gleichung für die stationäre Lösung (5.46*) die lineare Differentialgleichung

$$\frac{dT'}{dt} = T' \left(-1 + \text{Da} \frac{dN_s}{dT_s} \right). \quad (5.66^*)$$

Der Ausdruck in der Klammer auf der rechten Seite von (5.66*) soll als λ bezeichnet werden. Er kann mit (5.19) bis (5.22) umgeformt werden zu

$$\lambda = \left(-1 + \text{Da} \frac{dN_s}{dT_s} \right) = -N_s(T_s) \frac{d\text{Da}}{dT_s}. \quad (5.67^*)$$

Die Lösung der linearisierten Gleichung (5.66*) ist

$$T' = T'_0 \exp(\lambda t). \quad (5.68^*)$$

Dabei ist T'_0 eine vorgegebene kleine Anfangsstörung. Aus der Lösung folgt, dass eine Anfangsstörung abklingt, wenn λ kleiner als Null ist (stabile Lösung) und ansteigt, wenn λ größer als Null ist (instabile Lösung). Da N_s immer positiv ist, ist aus (5.67*) ersichtlich, dass für $d\text{Da}/dT_s < 0$ λ in (5.67*) größer Null ist. Daraus folgt, dass der Kurvenast zwischen den Punkten Q und I instabil ist. Andererseits ist der obere und der untere Kurvenast wegen $d\text{Da}/dT_s > 0$ stabil.

6 Bilanzgleichungen chemisch reagierender Strömungen

Grundlage für die Berechnung von Verbrennungsprozessen, die in der Gasphase verlaufen, insbesondere von laminaren und turbulenten Flammen, sind die Bilanzgleichungen der Kontinuumsmechanik. Dabei kommt naturgemäß den Bilanzgleichungen für spezielle skalare Größen, das heißt die Temperatur und die Konzentrationen, besondere Bedeutung zu. Darüber hinaus ist aber auch die Impulsbilanz, aus der die örtlichen Strömungsgeschwindigkeiten berechnet werden können, wichtig zur Beschreibung der Interaktion zwischen der Verbrennung und dem Strömungsfeld. Wir werden in den Kapiteln 7 und 8 sehen, dass die Verbrennung in technisch wichtigen Systemen oft in dünnen Schichten, den laminaren Flammenschichten, stattfindet und werden untersuchen, wie das umgebende Strömungsfeld diese Flammenschicht beeinflusst. Im offenen Strömungsfeld bewirkt die Flamme nur geringe Druckänderungen. Die hohe Temperaturänderung in den Flammenschichten bewirkt aber eine starke Expansion des Gases, die auf das Strömungsfeld zurückwirkt. Zur vollständigen Beschreibung dieser Wechselwirkung muss man daher von allen Bilanzgleichungen, und zwar denen für die Masse, den Impuls, die Energie und die chemischen Komponenten ausgehen. Diese sollen in diesem Kapitel abgeleitet werden.

Die dreidimensionalen differentiellen Bilanzgleichungen sollen hier für rechtwinklige, kartesische Koordinaten in Tensor-Notation angegeben werden. Mit x_α , $\alpha = 1, 2, 3$ sollen die rechtwinkligen, kartesischen Koordinaten des Vektors \vec{r} bezeichnet werden, mit v_α mit $\alpha = 1, 2, 3$ die rechtwinkligen, kartesischen Komponenten des dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektors \vec{v} . So lässt sich zum Beispiel das Skalarprodukt oder innere Produkt zweier Vektoren in Komponentenschreibweise schreiben:

$$\vec{v} \cdot \vec{w} = \sum_{\alpha=1}^3 v_\alpha w_\alpha. \quad (6.1)$$

Nach der Einsteinschen Summenkonvention wird vereinbart, die Schreibweise zu vereinfachen, indem in der Tensor-Notation das Summenzeichen fortgelassen wird. Demnach wird über doppelt auftretende Indizes stets summiert:

$$\vec{v} \cdot \vec{w} \stackrel{!}{=} v_\alpha w_\alpha. \quad (6.2)$$

Anders als das Skalarprodukt stellt das Produkt

$$\vec{v} \vec{w} = v_\alpha w_\beta, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (6.3)$$

einen Tensor und zwar einen Tensor zweiter Stufe dar, symbolisch dargestellt zum Beispiel durch die Schreibweise \vec{T} . Diese Produktbildung wird dyadisches Produkt genannt.

Beispiel 6.11

Zwischen dem Skalarprodukt und dem dyadischen Produkt ist das Vektorprodukt oder Kreuzprodukt angesiedelt. Bei diesem Produkt führt die Multiplikation zweier Vektoren wieder auf einen Vektor. In Vektorschreibweise lautet das Kreuzprodukt

$$\vec{u} \times \vec{v} = \vec{w}.$$

Der neue Vektor \vec{w} steht senkrecht auf den Vektoren \vec{u} und \vec{v} und hat eine Länge, die der Fläche des von diesen Vektoren aufgespannten Parallelogramms entspricht, seine Richtung ist durch die Rechtsschraubenregel festgelegt. In Indexschreibweise kann das Kreuzprodukt mit Hilfe des Levi-Civitaschen Tensors $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$, $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$ dargestellt werden. In rechtwinkligen, kartesischen Koordinaten lautet es dann

$$w_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} u_\beta v_\gamma, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad *$$

Dazu definiert man den Levi-Civitaschen Tensor:

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 1 & \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3 \text{ zyklische Permutation} \\ -1 & \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3 \text{ antizyklische Permutation} \\ 0 & \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3 \text{ sonst} \end{cases} \quad **$$

Mit Hilfe von (*) und (**) sind die rechtwinkligen, kartesischen Komponenten des Vektors \vec{w} zu bestimmen.

Lösung

Die Schreibweise $w_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} u_\beta v_\gamma$, $\alpha = 1, 2, 3$ beinhaltet die Summenkonvention:

$$w_\alpha = \sum_{\beta=1}^3 \sum_{\gamma=1}^3 \epsilon_{\alpha\beta\gamma} u_\beta v_\gamma, \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

Führt man die Summe aus, ergibt sich:

$$\begin{aligned} w_\alpha = & \epsilon_{\alpha 11} u_1 v_1 + \epsilon_{\alpha 12} u_1 v_2 + \epsilon_{\alpha 13} u_1 v_3 + \\ & \epsilon_{\alpha 21} u_2 v_1 + \epsilon_{\alpha 22} u_2 v_2 + \epsilon_{\alpha 23} u_2 v_3 + \\ & \epsilon_{\alpha 31} u_3 v_1 + \epsilon_{\alpha 32} u_3 v_2 + \epsilon_{\alpha 33} u_3 v_3, \quad \alpha = 1, 2, 3. \end{aligned}$$

Mit der Definition des Levi-Civitaschen Tensors bleiben von den neun Summanden für jedes α nur jeweils zwei übrig. Zum Beispiel für die erste Komponente $\alpha = 1$:

$$w_1 = \epsilon_{123} u_2 v_3 + \epsilon_{132} u_3 v_2 = +u_2 v_3 - u_3 v_2.$$

Entsprechend lautet der Vektor \vec{w} in Komponentendarstellung:

$$\vec{w} = \begin{pmatrix} u_2 v_3 - u_3 v_2 \\ u_3 v_1 - u_1 v_3 \\ u_1 v_2 - u_2 v_1 \end{pmatrix}.$$

Der Vorteil der Tensor-Notation des Kreuzproduktes kommt dann zum Tragen, wenn mehrfache Kreuzprodukte auszuführen sind und Rechenregeln für Produkte von mehreren Levi-Civitaschen Tensoren ausgenutzt werden. Mit dem Kronecker-Symbol $\delta_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$, definiert durch

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

ergibt sich zum Beispiel:

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} = \delta_{\alpha\lambda} \delta_{\beta\mu} - \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\lambda}, \quad \alpha, \beta, \lambda, \mu = 1, 2, 3.$$

Einen besonderen Vektor, der gleichzeitig auch Differentialoperator ist, stellt der Gradientenvektor oder kurz Gradient grad dar. Zur Festlegung der Tensorordnung einer Verknüpfungsoperation mit dem Gradienten wird dieser wie ein Vektor behandelt. Der Gradient eines Skalars a entspricht der Multiplikation eines Vektors mit einer Zahl, ergibt also einen Vektor, und der Gradient eines Vektors \vec{a} stellt wieder ein dyadisches Produkt dar wie in (6.3) und erzeugt deshalb einen Tensor zweiter Stufe

$$\begin{aligned}\text{grad } a &= \frac{\partial a}{\partial x_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3 \\ \text{grad } \vec{a} &= \frac{\partial a_\alpha}{\partial x_\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3.\end{aligned}\tag{6.4}$$

Demgegenüber ist die Divergenz eines Vektors definiert als das innere Produkt zwischen dem Gradienten und einem Vektor, führt also wie in (6.2) auf einen Skalar. Die Divergenz eines Tensors zweiter Stufe führt zu einem Vektor (Tensor 1. Stufe), da über den doppelt auftretenden Index summiert wird

$$\begin{aligned}\text{div } \vec{v} &= \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha} \\ \text{div } \vec{T} &= \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha}, \quad \beta = 1, 2, 3.\end{aligned}\tag{6.5}$$

Neben der lokalen zeitlichen Ableitung $\partial/\partial t$ und der instantanen räumlichen Ableitung $\partial/\partial x_\alpha$, $\alpha = 1, 2, 3$ einer Bilanzgröße \mathcal{A} soll die substantielle Ableitung D/Dt mit

$$\frac{D\mathcal{A}}{Dt} = \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_\alpha},\tag{6.6}$$

eingeführt werden, wobei für die Bilanzgröße \mathcal{A} Skalare, Vektoren oder bei Bedarf auch höhere Tensoren zugelassen sind. In (6.6) stellt der erste Term auf der rechten Seite die lokale Änderung von \mathcal{A} und der zweite Term die konvektive Änderung von \mathcal{A} dar, hervorgerufen durch die Konvektion von \mathcal{A} mit der Geschwindigkeit v_α , $\alpha = 1, 2, 3$ im Strömungsfeld. Die substantielle Ableitung D/Dt beschreibt demnach die Änderung der Größe \mathcal{A} , wie sie in einem mit der Strömung mitschwimmenden Bilanzelement eintritt (Lagrangesche Betrachtungsweise).

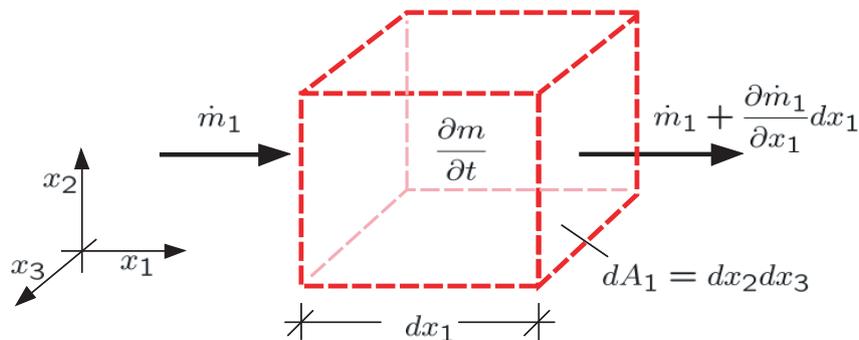


Bild 6.1: Zur Ableitung der Massenbilanz an einem differentiellen Volumenelement

6.1 Bilanz der Masse

In Bild 6.1 ist ein durchströmtes differentielles Volumenelement $dV = dx_1 dx_2 dx_3$ dargestellt (Eulersche Betrachtungsweise). Die momentane Masse dm im Element ist gegeben durch $dm = \rho dV = \rho dx_1 dx_2 dx_3$. Die Massenbilanz nach (2.23) besagt, dass die zeitliche Änderung der Masse in diesem Volumenelement gleich der Differenz aus ein- und ausströmenden Massenströmen sein muss. Der in x_1 -Richtung durch die Fläche $dA_1 = dx_2 dx_3$ einströmende Massenstrom sei \dot{m}_1 , der austretende Massenstrom $\dot{m}_1 + \partial \dot{m}_1 / \partial x_1 dx_1$ mit $\dot{m}_1 = \rho v_1 dA_1 = \rho v_1 dx_2 dx_3$. Das Produkt ρv_1 stellt also den Massenfluss durch die Einheitsfläche senkrecht zur x_1 -Koordinate dar, kurz Massenflussdichte. Die Differenz zwischen ein- und austretendem Massenstrom in x_1 -Richtung ist

$$\dot{m}_1 - (\dot{m}_1 + \frac{\partial(\rho v_1)}{\partial x_1} dx_1 dA_1) = -\frac{\partial(\rho v_1)}{\partial x_1} dx_1 dx_2 dx_3. \quad (6.7)$$

Die Massenbilanz am Volumenelement lautet daher, wenn man die Differenz der ein- und austretenden Massenströme in alle drei Koordinatenrichtungen berücksichtigt und durch $dx_1 dx_2 dx_3$ dividiert

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left(\frac{\partial(\rho v_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial(\rho v_2)}{\partial x_2} + \frac{\partial(\rho v_3)}{\partial x_3}\right). \quad (6.8)$$

Mit der Summenkonvention lässt sich dies verkürzt schreiben

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial x_\alpha}. \quad (6.9)$$

Dies ist die Kontinuitätsgleichung der Strömungsmechanik.

Unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung lässt sich für die substantielle Ableitung (6.6) eine alternative Darstellung angeben. Multipliziert man beide Seiten von (6.6) mit der Dichte ρ und addiert die mit \mathcal{A} multiplizierte Kontinuitätsgleichung (6.9), so erhält man die Beziehung

$$\rho \frac{D\mathcal{A}}{Dt} = \frac{\partial(\rho\mathcal{A})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_\alpha \mathcal{A})}{\partial x_\alpha}. \quad (6.10)$$

Diese Darstellung der substantiellen Ableitung wird konservative Formulierung genannt. Die besondere Bedeutung dieser Formulierung liegt in der Tatsache, dass in der Physik unter entsprechenden Bedingungen für viele Größen Erhaltungssätze formuliert werden können. Für solche konservativen Größen sind dann die Differentiale in (6.10) wohl definiert, obwohl sprunghafte Änderungen von ρ und \mathcal{A} sowie v_α , $\alpha = 1, 2, 3$ entlang der Bahnlinien im Strömungsfeld zugelassen sind, also die Stetigkeitsbedingungen der Mathematik für die Differentiation in (6.6) verletzt sind. Ein Beispiel sind Verdichtungsstöße in reibungsfreier Strömung. Beim Durchtritt der Fluidteilchen durch einen Verdichtungsstoß ändern sich Dichte, Geschwindigkeit, Druck, Temperatur etc. sprunghaft. Es gelten aber Erhaltungssätze für die Masse, den Impuls und die Energie. Entsprechend ist die Kontinuitätsgleichung (6.9) automatisch in Erhaltungsform mit $\mathcal{A} \equiv 1$.

6.2 Bilanz des Impulses

Die zeitliche Änderung der Impulsdichte ρv_α , $\alpha = 1, 2, 3$ erfolgt auf Grund ein- und austretender Impulsflüsse und auf Grund äußerer Kräfte auf die Oberfläche

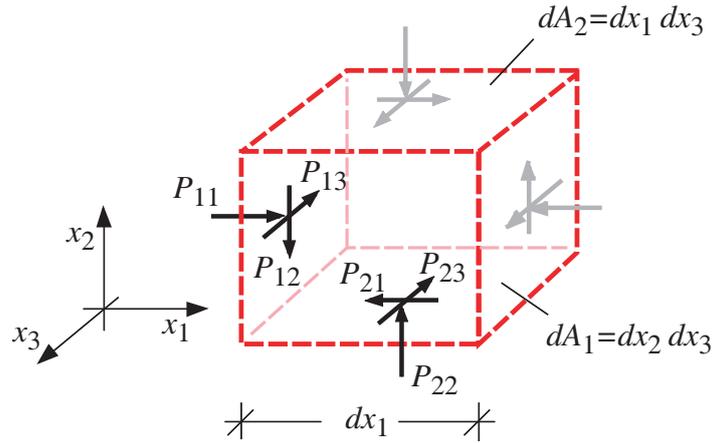


Bild 6.2: Zur Ableitung der Impulsflussdichte durch Oberflächenkräfte an einem differentiellen Volumenelement

des Volumenelementes sowie durch sogenannte Fernwirkungskräfte oder Volumenkräfte auf die eingeschlossene Masse. Die Impulsflussdichte setzt sich aus einem Anteil aufgrund der Konvektion $v_\alpha (\rho v_\beta)$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ und des Kraftdichtetensors $P_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ nach Bild 6.2 zusammen. Der konvektive Anteil an der Impulsdichte im Volumen kann in Analogie zur Massenbilanz unmittelbar hingeschrieben werden als

$$\frac{\partial(\rho v_\beta)}{\partial t} \text{ konv.} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho v_\alpha v_\beta).$$

Die Impulsflussdichte ins Volumenelement durch Oberflächenkräfte lautet

$$\frac{\partial(\rho v_\beta)}{\partial t} \text{ Oberfl.} = \frac{1}{dV} \left(P_{\alpha\beta} dA_\alpha - (P_{\alpha\beta} dA_\alpha + \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} dx_{(\alpha)} dA_{(\alpha)}) \right) = -\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha}, \beta = 1, 2, 3.$$

Dabei soll über die eingeklammerten Indizes nicht summiert werden. Für Verbrennungsprozesse ist als Massenkraft in erster Linie die Gewichtskraft hervorgerufen durch die Schwerkraft g_α , $\alpha = 1, 2, 3$ von Bedeutung. Nur diese soll hier betrachtet werden. Bezogen auf das Volumen ergibt sich für die Massenkraft ρg_α , $\alpha = 1, 2, 3$. Setzt man diese drei Anteile zur Impulsgleichung zusammen, so lautet diese

$$\frac{\partial(\rho v_\beta)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho v_\alpha v_\beta + P_{\alpha\beta}) + \rho g_\beta, \beta = 1, 2, 3. \quad (6.11)$$

Der Kraftdichtetensor wird mit dem Kronecker-Symbol $\delta_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$, welches durch $\delta_{\alpha\beta} = 1$ für $\alpha = \beta$ und $\delta_{\alpha\beta} = 0$ für $\alpha \neq \beta$ definiert ist, in den Drucktensor $p \delta_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ und den viskosen Spannungstensor $\tau_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ aufgespalten werden

$$P_{\alpha\beta} = p \delta_{\alpha\beta} - \tau_{\alpha\beta}, \alpha, \beta = 1, 2, 3. \quad (6.12)$$

Damit schreibt sich die Impulsgleichung

$$\frac{\partial(\rho v_\beta)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_\alpha v_\beta)}{\partial x_\alpha} = -\frac{\partial p}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \tau_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} + \rho g_\beta, \beta = 1, 2, 3. \quad (6.13)$$

Hierin ist die Rechenregel $\delta_{\alpha\beta} \partial p / \partial x_\alpha = \partial p / \partial x_\beta$, $\beta = 1, 2, 3$ verwendet worden.

6.3 Energiebilanz

Zur Herleitung der Bilanzgleichung für die Energie sollen zunächst die Anteile der mechanischen Energien betrachtet werden. Wir beschränken uns dabei auf konservative Kräfte denen deshalb ein Potenzial zugeordnet werden kann. Zusätzlich sollen diese Kräfte zeitunabhängig sein. Aus der Bilanz für die Gesamtenergie ergibt sich dann durch Subtraktion kinetischer und potenzieller Energien diejenige für die innere Energie.

6.3.1 Bilanz der kinetischen Energie

Die Bilanzgleichung der Dichte der kinetischen Energie $\rho v^2/2$ erhält man, indem man (6.11) mit dem Geschwindigkeitsvektor skalar multipliziert und die Kontinuitätsgleichung verwendet

$$\frac{\partial(\rho v^2/2)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(P_{\alpha\beta}v_\beta + \frac{1}{2}\rho v_\alpha v^2) + P_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \rho g_\beta v_\beta. \quad (6.14)$$

Dabei stellt der Term unter dem Divergenzzeichen die Bilanz der Flussdichte der mechanischen Energien durch das differentielle Bilanzvolumen dar. Der nächste Term beinhaltet den Beitrag äußerer Oberflächenkräfte an der Bilanz der kinetischen Energie. Stellvertretend für Volumenkräfte ist im letzten Term die am Element angreifende Gewichtskraft im Schwerfeld der Erde berücksichtigt, durch die ein Austausch zwischen kinetischer und potenzieller Energie stattfindet. Wir werden diesen Term mit umgekehrtem Vorzeichen in der Bilanz der potenziellen Energie vorfinden.

6.3.2 Bilanz der potenziellen Energie

Wir beschränken uns auf zeitunabhängige, konservative Volumenkräfte, die aus einem Potential ψ abgeleitet werden können. Dabei soll der Einfachheit halber wieder nur die Schwerkraft berücksichtigt werden,

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0, \quad g_\alpha = -\frac{\partial\psi}{\partial x_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (6.15)$$

Multipliziert man (6.9) mit ψ , so ergibt sich mit (6.15) die Bilanzgleichung für die potenzielle Energie pro Volumen $\rho\psi$

$$\frac{\partial\rho\psi}{\partial t} = -\frac{\partial\rho v_\alpha\psi}{\partial x_\alpha} - \rho v_\alpha g_\alpha. \quad (6.16)$$

Hierin ist $\rho v_\alpha\psi$, $\alpha = 1, 2, 3$ die Flussdichte der potenziellen Energie.

6.3.3 Bilanz der Gesamtenergie, der Inneren Energie und der Enthalpie

Nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie (vergleiche (2.59)) kann sich die Gesamtenergie in einem beliebigen durchströmten Volumen nur durch einen Energiefluss über die Berandung, nicht aber durch Energieproduktion innerhalb des Volumens verändern. Der Fluss über die Berandung enthält konvektiv mitgeführte innere Energie, mechanische Arbeiten und Wärmeleitung sowie den Fluss durch Fernwirkung,

indem Wärme durch Strahlung dem Volumenelement zugeführt wird. Die spezifische Gesamtenergie besteht aus der Summe aus innerer, kinetischer und potenzieller Energie

$$e = u + \frac{1}{2}v^2 + \psi. \quad (6.17)$$

Nach dem Vorgenannten ändert sich die Energiedichte ρe in einem raumfesten Volumenelement auf Grund der Flussdichte ϕ_α , $\alpha = 1, 2, 3$ über die Grenzen des Volumenelements und durch Fernwirkung

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = -\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial x_\alpha} + \dot{q}_S. \quad (6.18)$$

In dieser Gleichung schließt die Energieflussdichte ϕ_α , $\alpha = 1, 2, 3$ eine Flussdichte der Gesamtenergie $\rho v_\alpha e$, $\alpha = 1, 2, 3$ über die Systemgrenze ein, die sich zusammensetzt aus innerer Energie, kinetischer und potenzieller Energie. Ferner enthält sie die Flussdichte der am System geleisteten Arbeit pro Zeiteinheit $P_{\alpha\beta} v_\beta$, $\alpha = 1, 2, 3$ und die Flussdichte durch Wärmeleitung $j_{q\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$:

$$\phi_\alpha = \rho v_\alpha e + P_{\alpha\beta} v_\beta + j_{q\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (6.19)$$

Mit \dot{q}_S wird die Energiezufuhr aus der Umgebung pro Zeit und Volumeneinheit erfasst, die durch Strahlungsaustausch zustande kommt.

Wenn wir wiederum die Summe der Bilanzgleichungen für die kinetische und potenzielle Energie von (6.18) abziehen, so ergibt sich mit (6.17) die Bilanzgleichung der Energiedichte der inneren Energie

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho v_\alpha u + j_{q\alpha}) - P_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \dot{q}_S \quad (6.20)$$

oder in substantieller Form und mit Hilfe von (6.10) und (6.12)

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\frac{\partial j_{q\alpha}}{\partial x_\alpha} - p \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha} - \tau_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \dot{q}_S. \quad (6.21)$$

Dies ist die differentielle Form des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für geschlossene Systeme. Sie soll nun mit der Formulierung in Kapitel 2 Gleichung (2.75) verglichen werden. Aus der Kontinuitätsgleichung kann die substantielle Änderung der Dichte und des spezifischen Volumens $v = 1/\rho$ abgeleitet werden,

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha}, \quad \rho \frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha}. \quad (6.22)$$

Setzt man dies in den zweiten Term auf der rechten Seite in (6.21) ein, so ergibt sich (6.21) nach Division durch ρ

$$\underbrace{\frac{Du}{Dt}}_{du} = - \underbrace{p \frac{Dv}{Dt}}_{\delta w^V = -pdv} + \underbrace{v \tau_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}}_{\delta w^R} \underbrace{-v \frac{\partial j_{q\alpha}}{\partial x_\alpha} + v \dot{q}_S}_{\delta q}. \quad (6.23)$$

Vergleicht man diese Form¹⁰ mit der differentiellen Form von (2.75), so kann man die substantiellen Änderungen auf der linken Seite und auf der rechten als differentielle Änderung der spezifischen inneren Energie und als differentielle spezifische Volumenänderungsarbeit eines in der Strömung mitschwimmenden geschlossenen

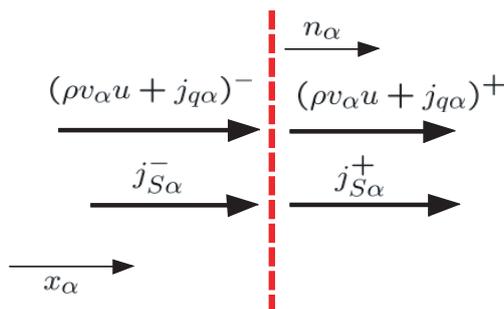


Bild 6.3: Bilanzgleichung an einer Begrenzungsfläche

Bilanzsystems identifizieren. Die anderen Terme auf der rechten Seite stellen die spezifische Arbeit der Reibungskräfte und die spezifische Wärmezufuhr über die Systemgrenzen des betrachteten Volumenelementes dar.

Mit Hilfe der Beziehung $h = u + pv$ lässt sich aus (6.21) weiterhin die Bilanzgleichung für die Enthalpie h herleiten

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \tau_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial j_{q\alpha}}{\partial x_\alpha} + \dot{q}_S, \quad (6.24)$$

die in ähnlicher Weise mit der differentiellen Form von (2.79) und (2.81) verglichen werden kann. Diese Form ist für stationäre Verbrennungsvorgänge in offenen Systemen von besonderem Interesse, da dort vielfach der Druck als konstant angesehen werden kann. Dann entfällt der erste Term auf der rechten Seite.

Schließlich soll die Bilanzgleichung für die innere Energie an einer Begrenzungsfläche betrachtet werden. Dazu wird ähnlich wie bei der Herleitung von (6.20), die Differenz der in die Fläche ein- und austretenden Flüsse betrachtet (siehe Bild 6.3). Dort entfällt wegen des mechanischen Gleichgewichts der Spannungsterm. Weiterhin wird angenommen, dass die Grenzfläche keine Energie speichern kann. Dann ergibt sich

$$-(\rho v_\alpha u + j_{q\alpha})^+ n_\alpha + (\rho v_\alpha u + j_{q\alpha})^- n_\alpha + j_{S\alpha} n_\alpha = 0 \quad (6.25)$$

Dabei ist n_α , $\alpha = 1, 2, 3$ der Normalenvektor senkrecht zur Begrenzungsfläche, und $j_{S\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ stellt für den Fall einer festen Berandungsfläche die Energiezufuhr durch Strahlung auf die Grenzfläche dar. Dieser Term ist im Allgemeinen wichtiger als der homogene Strahlungsterm \dot{q}_S in (6.20). Er stellt beim Strahlungsaustausch zwischen festen Oberflächen, aber auch wegen des Strahlungsaustausches mit dem Gaskörper einen wesentlichen Anteil an der Energiebilanz an Oberflächen dar. Für eine massenundurchlässige, ruhende Berandungsfläche ist weiterhin $v_\alpha n_\alpha = 0$, so dass lediglich die Differenz der Wärmeströme und die Oberflächenstrahlung berücksichtigt werden müssen.

6.4 Bilanz der Partialmassen

Wir betrachten zunächst die Bilanz der Partialdichte ρ_i der i -ten Komponente. Die Flussdichte der i -ten Komponente ist durch $\rho v_{i\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ gegeben, wenn

¹⁰bzgl. der Schreibweise der Differentiale unter den geschweiften Klammern siehe Fußnote auf Seite 98

$v_{i\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ die Geschwindigkeit der i -ten Komponente im Gemisch bedeutet. Die Summation über alle Komponenten liefert wieder die bereits in der Bilanz der Masse (6.9) verwendete Flussdichte

$$\rho v_\alpha = \sum_{i=1}^n \rho_i v_{i\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (6.26)$$

Die zeitliche Änderung der Partialmasse pro Volumeneinheit resultiert aus den ein- und ausfließenden Partialmassenströmen über die Grenze des Bilanzraumes sowie aus der durch chemische Reaktionen im Volumenelement gebildeten Partialmasse, beschrieben durch die Produktionsdichte. Die Produktionsdichte \dot{m}_i der i -ten Komponente wurde bereits in (4.33) eingeführt. Damit lauten die Bilanzgleichungen für die Partialmassen analog zur Kontinuitätsgleichung in Komponentenschreibweise

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_i v_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} + \dot{m}_i. \quad (6.27)$$

Die Geschwindigkeit der i -ten Komponente lässt sich auffassen als vektorielle Überlagerung von der mittleren Geschwindigkeit v_α , $\alpha = 1, 2, 3$ und einer dazu relativen Diffusionsgeschwindigkeit $j_{i\alpha}/\rho_i$, $\alpha = 1, 2, 3$

$$v_{i\alpha} = v_\alpha + \frac{j_{i\alpha}}{\rho_i}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (6.28)$$

Dabei wird $j_{i\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ als Diffusionsstrom bezeichnet. Die Bilanzgleichung für ρ_i lautet somit

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha} (v_\alpha \rho_i + j_{i\alpha}) + \dot{m}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6.29)$$

Aus (6.26) und (6.28) folgt, dass die Summe der Diffusionsströme verschwindet,

$$\sum_{i=1}^n j_{i\alpha} = 0, \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (6.30)$$

Die Summation über die Komponenten führt mit (4.34) und (6.26) wieder zur Erhaltungsgleichung für die Gesamtmasse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial \rho v_\alpha}{\partial x_\alpha}. \quad (6.31)$$

Unter der Bedingung, dass an einer Begrenzungsfläche keine Masse akkumuliert wird, gilt ähnlich wie bei der Herleitung von (6.25)

$$-(\rho_i v_\alpha + j_{i\alpha})^+ n_\alpha + (\rho_i v_\alpha + j_{i\alpha})^- n_\alpha + \dot{m}_{i,a} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (6.32)$$

Dabei ist n_α , $\alpha = 1, 2, 3$ wieder der Normalenvektor senkrecht zur Begrenzungsfläche und $\dot{m}_{i,a}$ ist die Produktionsdichte auf Grund von Oberflächenreaktionen an der Begrenzungsfläche. Bei heterogenen Reaktionen an Phasengrenzen sind hier die heterogenen Reaktionsgeschwindigkeiten zu berücksichtigen. Nur bei katalytischen Reaktionen bleibt die Gesamtmasse durch Oberflächenreaktionen unverändert

$$\sum_{i=1}^n \dot{m}_{i,a} = 0 \quad \text{für katalytische Reaktionen.} \quad (6.33)$$

Bei Abbrandreaktionen ergibt sich für die Gasphase eine Massenzufuhr

$$\sum_{i=1}^n \dot{m}_{i,a} = \dot{m} \quad \text{für Abbrandreaktionen.} \quad (6.34)$$

Für die Bilanz des Massenstromes über die Grenzfläche gilt

$$-(\rho v_\alpha)^+ n_\alpha + (\rho v_\alpha)^- n_\alpha + \dot{m} = 0. \quad (6.35)$$

Führt man $\rho_i = \rho Y_i$ und (6.28) in (6.27) ein, so kann man eine Gleichung für den Massenbruch Y_i herleiten

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho v_\alpha Y_i + j_{i\alpha}) + \dot{m}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (6.36)$$

Für die Bilanz an der Begrenzungsfläche gilt dann

$$-\rho v_\alpha n_\alpha (Y_i^+ - Y_i^-) = (j_{i\alpha}^+ - j_{i\alpha}^-) n_\alpha + \dot{m}_{i,a} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (6.37)$$

6.5 Molekulare Transportprozesse

Die abgeleiteten Grundgleichungen müssen durch Gleichungen ergänzt werden, die die bisher unbekanntenen Größen $\tau_{\alpha\beta}$, $j_{j\alpha}$, $j_{q\alpha}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ und $j_{S\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ als Funktion der Variablen des Gleichungssystems beschreiben¹¹. Derartige Beziehungen nennt man phänomenologische Gleichungen. Sie können im Allgemeinen nur aufgrund empirischer Beobachtungen bestimmt werden. Beispiele für molekulare Transportprozesse sind das Newtonsche Spannungsgesetz, das Fouriersche Gesetz der Wärmeleitung und das Ficksche Gesetz der Diffusion. Die Gesetze des Strahlungsaustausches werden im nächsten Abschnitt behandelt. Eine systematische Herleitung der Struktur der phänomenologischen Gleichungen für molekulare Transportprozesse liefert die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Hier sollen nur die Ergebnisse mitgeteilt werden.

6.5.1 Das Newtonsche Spannungsgesetz

Der Spannungstensor $\tau_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ ist durch den Ansatz

$$\tau_{\alpha\beta} = \mu \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma} \right) + \hat{\mu} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (6.38)$$

gegeben. Der phänomenologische Koeffizient μ ist die mittlere dynamische Zähigkeiten des Gemisches. Die Volumenviskosität $\hat{\mu}$ vor dem letzten Term berücksichtigt zusätzliche molekulare Freiheitsgrade für Moleküle, sie verschwindet für einatomige Gase und kann bei Gasen vielfach vernachlässigt werden. Für inkompressible Fluide spielt sie auch keine Rolle, da in diesem Fall die Divergenz $\partial v_\alpha / \partial x_\alpha$ Null ist. Im Folgenden soll deshalb mit der Approximation

$$\tau_{\alpha\beta} \approx \mu \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma} \right), \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (6.39)$$

gearbeitet werden.

¹¹Zustandsgleichungen für thermische und kalorische Zustandsvariablen sind bereits in Kapitel 2 diskutiert worden. Durch die thermische Zustandsgleichung sind Druck, Dichte und Temperatur untereinander verknüpft, die kalorische Zustandsgleichungen formulieren eine Beziehung zwischen innerer Energie, Enthalpie und Entropie und den thermischen Zustandsgrößen.

6.5.2 Das Ficksche Diffusionsgesetz und die Thermodiffusion

Der Diffusionsstrom setzt sich im Wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen, der Fickschen oder Massendiffusion und der Thermodiffusion oder Soret-Effekt. Daneben gibt es die Druckdiffusion und die Diffusion aufgrund äußerer Felder. Diese Anteile können für Verbrennungsprobleme im Allgemeinen vernachlässigt werden. In Mehrkomponenten-Gemischen ist der Diffusionsstrom daher gegeben durch

$$j_{i\alpha} = \frac{M_i}{M^2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \rho \mathcal{D}_{ij} M_j \frac{\partial X_j}{\partial x_\alpha} - \frac{\mathcal{D}_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (6.40)$$

Dabei sind die \mathcal{D}_{ij} polynäre Diffusionskoeffizienten und \mathcal{D}_i^T der polynäre Thermodiffusionskoeffizient. Für ein binäres Gemisch ($n = 2$) vereinfacht sich der Anteil für die Massendiffusion zu

$$j_{i\alpha} = -\rho D_{ij} \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (6.41)$$

Dabei ist $D_{ij} = D_{ji}$ der binäre Diffusionskoeffizient.

Für Mehrkomponentengemische, bei denen eine Komponente, zum Beispiel N_2 überwiegt, kann man ebenfalls einen binären Ansatz näherungsweise für die Diffusionskoeffizienten der reagierenden verwenden

$$j_{i\alpha} = -\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (6.42)$$

Dabei kann der effektive Diffusionskoeffizient durch die Formel

$$D_i = -\frac{\sum_{i=1}^n X_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n X_i / D_{ij}} \quad (6.43)$$

berechnet werden. Die Verwendung dieses Ansatzes erfüllt jedoch nicht die Bedingung (6.30).

6.5.3 Der Energietransport

Der Energiestrom $j_{q\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ beinhaltet einen Wärmeleitungsanteil und einen Anteil aufgrund des Transportes von Enthalpie durch Diffusion

$$j_{q\alpha} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} + \sum_{i=a}^n h_i j_{i\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (6.44)$$

Im Wärmetransport durch Wärmeleitung $-\lambda \frac{\partial T}{\partial x_\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ stellt die Stoffgröße λ die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Gemisches dar.

Der zweite Anteil $\sum_{i=a}^n h_i j_{i\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ stellt den Transport von Enthalpie durch diffusive Stoffströme dar.

Daneben gibt es noch einen Transportprozess, der als Dufour-Effekt bezeichnet wird. Er muss nach den Ergebnissen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse aus Symmetriegründen zur Thermodiffusion auftreten. Die dabei transportierte Energie ist jedoch meist vernachlässigbar klein und deshalb in (6.44) nicht aufgeführt.

6.6 Verschiedene Formen der Energiegleichung

Die Wärmestromdichte $j_{q\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$ kann mit Hilfe der Beziehung

$$dh = c_p dT + \sum_{i=1}^n h_i dY_i \quad (6.45)$$

umgeformt werden zu

$$j_{q\alpha} = -\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_\alpha} + \sum_{i=1}^n (j_{i\alpha} + \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha}) h_i, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (6.46)$$

Damit lautet die Energiegleichung (6.24) bei Vernachlässigung der Reibungsarbeit aufgrund molekularer Zähigkeit, die zur Energiebilanz bei Verbrennungsprozessen gegenüber den Energieumwandlungsprozessen durch chemische Reaktion im Allgemeinen nur geringfügig beiträgt,

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_\alpha} \right) - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\sum_{i=1}^n (j_{i\alpha} + \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha}) h_i \right) + \dot{q}_S. \quad (6.47)$$

Eine weitere Vereinfachung besteht darin, dass man für den Diffusionsstrom den Fickschen Ansatz

$$j_{i\alpha} = -\rho D \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6.48)$$

mit einem für alle Komponenten gleichen Diffusionskoeffizienten D annimmt. Dann ist der dritte Term auf der rechten Seite von (6.47)

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\sum_{i=1}^n (j_{i\alpha} + \frac{\lambda}{c_p}) h_i \right) = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\sum_{i=1}^n h_i \left(\frac{\lambda}{\rho D c_p} - 1 \right) \rho D \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} \right). \quad (6.49)$$

Dieser Ausdruck verschwindet, wenn die Lewis-Zahl

$$\text{Le} = \frac{\lambda}{\rho D c_p} \quad (6.50)$$

zu eins angenommen wird, $\text{Le} = 1$. Die Enthalpiegleichung lautet mit diesen Vereinfachungen

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_\alpha} \right) + \dot{q}_S. \quad (6.51)$$

In vielen stationären Verbrennungsprozessen kann der Druck als konstant angesehen werden, so dass auch der erste Term auf der rechten Seite von (6.51) verschwindet. Dann liegt eine Enthalpiegleichung vor, die bei Vernachlässigung der Strahlungswärme keinen Quellterm enthält.

Eine weitere, ebenso wichtige Form der Energiegleichung benutzt die Temperatur als abhängige Variable. Die substantielle Ableitung in (6.24) kann mit (6.45) und der Konzentrationsgleichung (6.36) umgeformt werden,

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \rho c_p \frac{DT}{Dt} + \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} + \dot{m}_i \right) h_i. \quad (6.52)$$

Damit geht (6.24) mit (6.44) bei Vernachlässigung der molekularen Reibung und des Dufour-Effektes über in

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \right) - \sum_{i=1}^n c_{pi} j_{i\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} - \sum_{i=1}^n h_i \dot{m}_i + \dot{q}_S. \quad (6.53)$$

Der vorletzte Term auf der rechten Seite beschreibt die Temperaturänderung durch die Wärmeentwicklung der chemischen Reaktionen. Er kann auch in der Form

$$- \sum_{i=1}^n h_i \dot{m}_i = - \sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^n \nu_{ik} M_i h_i w_k = \sum_{k=1}^r (-\Delta h_{k,m}) w_k \quad (6.54)$$

geschrieben werden. Diese Form zeigt, dass die Wärmeentwicklung gleich der Summe der bei den einzelnen Reaktionen freigesetzten Reaktionsenthalpie ist.

Eine vielfach benutzte Vereinfachung der Temperaturgleichung (6.53) besteht in der Vernachlässigung des dritten Terms auf der rechten Seite. Dieser Term verschwindet formal, wenn man eine für alle Komponenten gleiche Wärmekapazität

$$c_{pi} = c_p \quad (6.55)$$

annimmt. Obwohl diese Annahme physikalisch nicht begründet werden kann, ist eine Vernachlässigung dieses Terms vielfach deshalb gerechtfertigt, weil er klein gegenüber dem Reaktionsterm ist.

6.7 Erhaltungsgleichungen für die Elementenkonzentrationen

Für die Formulierung von Verbrennungsproblemen und die Entwicklung geeigneter theoretischer Konzepte außerordentlich hilfreich sind die Erhaltungsgleichungen für die chemischen Elemente. Dabei kommt die Tatsache, dass die chemischen Elemente im Gegensatz zu den chemischen Komponenten bei der Reaktion nicht verändert werden, unmittelbar zum Tragen. Summiert man die Konzentrationsgleichungen (6.36) entsprechend (2.11), so ergeben sich die Elementenerhaltungsgleichungen

$$\rho \frac{DZ_j}{Dt} = - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \sum_{i=1}^n \frac{a_{ij} M_j}{M_i} j_{i\alpha}, \quad (j = 1, 2, \dots, n_e). \quad (6.56)$$

Dabei ist bei der Summation der chemische Produktionsterm

$$M_j \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^r a_{ij} \nu_{ik} w_k = M_j \sum_{k=1}^r w_k \sum_{i=1}^n a_{ij} \nu_{ik} \quad (6.57)$$

verschwunden, da die letzte Summe in (6.57) wegen der Elementenerhaltung während der Reaktion verschwindet. Die Elementenerhaltungsgleichung enthält daher ebenso wie die Enthalpiegleichung keinen chemischen Produktionsterm. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn man für die Diffusionsströme einen Fickschen Ansatz mit einem für alle Komponenten gleichen Diffusionsstrom entsprechend (6.48) einführt. Dann lauten die Elementenerhaltungsgleichungen

$$\rho \frac{DZ_j}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\rho D \frac{\partial Z_j}{\partial x_\alpha} \right), \quad (j = 1, 2, \dots, n_e). \quad (6.58)$$

Die Form dieser Gleichung ist identisch mit der von (6.51), wenn dort der Druck als konstant und die Lewis-Zahl zu eins angenommen werden sowie der Wärmetransport durch Strahlung vernachlässigt wird.

7 Laminare Vormischflammen

Vorgemischte Verbrennung wird industriell immer dort eingesetzt, wo eine intensive Verbrennung auf kleinstem Raum stattfinden soll. Dies ist zum Beispiel bei der Verbrennung im Ottomotor, in stationären Gasturbinen, aber auch bei Haushaltsgeräten wie Gasherden und Gasboilern der Fall. Gegenüber der Verbrennung in Diffusionsflammen (siehe Kapitel 8) hat die vorgemischte Verbrennung den Vorteil, dass sie weitgehend rußfrei verläuft. Sie erfordert aber erhöhte Sicherheitsvorkehrungen, damit das vorgemischte, explosionsfähige Gemisch unmittelbar nach der Mischung auch wirklich verbrannt wird und sich keine großvolumigen, zündfähigen Gaswolken bilden können. Aus diesem Grund werden nur kleine Volumina von Brennstoff und Oxidator in technischen Systemen vorgemischt, dagegen in großen industriellen Feuerungen überwiegend Diffusionsflammen eingesetzt, bei denen die Mischung erst im Brennraum erfolgt.

Vormischflammen sind blau bis blaugrün, während Diffusionsflammen gelb leuchten. Die blaue Farbe der Flammenfront beruht auf der Molekülstrahlung angeregter Radikale (insbesondere von C_2° - und CH° -Radikalen), während das gelbe Leuchten in Diffusionsflammen auf die Strahlung von Rußpartikeln zurückgeht. Die klassische Vorrichtung zur Erzeugung einer Vormischflamme ist der Bunsenbrenner, Bild 7.1. Das Prinzip des Bunsenbrenners besteht darin, dass der Brennstoff durch eine enge Düse von unten mit relativ hoher Geschwindigkeit in ein Rohr einströmt, das seitliche Schlitze aufweist. Der hohe Impuls des Brennstoffstrahles bewirkt einen leichten Unterdruck, der dazu führt, dass durch die Schlitze von außen Luft angesaugt wird. Diese Luft mischt sich mit dem Brennstoff im oberen Teil des Rohres, so dass aus der Rohröffnung ein weitgehend homogenisiertes zündfähiges Brennstoff-Luft-Gemisch austritt.

7.1 Kinematik der Flammenausbreitung

Zündet man das aus einem Bunsenbrenner laminar austretende Gemisch in einem Abstand stromab von der Austrittsdüse, so bewegt sich ausgehend vom Zündfunken eine Flammenfront der Strömung entgegen, bis sie sich über der Mündung des Brenners in Form des sogenannten Bunsenkegels stabilisiert. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, der dadurch bestimmt ist, dass lokal die zur Flammenfront normale Komponente der Geschwindigkeit der Anströmung gleich der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammenfront, der Brenngeschwindigkeit, ist. Die laminare Brenngeschwindigkeit $s_{L,u}$ ist diejenige Geschwindigkeit, mit welcher sich eine Flamme in der Richtung normal zur Front relativ zum unverbrannten Gemisch, Index u , ausbreitet.¹²

Mit Hilfe des Bunsenbrenners lässt sich die örtliche Brenngeschwindigkeit experimentell bestimmen, indem man die Strömungsgeschwindigkeit, mit der das Gemisch am Brenner austritt, und den Winkel α der Flammenfront zur Brennerachse misst. Hier soll angenommen werden, dass es sich um eine laminare Strömung handelt. Liegt im mittleren Bereich der Brenneröffnung eine über den Radius konstante Ge-

¹²Vielfach wird statt der Brenngeschwindigkeit auch der Begriff Flammengeschwindigkeit verwendet. Um Verwechslungen mit der Flammenfrontgeschwindigkeit zu vermeiden (die manchmal ebenfalls als Flammengeschwindigkeit bezeichnet wird) soll für die Ausbreitungsgeschwindigkeit relativ zum Gemisch im folgenden nur der Begriff Brenngeschwindigkeit benutzt werden.

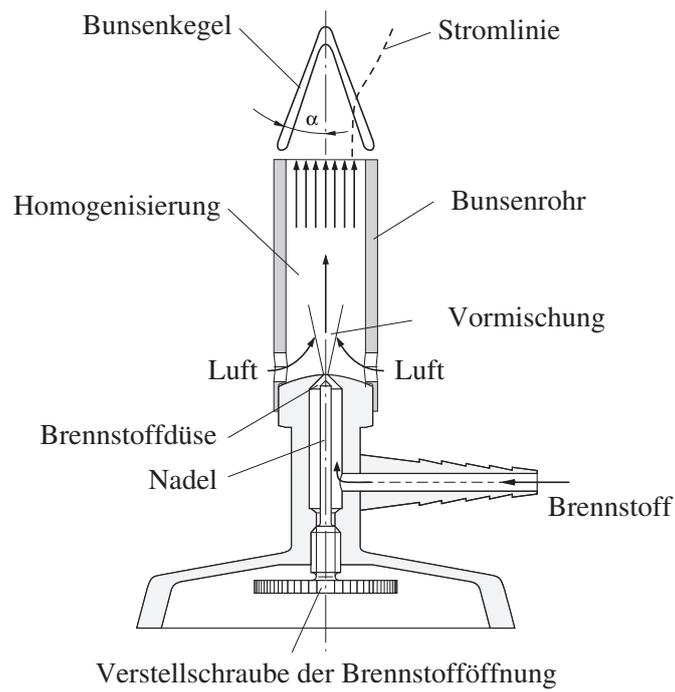


Bild 7.1: Der Bunsenbrenner

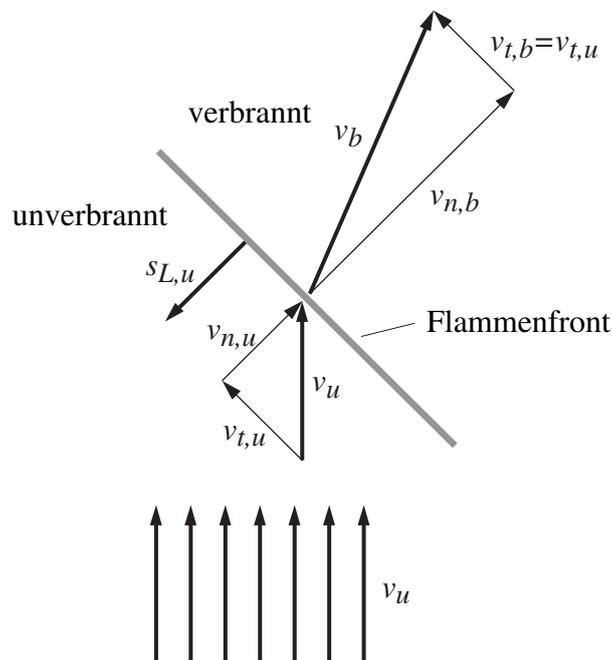


Bild 7.2: Kinematik an einer gegenüber der Strömung schräg verlaufenden stationären Flammenfront

schwindigkeit vor (dies kann durch eine geeignete Konstruktion des Brenners mit guter Genauigkeit erreicht werden), so ergibt sich eine kegelförmige Flammenfront. Dabei ist α der halbe Öffnungswinkel des Bunsenkegels. Man zerlegt nun die axiale Geschwindigkeit v_u in einen zur Flammenfront tangentialen Anteil $v_{t,u}$ und einen dazu normalen Anteil $v_{n,u}$, wobei $v_{n,u} = v_u \sin \alpha$ ist, (siehe Bild 7.2). Da es sich um ein stationäres System handeln soll, so stellt die Normalkomponente $v_{n,u}$ die Geschwindigkeit dar, mit der das unverbrannte Gemisch in die Flammenfront hineinströmt, und sie ist gleichzeitig nach Definition entgegengesetzt gleich der Brenngeschwindigkeit

$$s_{L,u} = v_{n,u} = v_u \sin \alpha. \quad (7.1)$$

Diese Beziehung gilt natürlich auch für räumlich inhomogene stationäre Strömungsfelder mit im Allgemeinen gekrümmter Flammenfront, wenn (7.1) lokal aufgefasst wird. Unter der Bedingung, dass die Strömungsgeschwindigkeit v_u über dem Düsenquerschnitt konstant ist, stellt sich am Bunsenbrenner ein konstanter Winkel α ein. Ist diese Annahme nicht erfüllt, variiert der Brennwinkel über den radialen Abstand passend zur lokalen Geschwindigkeit, da die Brenngeschwindigkeit $s_{L,u}$ selbst im Wesentlichen konstant ist. Dies ist dann der Fall, wenn Krümmungseinflüsse auf den Wert der Brenngeschwindigkeit vernachlässigt werden können.

Über die Flammenfront erhöht sich die Temperatur stark. Da aber gleichzeitig der Druck nahezu konstant bleibt, muss die Dichte stark abnehmen. Aus der Kontinuitätsbedingung normal zur Flammenfront

$$\rho_u v_{n,u} = \rho_b v_{n,b} \quad (7.2)$$

ergibt sich daher sofort, dass beim Durchtritt durch die Flammenfront der zur Flammenfront senkrechte Anteil $v_{n,b}$ im Verbrannten, Index b , im Vergleich zum Unverbrannten stark vergrößert wird. Demgegenüber bleibt der tangentialer Anteil unverändert,

$$v_{t,u} = v_{t,b}, \quad (7.3)$$

wie sich aus einer Impulsbilanz in tangentialer Richtung ableiten lässt. Daraus ergibt sich die in Bild 7.2 gezeigte Umlenkung der Stromlinien.

Die örtliche Brenngeschwindigkeit ist im Allgemeinen von den jeweils vorliegenden Verhältnissen abhängig, von der Temperatur und der Gemischzusammensetzung im Unverbrannten, von der Form der Flammenfront, insbesondere deren Krümmung, und von der Form des Strömungsfeldes. Zum Beispiel muss an der Spitze des Bunsenkegels auf der Symmetrieachse die Brenngeschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit v_u sein, da diese hier die Normalgeschwindigkeit ist, während die Tangentialgeschwindigkeit Null ist. Die Flammengeschwindigkeit an der Spitze ist also um den Faktor $1/\sin \alpha$ größer als an den Flanken. Dies hängt mit der starken Krümmung der Flammenfront im Bereich der Spitze und der daraus folgenden stärkeren Vorwärmung des Gases zusammen. Das anströmende unverbrannte Gemisch wird hier nicht nur durch die Wärmeleitung senkrecht zur Flammenfront, sondern auch von den seitlichen Flanken vorgewärmt.

Um einen charakteristischen Zahlenwert für die Brenngeschwindigkeit zu erhalten, muss man das Strömungsfeld und die Flammenkontur eindeutig und möglichst einfach festlegen. Es bietet sich eine ebene Flammenfront in einer eindimensionalen, zur Flammenfront senkrechten Strömung an. Dieser Fall würde sich ergeben, wenn man bei einem Bunsenbrenner die Anströmgeschwindigkeit v_u solange verringert, dass

sich der Winkel $\alpha = 90^\circ$ einstellt. Eine derartige Flammenfront ist aber im allgemeinen instabil. Nur wenn die Flammengeschwindigkeit sehr niedrig ist $s_{l,u} < 10$ cm/s, ist der Einfluss der Schwerkraft stark genug, um die Flammenfront zu stabilisieren.

Eine andere im Prinzip genauere Methode zur Messung der Brenngeschwindigkeit besteht darin, in einer Verbrennungsbombe relativ großen Volumens durch zentrale Zündung eine sich kugelsymmetrisch ausbreitende Flammenfront zu erzeugen und die radiale Ausbreitungsgeschwindigkeit zu messen (siehe Bild 7.3). Diese Flammenfrontgeschwindigkeit steht mit der Brenngeschwindigkeit in einem einfachen Zusammenhang, wenn die Druckerhöhung in der Verbrennungsbombe und die Krümmung der Front vernachlässigt werden können. Letzteres ist der Fall, wenn das Volumen des bereits verbrannten Gemisches zum Gesamtvolumen klein ist. Der Einfluss der Krümmung ist vernachlässigbar, wenn der Krümmungsradius sehr viel größer als die Flammendicke l_F ist (zur Definition der Flammendicke siehe Abschnitt 7.5). Die Flammenfrontgeschwindigkeit bei instationären Ausbreitungsprozessen ist definiert als diejenige Geschwindigkeit, mit der sich die Flammenfront in Richtung ihrer Normalen relativ zu einem meist ortsfest gewählten Koordinatensystem ausbreitet. Sie ist vom vorhandenen Strömungsfeld, aber auch von der Geometrie des Brennraums abhängig, da die Expansion des verbrannten Gases die Strömung beeinflusst und sogar auch dann ein Strömungsfeld erzeugt, wenn das Gas ursprünglich in Ruhe war. Für die radialsymmetrische Geometrie der Verbrennungsbombe wollen wir radial nach außen gerichtete Geschwindigkeiten positiv ansetzen und die Flammenfrontgeschwindigkeit mit dr_f/dt bezeichnen. Die Flammenfrontgeschwindigkeit ergibt sich dann als Überlagerung der Strömungsgeschwindigkeit im Unverbrannten v_u und der Brenngeschwindigkeit $s_{L,u}$

$$\frac{dr_f}{dt} = v_u + s_{L,u}. \quad (7.4)$$

Für einen mit der Flammenfrontgeschwindigkeit mitbewegten Beobachter ist die Geschwindigkeit vor der Front $v_u - dr_f/dt$, die Geschwindigkeit hinter der Front $v_b - dr_f/dt$. Die Kontinuitätsgleichung über die Front hinweg ist daher statt (7.2)

$$\rho_u \left(v_u - \frac{dr_f}{dt} \right) = \rho_b \left(v_b - \frac{dr_f}{dt} \right). \quad (7.5)$$

Im Fall einer sphärischen Flammenausbreitung ist aus Symmetriegründen $v_b = 0$. Dies führt zu

$$\frac{dr_f}{dt} = \frac{\rho_u}{\rho_u - \rho_b} v_u = v_u + s_{L,u}. \quad (7.6)$$

Daraus kann die Strömungsgeschwindigkeit vor der Front bestimmt werden

$$v_u = \frac{\rho_u - \rho_b}{\rho_b} s_{L,u}. \quad (7.7)$$

Diese Geschwindigkeit wird durch die Expansion in der Flamme hervorgerufen. Weiterhin kann durch Messung der Flammenfrontgeschwindigkeit dr_f/dt die Brenngeschwindigkeit $s_{L,u}$ bestimmt werden

$$s_{L,u} = \frac{\rho_b}{\rho_u} \frac{dr_f}{dt}. \quad (7.8)$$

Die Brenngeschwindigkeit $s_{L,u}$ ist in Bezug auf das unverbrannte Gemisch definiert. Es kann auch eine Brenngeschwindigkeit $s_{L,b}$ in Bezug auf das verbrannte Gas definiert werden. Diese ist aus Kontinuitätsgründen mit $s_{L,u}$ durch

$$s_{L,b} = \frac{\rho_u}{\rho_b} s_{L,u}. \quad (7.9)$$

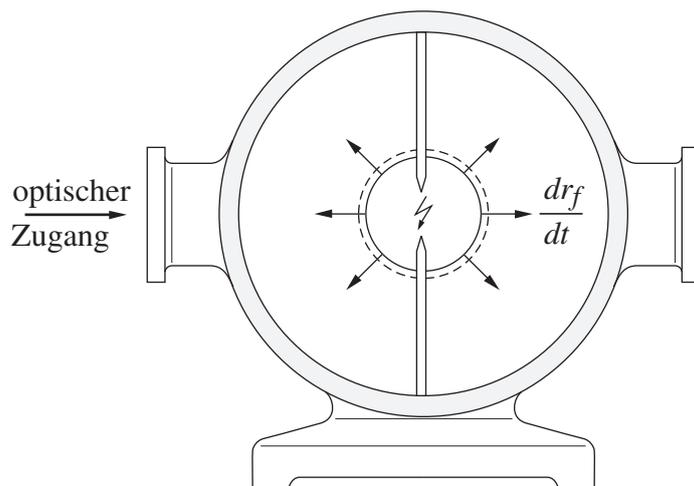


Bild 7.3: Laminare sphärische Flammenausbreitung in einer Verbrennungsbombe

verknüpft. Im Folgenden soll nur diejenige in Bezug auf das unverbrannte Gemisch bezogene Brenngeschwindigkeit betrachtet werden, und der Einfachheit halber die Bezeichnung $s_L = s_{L,u}$ eingeführt werden.

Um die Struktur von ebenen Flammen zu bestimmen, werden vielfach Matrixbrenner verwendet. Die Matrix besteht dabei meist aus einer Sintermetallscheibe, über der sich die ebene Flamme stabilisiert. Die Stabilisierung wird dadurch bewirkt, dass die Flamme Wärme an die Sintermetallscheibe abgibt. Mit Hilfe von Sonden und Thermoelementen, aber auch mit modernen Lasertechniken können Konzentrations- und Temperaturprofile gemessen werden. Da die Flammendicke sich bei Verminderung des Druckes vergrößert, wird vielfach bei niedrigen Drücken gemessen. Aufgrund des Wärmeverlustes ist die Brenngeschwindigkeit niedriger als diejenige, die sich bei einer freien, eindimensionalen Anströmung ergeben würde. Man kann die Brenngeschwindigkeit dadurch bestimmen, dass man die Anströmgeschwindigkeit solange erhöht, dass die Flamme gerade abhebt und in eine kegelige Form übergeht. Die Grenzgeschwindigkeit, bei der der Übergang erfolgt, ist dann die laminare Brenngeschwindigkeit.

Die Brenngeschwindigkeit einer ebenen Flamme in einer im Prinzip unendlich ausgedehnten, eindimensionalen und zur Flammenfront normalen Strömung ist nur noch eine Funktion der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Gemisches. Die derart definierte laminare Brenngeschwindigkeit ist dann ein charakteristischer Stoffwert. In den nächsten Abschnitten sollen zunächst experimentelle Ergebnisse und dann die theoretischen Grundlagen eindimensionaler stationärer Flammen behandelt werden.

7.2 Experimentelle Ergebnisse und numerische Berechnungen der laminaren Brenngeschwindigkeit

Mit den in Abschnitt 7.1 beschriebenen experimentellen Methoden kann die charakteristische Brenngeschwindigkeit von Gemischen als Funktion ihrer Zusammensetzung, der Temperatur im Unverbrannten und des Drucks ermittelt werden. Solche

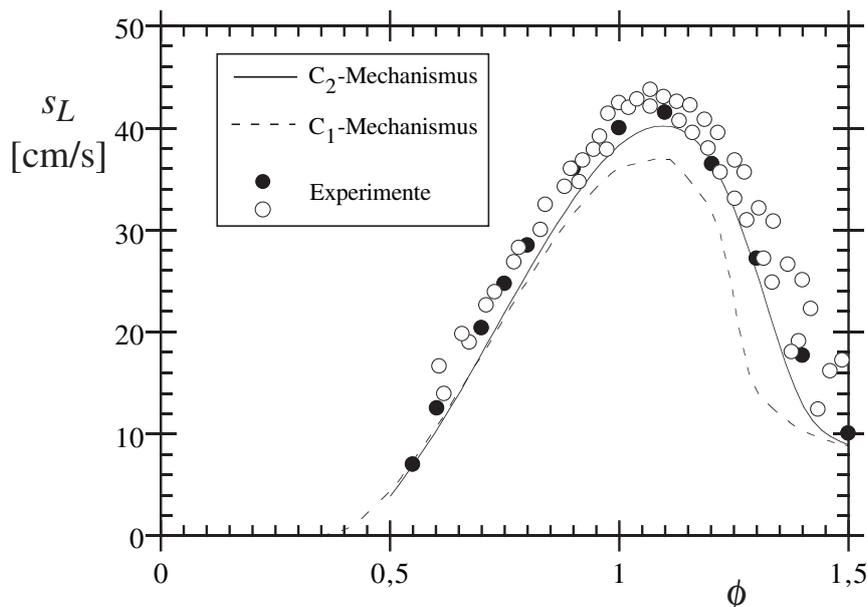


Bild 7.4: Gemessene laminare Brenngeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Brennstoffverhältnis für Methan bei $p = 1$ atm und Vergleich mit numerischen Berechnungen auf der Grundlage von Elementarmechanismen, die entweder nur die C_1 -Kette oder auch die C_2 -Kette der Methan-Oxidation enthalten (bzgl. der Mechanismen siehe Bild 4.10).

Messungen liegen für die Gemische von Wasserstoff, Methan und den wichtigsten höheren Kohlenwasserstoffen mit Luft vor. Ergebnisse für Methan-Luft-Gemische sind in Bild 7.4 als Funktion des Brennstoffverhältnisses $\phi = 1/\lambda$ aufgetragen. Es ergibt sich ein Maximum für s_L bei etwa $\phi = 1,1$. Die Messwerte und die Rechnungen fallen von dort zum mageren und zum fetten Gemisch relativ steil ab. Unterhalb und oberhalb bestimmter Grenzwerte werden keine endlichen Brenngeschwindigkeiten gemessen. Diese Grenzwerte werden als Flammbarkeitsgrenzen des mageren bzw. des fetten Gemisches bezeichnet. Die magere Flammbarkeitsgrenze wird bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur durch denjenigen Wert von ϕ definiert, bei dem sich eine Flamme in einem Gemisch gerade nicht mehr selbsttätig fortpflanzen kann. Er liegt für Methan bei $\phi = 0,5$. Flammbarkeitsgrenzen werden später in Abschnitt 6.6 eingehend diskutiert.

Mit der besseren Kenntnis der Kinetik der Elementarreaktion von Verbrennungsprozessen gelingt es auch, charakteristische Brenngeschwindigkeiten auf der Basis der eindimensionalen stationären Grundgleichungen zu berechnen. Da die Brenngeschwindigkeit im Allgemeinen sehr viel kleiner als die Schallgeschwindigkeit ist, liefert die Impulsgleichung das Ergebnis, dass der Druckgradient klein sein muss, und der Druck näherungsweise als konstant angenommen werden kann. Die Bedingung, dass der Massenstrom durch die Flamme konstant ist (vergl. (ref6.2)), liefert für die eindimensionale Strömung

$$\frac{d(\rho v)}{dx} = 0 \quad (7.10)$$

oder integriert

$$\rho v = \rho_u v_u = \rho_u s_L. \quad (7.11)$$

Vernachlässigt man den Einfluss der Strahlung, so lauten die eindimensionalen stationären Gleichungen für die Temperatur und die Massenbrüche

$$\begin{aligned} \rho_u s_L c_p \frac{dT}{dx} &= \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - \sum_{i=1}^n c_{p,i} j_i \frac{dT}{dx} - \sum_{i=1}^n h_i \dot{m}_i, \\ \rho_u s_L \frac{dY_i}{dx} &= -\frac{dj_i}{dx} + \dot{m}_i, \end{aligned} \quad (7.12)$$

mit dem Diffusionsstrom nach (6.40)

$$j_i = \frac{M_i}{M^2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \rho \mathcal{D}_{ij} M_j \frac{dX_j}{dx} - \frac{\mathcal{D}_i^T}{T} \frac{dT}{dx}.$$

In diesem Gleichungssystem stellt s_L einen Eigenwert dar, der in der numerischen Rechnung so lange variiert wird, bis sich eine stationäre Lösung einstellt, die die Randbedingungen $T = T_u$, $Y_i = Y_{i,u}$ im unverbrannten und die Nullgradientenbedingung $dT/dx = 0$, $dY_i/dx = 0$ im verbrannten Gemisch erfüllt. Derartige numerische Rechnungen sind zum Beispiel im Buch *Peters, N., Rogg, B: „Reduced Kinetic Mechanisms for Combustion Applications“, Springer Verlag, (1993)*, durchgeführt worden.

7.3 Approximation der laminaren Brenngeschwindigkeit für magerre bis stöchiometrische Gemische von CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 und C_3H_8 sowie Methanol (CH_3OH), n-Heptan ($\text{n-C}_7\text{H}_{16}$) und iso-Oktan ($\text{i-C}_8\text{H}_{18}$) mit Luft

Durch Lösung der Bilanzgleichungen (7.12) können die Brenngeschwindigkeiten auf der Basis eines Elementarmechanismus numerisch berechnet werden. Dies gilt auch für Bedingungen höherer Temperatur (bis ca. 800 K) und höheren Druckes, bei denen experimentelle Untersuchungen sehr schwierig wären. Gerade für derartige Bedingungen werden sie aber zum Beispiel bei der Simulation motorischer Brennvorgänge benötigt. Derart gewonnene Werte für s_L können dann mit Hilfe eines Approximationsansatzes in explizite Formeln überführt werden. Aufgrund theoretischer Betrachtungen, die auf dem Vier-Schritt-Mechanismus für Methan (vergleiche (4.58)) basieren, wählen wir den Ansatz

$$s_L = Y_{\text{B},u}^m A(T_0) \frac{T_u}{T_0} \left(\frac{T_b - T_0}{T_b - T_u} \right)^n \quad (7.13)$$

und mit

$$A(T_0) = F \exp(-G/T_0), \quad T_0 = -\frac{E}{\ln(p/B)}. \quad (7.14)$$

Durch den Vergleich mit den numerischen Daten für s_L werden für die einzelnen Brennstoffe die Konstanten B, E, F, G sowie m und n ermittelt. Sie sind für die genannten Brennstoffe in Tabelle 7.1 angegeben. Auf Grund der theoretischen Betrachtungen müsste $m = 0,5$ und $n = 2$ sein, was sich aus der Approximation auch

näherungsweise ergibt. Weitere Konstanten für die Approximation der adiabaten Verbrennungstemperatur nach

$$T_b = aT_u + b + c\phi + d\phi^2 + e\phi^3 \quad (7.15)$$

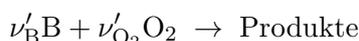
sind in Tabelle 7.2 angegeben. Dort finden sich auch Zahlenwerte für die Lewis-Zahlen für diese Gemische, die aus den numerischen Rechnungen gewonnen wurden.

Beispiele für den Vergleich zwischen den numerisch berechneten Brenngeschwindigkeiten (Punkte) und der Approximationen (Linien) finden sich in den Bildern 7.5 und 7.6. In Bild 7.5 ist die Brenngeschwindigkeit von Methan zwischen $\phi = 0,5$ und $1,0$ bei $T = 298$ K für verschiedene Drücke aufgetragen. Die Kurven entsprechen den Drücken von 1, 2, 5, 10, 20 bar und 40 bar. In Bild 7.6 ist der Vergleich für Propan für verschiedene Vorwärmtemperaturen T_u als Funktion des Drückers für $\phi = \lambda = 1$ dargestellt. Weitere Darstellungen finden sich in der Arbeit von *U.C. Müller, M. Bollig und N. Peters*, „Approximation for Burning Velocities and Markstein Numbers for Lean Hydrocarbon and Methanol Flame“, *Comb. Flame* 108, S. 349-356, (1997).

7.4 Die thermische Flammentheorie

Eine erste theoretische Behandlung stationärer eindimensionaler Flammen liefert die bereits 1938 formulierte thermische Flammentheorie von Zeldovich und Frank-Kamenetzki. Sie ist das klassische Beispiel einer mathematischen Beschreibung der Verbrennung vorgemischter Gase. Durch die Annahme einer Ein-Schritt-Bruttoreaktion mit großer Aktivierungsenergie werden die Grundgleichungen in eine mathematisch lösbare Form gebracht. Die Theorie ist der Ausgangspunkt für eine Entwicklung, die die Wissenschaft der Verbrennung auf eine mathematische Grundlage gestellt hat. Die Theorie soll im folgenden hier in physikalisch anschaulicher Weise vorgestellt werden.

Es wird eine stationäre, ebene Flammenfront betrachtet, das heißt es wird angenommen, dass die Absolutwerte der Strömungsgeschwindigkeit und der Brenngeschwindigkeit entgegengesetzt gleich sind, und daher eine stationäre Flammenfront vorliegt. Schematisch ergeben sich dann die in Bild 7.7 dargestellten Profile der Temperatur und der Konzentrationen. Dabei wurde als Beispiel ein mageres Gemisch gewählt. In der Flammenfront wird der Brennstoff vollständig verbraucht, während ein Rest Sauerstoff hinter der Flammenfront übrig bleibt. Gleichzeitig erhöht sich die Temperatur vom Ausgangswert T_u auf die der Mischung entsprechende adiabte Flammentemperatur T_b . Das Gebiet in der Umgebung der Flammenfront wird von Zeldovich und Frank-Kamenetzki in drei Bereiche eingeteilt: die Reaktionszone, die Vorwärmzone und die Gleichgewichtszone. Durch Wärmeleitung aus der Reaktionszone entgegen der Strömungsrichtung wird das Gemisch in der Vorwärmzone kontinuierlich aufgeheizt. Gleichzeitig diffundieren Verbrennungsprodukte zurück in das ankommende Gemisch und die Reaktanten Brennstoff und Sauerstoff in die Reaktionszone. Der Übergang erfolgt bei x_i und der Temperatur T_i . Erst in der Reaktionszone findet der eigentliche chemische Umsatz statt. Vereinfachend soll hier eine Bruttoreaktion der Form



Brennstoff	B [bar]	E [K]	F [cm/s]	G [K]	m	n
CH ₄	$3,1557 \times 10^8$	23873,0	$2,21760 \times 10^1$	-6444,27	0,565175	2,5158
C ₂ H ₂	$5,6834 \times 10^4$	11344,4	$3,77466 \times 10^4$	1032,36	0,907619	2,5874
C ₂ H ₄	$3,7036 \times 10^5$	14368,7	$9,97890 \times 10^3$	263,23	0,771333	2,3998
C ₂ H ₆	$4,3203 \times 10^6$	18859,0	$1,90041 \times 10^3$	-506,97	0,431345	2,1804
C ₃ H ₈	$2,2501 \times 10^6$	17223,5	$1,27489 \times 10^3$	-1324,78	0,582214	2,3970
CH ₃ OH	$2,1100 \times 10^6$	17657,5	$9,99557 \times 10^3$	1088,85	0,91	2,263
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	$1,7000 \times 10^6$	17508,0	$7,95600 \times 10^3$	912,00	0,52	2,30
<i>i</i> -C ₈ H ₁₈	$3,8000 \times 10^7$	20906,0	$2,92600 \times 10^3$	-25,60	0,5578	2,5214

Tabelle 7.1: Koeffizienten zur Berechnung der laminaren Brenngeschwindigkeit für magere bis stöchiometrische Gemische

Brennstoff	a	b [K]	c [K]	d [K]	e [K]	Le
CH ₄	0,627	1270,15	-2449,0	6776	-3556	0,91
C ₂ H ₂	0,52	1646,0	-2965,0	8187	-4160	1,68
C ₂ H ₄	0,44	602,0	880,0	2686	-1891	1,21
C ₂ H ₆	0,526	1437,0	-2967,0	7538	-3873	1,32
C ₃ H ₈	0,53	1434,0	-2952,0	7518	-3856	1,63
CH ₃ OH	0,77	1260,0	-2449,0	6797	-3594	1,68
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	0,49	758,7	-277,8	4269	-2642	2,056
<i>i</i> -C ₈ H ₁₈	0,61	936,0	-1127,0	5326	-3044	2,55

Tabelle 7.2: Koeffizienten zur Berechnung der adiabaten Flammentemperatur sowie Zahlenwerte für die Lewis-Zahl

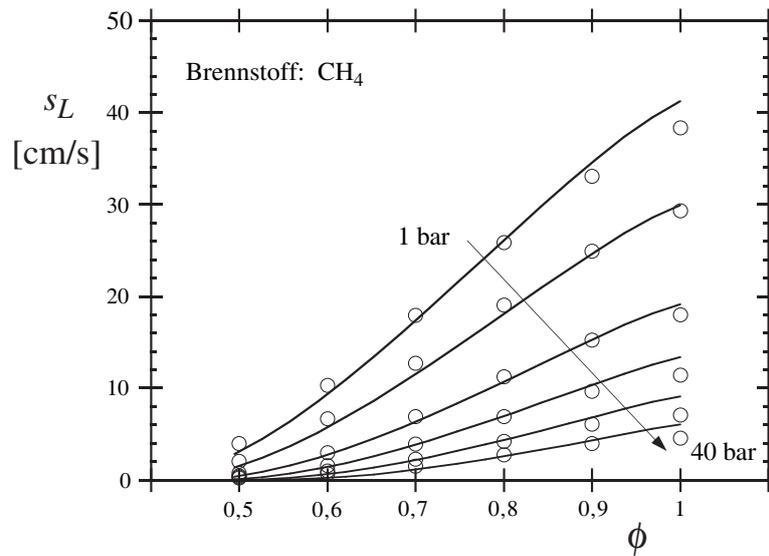


Bild 7.5: Laminare Brenngeschwindigkeit als Funktion des Brennstoff-Luft-Verhältnisses für Methan-Luft-Gemische bei Temperaturen des Unverbrannten von $T_u = 298$ K und Drücken von 1, 2, 5, 10, 20 und 40 bar. Die Punkte stellen berechnete Brenngeschwindigkeiten dar, die durchgezogenen Linien deren Approximation.

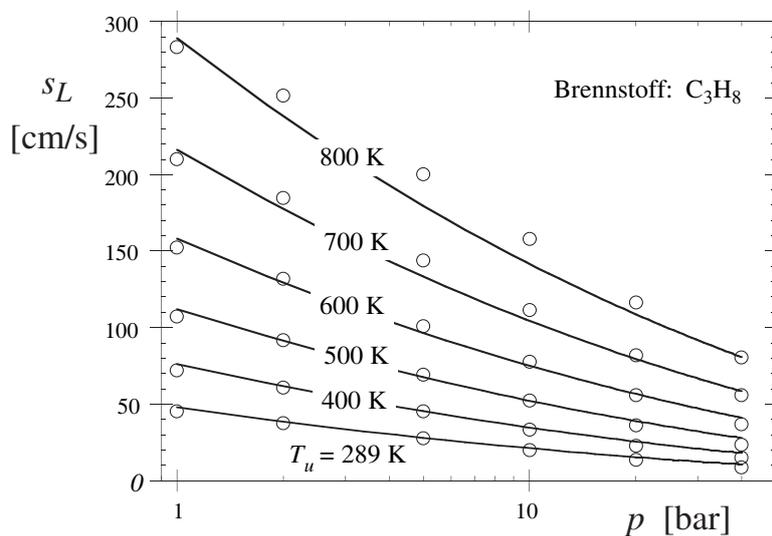


Bild 7.6: Laminare Brenngeschwindigkeiten als Funktion des Druckes für stöchiometrische Propan-Luft-Gemische bei verschiedenen Temperaturen des Unverbrannten. Die Punkte stellen berechnete Brenngeschwindigkeiten dar, die durchgezogenen Linien deren Approximation.

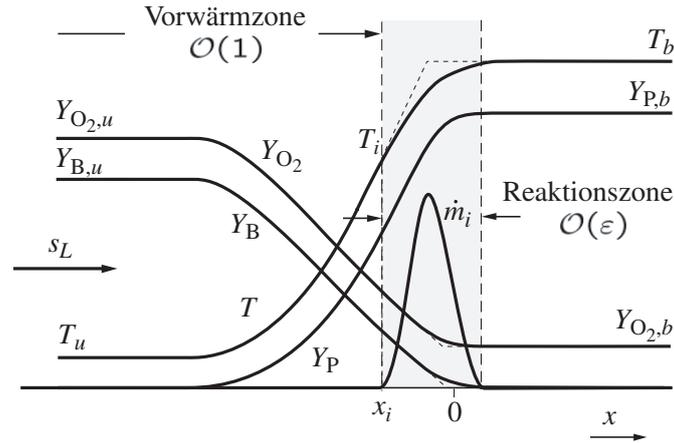


Bild 7.7: Flammenstruktur bei Annahme einer Ein-Schritt-Reaktion mit großer Aktivierungsenergie

mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$w = B \frac{\rho Y_B}{M_B} \frac{\rho Y_{O_2}}{M_{O_2}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.16)$$

angenommen werden. Hinter der Flammenfront stellt sich schließlich ein Zustand ein, in dem kein chemischer Umsatz mehr stattfindet, das heißt es muss $w = 0$ sein. Dort ist entweder der Brennstoff (wie hier bei einem mageren Gemisch) oder der Sauerstoff (bei einem fetten Gemisch), im Falle stöchiometrischer Mischung beide vollständig verbraucht. In dieser Gleichgewichtszone ist daher die Bedingung

$$(Y_B Y_{O_2})_b = 0 \quad (7.17)$$

gegeben.

Weiterhin soll vereinfachend eine für alle Komponenten gleiche, konstante spezifische Wärmekapazität angenommen werden, die Reaktionsenthalpie konstant und die Lewis-Zahl gleich Eins gesetzt werden, so dass die Enthalpie konstant ist und zwischen den Konzentrationen und der Temperatur die Kopplungsbeziehungen

$$\begin{aligned} Y_B &= -\frac{\nu'_B M_B c_p}{(-\Delta H)} (T - T_b) + Y_{B,b}, \\ Y_{O_2} &= -\frac{\nu'_{O_2} M_{O_2} c_p}{(-\Delta H)} (T - T_b) + Y_{O_2,b} \end{aligned} \quad (7.18)$$

gelten. Als Grenzwert für eine kleine Mach-Zahl Ma erhält man aus der Impulsgleichung die Lösung

$$p = const. \quad (7.19)$$

Mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung und (7.18) lässt sich daher die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit sowie die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur ausdrücken. Als Lösung der Kontinuitätsgleichung ergibt sich wieder (7.11). Als einzig verbleibende Differentialgleichung beschreibt die Temperaturgleichung den Verlauf der Profile in x -Richtung

$$\rho_u s_L \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dT}{dx} \right) + \frac{(-\Delta H)}{c_p} w(T). \quad (7.20)$$

Zeldovich und Frank-Kamenetzki führen nun die folgenden Annahmen ein:

1. In der Vorwärmzone ($T \leq T_i$) finden keine Reaktionen statt, das heißt es wird $w = 0$ angenommen.
2. In der Reaktionszone ($T \geq T_i$) kann der konvektive Term auf der linken Seite von (7.20) gegenüber dem diffusiven Term und dem Reaktionsterm vernachlässigt werden.

Besonders die Zulässigkeit der zweiten Annahme ist zunächst schwer einzusehen. Sie wird erst deutlich, wenn auf der Grundlage einer asymptotischen Theorie der Charakter der Reaktionszone als der einer sehr dünnen Grenzschicht eingeführt wird. Eine mathematische Begründung kann durch eine singuläre asymptotische Entwicklung erfolgen.

Aufgrund der ersten Annahme lässt sich (7.20) in der Vorwärmzone integrieren. Für die erste Ableitung ergibt sich bei Berücksichtigung der Randbedingung bei $x = -\infty$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{c_p \rho_u s_L}{\lambda} (T - T_u). \quad (7.21)$$

Führt man die zweite Annahme ein, so kann man (7.20) einmal integrieren, wenn man statt x die Temperatur T als unabhängige Variable einführt. Hierzu ersetzt man den Wärmeleitungsterm durch

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dT}{dx} \right) = \frac{dT}{dx} \frac{d}{dT} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dT}{dx} \right) = \frac{c_p}{\lambda} \frac{1}{2} \frac{d}{dT} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dT}{dx} \right)^2. \quad (7.22)$$

Dann ergibt sich nach Erweiterung mit λ/c_p aus (7.20) die Form

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dT} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dT}{dx} \right)^2 = - \frac{(-\Delta H) \lambda}{c_p^2} w(T). \quad (7.23)$$

Diese Gleichung lässt sich mit der Randbedingung $dT/dx = 0$ und $T = T_b$ bei $x \rightarrow +\infty$ einmal integrieren:

$$\frac{dT}{dx} = \sqrt{2 \frac{(-\Delta H)}{\lambda^2} \int_T^{T_b} \lambda w(T) dT}. \quad (7.24)$$

Zeldovich und Frank-Kamenetzki setzen nun an der Stelle x_i bei $T = T_i$ die Ableitungen aus der Vorwärmzone, (7.21), und der Reaktionszone, (7.24), gleich. Daraus ergibt sich als Bestimmungsgleichung für die Brenngeschwindigkeit

$$\frac{c_p \rho_u s_L}{\lambda_i} (T_i - T_u) = \sqrt{2 \frac{(-\Delta H)}{\lambda_i^2} \int_{T_i}^{T_b} \lambda w(T) dT}. \quad (7.25)$$

Eine Auswertung des Integrals in geschlossener Form ist nur möglich, wenn weitere vereinfachende Annahmen eingeführt werden. Entwickelt man den Term im Exponenten von (7.16) in eine Reihe um T_b und vernachlässigt die höheren Terme, so ergibt sich

$$-\frac{E}{\mathcal{R}T} = -\frac{E}{\mathcal{R}T_b} + \frac{E(T - T_b)}{\mathcal{R}T_b^2}. \quad (7.26)$$

Da sich in der Reaktionszone T von T_b nur wenig unterscheidet, ist es sinnvoll, die dimensionslose Temperatur

$$\Theta = \frac{E(T - T_b)}{\mathcal{R}T_b^2}. \quad (7.27)$$

einzuführen, die bei großem $E/(\mathcal{R}T_b^2)$ von der Ordnung $\mathcal{O}(1)$ bleibt. In der Reaktionszone für $T \approx T_b$ sind auch die Stoffwerte in erster Näherung konstant ($\rho = \rho_b$, $\lambda = \lambda_b$). Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich somit bei Berücksichtigung von (7.17) und (7.18) schreiben

$$w = B\rho_b^2 \frac{c_p \mathcal{R}T_b^2}{(-\Delta H)E} \exp\left(-\frac{E}{\mathcal{R}T_b}\right) \left[-\left(\frac{\nu'_B Y_{O_2,b}}{M_{O_2}} + \frac{\nu'_{O_2} Y_{B,b}}{M_B}\right) \Theta + \frac{\nu'_{O_2} \nu'_B c_p \mathcal{R}T_b^2}{(-\Delta H)E} \Theta^2 \right] \exp \Theta. \quad (7.28)$$

Die Integration liefert

$$\begin{aligned} \int_{T_i}^{T_b} \lambda w dT &= \lambda_b \frac{\mathcal{R}T_b^2}{E} \int_{\Theta_i}^0 w(\Theta) d\Theta \\ &= \frac{\lambda_b B \rho_b^2 c_p \mathcal{R}^2 T_b^4}{(-\Delta H)E} \exp\left(-\frac{E}{\mathcal{R}T_b}\right) \left[\left(\frac{\nu'_B Y_{O_2,b}}{M_{O_2}} + \frac{\nu'_{O_2} Y_{B,b}}{M_B}\right) (1 + (\Theta_i - 1) \exp \Theta_i) \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\nu'_{O_2} \nu'_B c_p \mathcal{R}T_b^2}{(-\Delta H)E} \left(1 - \left(1 - \Theta_i + \frac{\Theta_i^2}{2}\right) \exp \Theta_i\right) \right]. \end{aligned} \quad (7.29)$$

An dieser Stelle wird eine Überlegung eingeführt, die auch nur durch die asymptotische Entwicklung für große Aktivierungsenergien und den dort durchgeführten Überlappungsprozess der Lösungen aus der Vorwärmzone und der Reaktionszone deutlich wird. In dem Integral (7.29) wird Θ_i zunächst durch Θ_u ersetzt, das heißt es wird angenommen, dass die Lösung aus der Reaktionszone bis weit in die Vorwärmzone gültig ist. Dies entspricht der physikalischen Vorstellung, dass unterhalb der Temperatur T_i das Integral in (7.29) wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigbar ist und es daher keinen Unterschied macht, ob zwischen T_i und T_b oder T_u und T_b integriert wird. Da Θ_u bei großen Aktivierungsenergien große negative Werte annimmt, wird in den Termen, die $\exp \Theta_u$ enthalten, Θ_u schließlich durch $-\infty$ ersetzt, so dass diese verschwinden.

Auf der andere Seite wird auf der linken Seite von (7.25) T_i durch T_b und λ_i durch λ_b ersetzt. Damit wird angenommen, dass die Reaktionszone so dünn ist, dass sich die Vorwärmezone bis T_b erstreckt und dass sich T_i von T_b nur wenig unterscheidet. Gleichung (7.25) lautet

$$\begin{aligned} \rho_u s_L &= \sqrt{2 \frac{B \rho_b^2 \lambda_b \mathcal{R}^2 T_b^4}{c_p (T_b - T_u)^2 E^2} \exp\left(-\frac{E}{\mathcal{R}T_b}\right)} S \\ S &= \frac{\nu'_B Y_{O_2,b}}{M_{O_2}} + \frac{\nu'_{O_2} Y_{B,b}}{M_B} + \frac{2 \nu'_{O_2} \nu'_B c_p \mathcal{R}T_b^2}{(-\Delta H)E}. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Der Anteil der einzelnen Terme in S hängt stark vom Mischungsverhältnis $\phi = 1/\lambda$ ab: Im sehr mageren bzw. sehr fetten Gemisch ist $Y_{O_2,b}$ bzw. $Y_{B,b}$ verhältnismäßig

groß, während beide bei stöchiometrischer Mischung verschwinden. Im stöchiometrischen Gemisch ist daher der letzte Term dominant. Somit gilt

$$S = \begin{cases} \frac{\nu'_B Y_{O_2,b}}{M_{O_2}} & \text{für } \phi \ll 1, \\ \frac{2 \nu'_{O_2} \nu'_B c_p \mathcal{R} T_b^2}{(-\Delta H) E} & \text{für } \phi = 1, \\ \frac{\nu'_{O_2} Y_{B,b}}{M_B} & \text{für } \phi \gg 1. \end{cases} \quad (7.31)$$

Abschließend sollen noch einmal die eingeführten Annahmen zusammengestellt werden:

1. In der Vorwärmzone wird die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt.
2. In der Reaktionszone wird der konvektive Term vernachlässigt.
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch eine Reihenentwicklung um T_b approximiert, wobei nur der Exponentialterm entwickelt wird. Die Stoffwerte werden gleich denen bei T_b gesetzt.
4. Die Integration über die Reaktionszone führt zu einem Ergebnis, das einem Integral zwischen den Grenzen $T = -\infty$ und $T = T_b$ entspricht.
5. Bei der Verwendung der Lösung aus der Vorwärmzone wird die Zündtemperatur T_i gleich T_b gesetzt.

Ursprünglich wurde die thermische Flammentheorie von Zeldovich und Frank-Kamenetzki nicht für die Form der Reaktionsgeschwindigkeit (7.16) hergeleitet, die von erster Ordnung sowohl hinsichtlich des Brennstoffes als auch des Sauerstoffes ist. Vielmehr wurden verschiedene Ergebnisse für Reaktionsgeschwindigkeiten nullter, erster und zweiter Ordnung hergeleitet. Der Vergleich mit dem vorliegenden Ergebnis, den Gleichungen (7.30) und (7.31) zeigt, dass eine Reaktion erster Ordnung einem sehr fetten oder sehr mageren Gemisch entspricht, bei dem die jeweils im Mangel vorhandene Komponente den Umsatz bestimmt. Dagegen entspricht das stöchiometrische Gemisch einer Reaktion zweiter Ordnung, da hier beide Komponenten geschwindigkeitsbestimmend sind.

Beispiel 7.12

Berechnen Sie aus der Approximation (7.13) durch Vergleich mit (7.30) diejenige Aktivierungsenergie, die die Änderung der Brenngeschwindigkeit als Funktion der Änderung von T_b beschreibt. Dabei sollen T_u und T_0 konstant gehalten werden.

Lösung

Schreibt man (7.30) näherungsweise als

$$(\rho_u s_L)^2 = \text{const} \exp(-E/\mathcal{R}T_b)$$

und logarithmiert diesen Ausdruck

$$2 \ln(\rho_u s_L) = \ln(\text{const}) - \frac{E}{\mathcal{R}T_b},$$

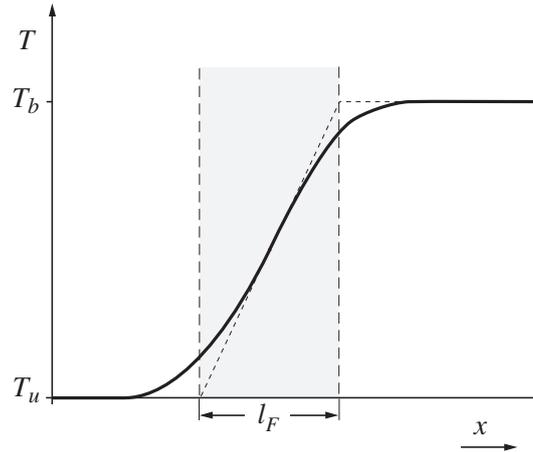


Bild 7.8: Grafische Bestimmung der Flammendicke aus dem Temperaturprofil

so kann die Aktivierungsenergie durch Ableiten nach $1/T_b$ aus

$$\frac{E}{\mathcal{R}} = -2 \frac{d \ln(\rho_u s_L)}{d(1/T_b)} = 2T_b^2 \frac{d}{dT_b} (\ln(\rho_u s_L))$$

ermittelt werden. Wendet man dies auf (7.13) für $\rho_u = \text{const}$ an, so ergibt sich

$$2T_b^2 \frac{d}{dT_b} (\ln(\rho_u s_L)) = \frac{2nT_b}{T_b - T_0} - \frac{2nT_b}{T_b - T_u}.$$

Somit ergibt sich für die Zeldovich-Zahl Ze

$$Ze = n \left(\frac{T_b - T_u}{T_b - T_0} - 1 \right)$$

Darin ist nach (7.14) T_0 lediglich vom Druck abhängig, während T_b nach (7.15) sowohl von der T_u als auch vom Brennstoff-Luft-Verhältnis $\phi = 1/\lambda$ abhängig ist. Wenn die Differenz $T_b - T_0$ gegenüber $T_b - T_u$ klein ist, kann der zweite Term in der Klammer vernachlässigt werden.

7.5 Die Flammendicke und die Flammenzeit

Wir haben in Abschnitt 7.2 die Brenngeschwindigkeit s_L als einen Eigenwert bezeichnet, der sich aus der Lösung der eindimensionalen Bilanzgleichung ergibt. Unter der Annahme einer Einschrittreaktion, bei der nur eine chemische Zeitskala eingeführt wird, und mit der Annahme $Le = 1$, durch die die thermische Diffusivität $a = \lambda/(\rho c_p)$ mit dem Diffusivitätskoeffizienten D gleich gesetzt wird, ergibt sich mit (7.30) eine Beziehung für s_L , die die Einflussgrößen der Diffusivität und der chemischen Zeit wie folgt verknüpft

$$s_L = \sqrt{D/t_c} \quad (7.32)$$

Hierin ist D die mit $\rho = \rho_u$ und $\lambda = \lambda_b$ ermittelte thermische Diffusivität definiert

$$D = \frac{\lambda_b}{\rho_u c_p}, \quad (7.33)$$

während die chemische Zeit durch

$$t_c = \frac{\rho_u E^2 (T_b - T_u)^2}{2B\rho_b^2 (\mathcal{R}T_b^2)^2 S} \exp\left(\frac{E}{\mathcal{R}T_b}\right) \quad (7.34)$$

gegeben ist. Diese Definition enthält im Nenner nicht mehr wie die Definition der Zündverzugszeit (Gleichung (5.17)) die Massenbrüche der Reaktanten, da einer oder beide davon in der Reaktionszone verbraucht sind. Stattdessen tritt die Zeldovich-Zahl, definiert durch

$$Ze = \frac{E(T_b - T_u)}{\mathcal{R}T_b^2} \quad (7.35)$$

quadratisch auf. Da Ze von der Größenordnung $\mathcal{O}(10)$ ist, ist die chemische Zeit t_c um zwei Größenordnungen größer als eine chemische Zeit, die sich, abgesehen vom Dichteverhältnis ρ_u/ρ_b , aus der Reaktionsgeschwindigkeit zum Beispiel für sehr magere Flammen $\phi \ll 1$ als Kehrwert von

$$B \frac{\rho Y_{O_2}}{M_{O_2}} \exp\left(\frac{-E}{\mathcal{R}T}\right) \quad \text{bei } T = T_b, \rho = \rho_b, Y_{O_2} = Y_{O_2,b}$$

errechnen würde. Im engeren Sinne ist t_c daher keine Zeit, die allein durch die Chemie bestimmt wird, sie berücksichtigt auch die Struktur der Flamme. Dies wird deutlich wenn man die Flammendicke aus Dimensionsgründen durch

$$l_F = \frac{D}{s_L} = \frac{\lambda_b}{c_p \rho_u s_L} \quad (7.36)$$

definiert. Dann kann man weiterhin die Flammenzeit

$$t_F = \frac{l_F}{s_L} \quad (7.37)$$

eingeführen. Dies ist die Zeit, die die Flammenfront benötigt, um sich um eine Flammendicke zu bewegen. Der Vergleich zwischen (7.32) und (7.36) bis (7.37) zeigt, dass t_c mit

$$t_c = \frac{D}{s_L^2} = \frac{l_F}{s_L} = t_F \quad (7.38)$$

gleich der Flammenzeit ist.

Die Flammendicke kann anschaulich aus dem Temperaturprofil in der Flammenstruktur ermittelt werden, Bild 7.8. Legt man im Wendepunkt des Profils eine Tangente an und bestimmt deren Schnittpunkte mit den horizontalen Linien bei T_u und T_b , so kann man auf der Abszisse die Länge l_F abgreifen. Ersetzt man in (7.21) die linke Seite durch $(T_b - T_u)/l_F$ und wertet die rechte Seite bei $T = T_b$ aus, so ergibt sich

$$l_F = \frac{\lambda_b}{c_p \rho_u s_L} \quad (7.39)$$

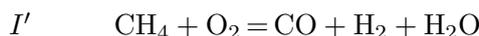
in Übereinstimmung mit (7.36).

Da die Reaktionszone als dünn angenommen wurde, beschreibt die Flammendicke somit die Dicke der Vorwärmzone in der Flammenstruktur. Sie ist auch ein Maß für den Löschabstand d einer Flamme. Dieser ist der Abstand, bei dem eine Flamme verlöscht, wenn sie auf eine kalte Wand trifft. Es gibt die Abschätzung

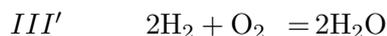
$$d = c l_F, \quad c = 5 - 6.$$

So kann eine Flamme zum Beispiel nicht durch ein Metalldrahtgitter propagieren, wenn der Abstand zwischen den Drähten geringer als d ist. Dies wurde in der Vergangenheit bei Grubenlampen benutzt. Diese Lampen bestanden aus einer offenen Flamme innerhalb eines Drahtgitters. Wenn Grubengas, also Methan, unvorhergesehenerweise in einem Grubenschacht austrat, diffundierte dieses durch das Drahtgitter, was zur Folge hatte, dass die Flamme darin heller leuchtete. Andererseits bestand aber nicht die Gefahr, dass das Grubengas durch die Flamme gezündet werden konnte, da diese wegen des Löschabstandes das Gitter nicht durchqueren konnte. Der Bergmann wusste bei einem helleren Leuchten der Grubenlampe, dass er sich sehr schnell in Sicherheit bringen musste.

Wir haben die Flammentheorie für die vereinfachende Annahme einer Einschrittreaktion mit großer Aktivierungsenergie hergeleitet. Es ist jedoch möglich, ähnliche Theorien auf der Basis von reduzierten Mechanismen vorzunehmen, wie wir sie in Abschnitt 3.8 kennen gelernt haben. Dies ist ausgehend von Methan-Luft-Flammen für viele Kohlenwasserstoffflammen bis hin zu n-Heptan und iso-Oktan und auch für Wasserstoffflammen gelungen. Für Methan ist die Flammenstruktur, die sich aus dem Drei-Schritt-Mechanismus (4.63) ergibt in Bild 7.9 dargestellt. Man erkennt, dass es wie in der thermischen Flammentheorie eine Vorwärmzone gibt, danach schließen sich statt einer jedoch zwei Reaktionszonen an. In der inneren Reaktionszone wird der Brennstoff verbraucht, darin findet der Umsatz entsprechend der Bruttoreaktion



statt. Es werden somit CO und H₂ gebildet, die dort ein Maximum haben. Sie diffundieren einerseits in die Vorwärmzone entgegen der Strömung andererseits auch mit der Strömung in die Oxidationszone, wo sie in den Bruttoreaktionen



verbraucht werden.

Die Dicke l_δ der inneren Reaktionsschicht ist durch den kleinen Parameter δ mit $l_\delta = \delta l_F$ gegeben, der etwa den Wert $\delta = 0,1$ einnimmt. Die Temperatur T^0 innerhalb dieser Schicht entspricht der Temperatur T_0 , die uns bereits bei den Approximationen in Abschnitt 7.3 begegnet ist.

7.6 Flammbarkeitsgrenzen

Aus Bild 7.4 ist ersichtlich, dass bei Methan-Luft-Flammen für $\phi < 0,5$, das heißt $\lambda > 2,0$, keine Messwerte der laminaren Brenngeschwindigkeit mehr existieren. Ähnliches gilt für fette Methan-Luft-Flammen jenseits eines ϕ -Wertes von ca. 1,5. Man findet, dass bei sehr mageren und sehr fetten Brennstoff-Luft-Gemischen sich nach einer Zündung durch einen Zündfunken keine selbsttragende Flamme herausbildet. Die Grenzkonzentration des Brennstoffs, bei der dies beobachtet wird, wird als magere bzw. fette Flammbarkeitsgrenze (fälschlich manchmal auch Zündgrenze) bezeichnet. Die Kenntnis dieses Grenzwertes ist für praktische Fragestellungen von großer Bedeutung. Sie führt zum Beispiel zu der Forderung, dass in Laborräumen, in denen mit brennbaren Gasen oder Flüssigkeiten gearbeitet wird, die Brennstoffkonzentration immer deutlich unter dem angegebenen Grenzwert liegen muss. Dies

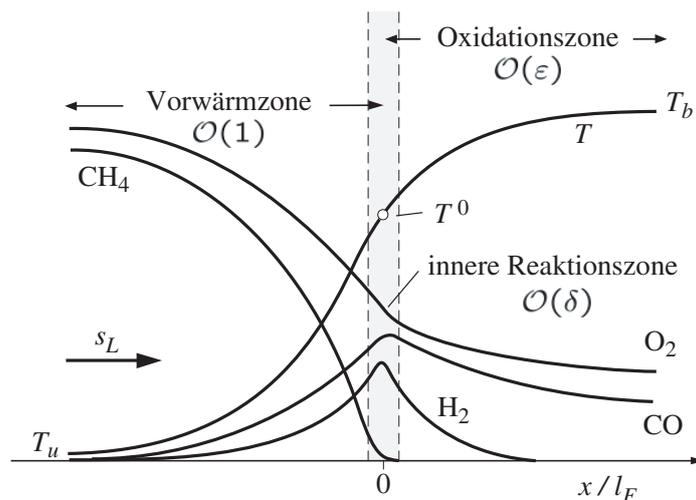


Bild 7.9: Struktur einer stöchiometrischen Methan-Luft-Flamme, bestehend aus der Vorwärmzone, der inneren Reaktionszone und der Oxidationszone

muss durch geeignete Sensoren überprüft werden, die ein Alarmsignal aussenden, damit eine Gasexplosion, ausgelöst durch einen zufällig herbeigeführten elektrischen Funken, rechtzeitig vermieden werden kann.

In Bild 7.10 sind die mageren und fetten Flammbarkeitsgrenzen für Wasserstoff-Luft- und Methan-Luft-Flammen für verschiedene Temperaturen T_u des Gemisches über der Luftzahl λ dargestellt. Man sieht, dass der Bereich eines flammbaren Gemisches für Wasserstoff-Luft-Gemische deutlich breiter ist als für Methan-Luft-Gemische und dass er in beiden Fällen mit steigender Temperatur größer wird. Vor allem die magere Flammbarkeitsgrenze von Wasserstoff-Luft-Flammen liegt oberhalb von $\lambda = 3,0$. Dies illustriert verglichen mit Kohlenwasserstoffflammen auch die größere Gefährlichkeit von Wasserstoff bei Gasexplosionen. Solche Explosionen sind zum Beispiel in Kernkraftwerken aufgetreten, bei denen bei einem Störfall Wasserstoff austreten kann.

Wir wollen uns nun insbesondere für die magere Flammbarkeitsgrenze die Frage stellen, ob es eine theoretisch begründete Grenze gibt, jenseits derer eine Flamme sich nicht mehr selbsttragend ausbreitet. Die Frage ist umso wichtiger, als die thermische Flammentheorie eine solche Grenze nicht vorhersagt. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit s_L von T_b in (7.30) wird diese zwar bei kleinen Werten von T_b , wie sie sich bei einer Verringerung der Brennstoffkonzentration ergeben, sehr klein aber niemals Null. Es ist jedoch zu erwarten, dass Wärmeverluste, wie sie schon bei der Theorie der thermischen Explosion (Kapitel 5.1.2) berücksichtigt wurden, die Flammenausbreitung verringern und schließlich ganz zum Erliegen bringen. Dazu führen wir einen Wärmeverlust q_v der Form

$$q_v = -h(T - T_u) \tag{7.40}$$

ein und schreiben die Temperaturgleichung (7.20) in der Form

$$\rho_u s_L \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dT}{dx} \right) + \frac{(-\Delta H)}{c_p} w - \frac{h(T - T_u)}{c_p}. \tag{7.41}$$

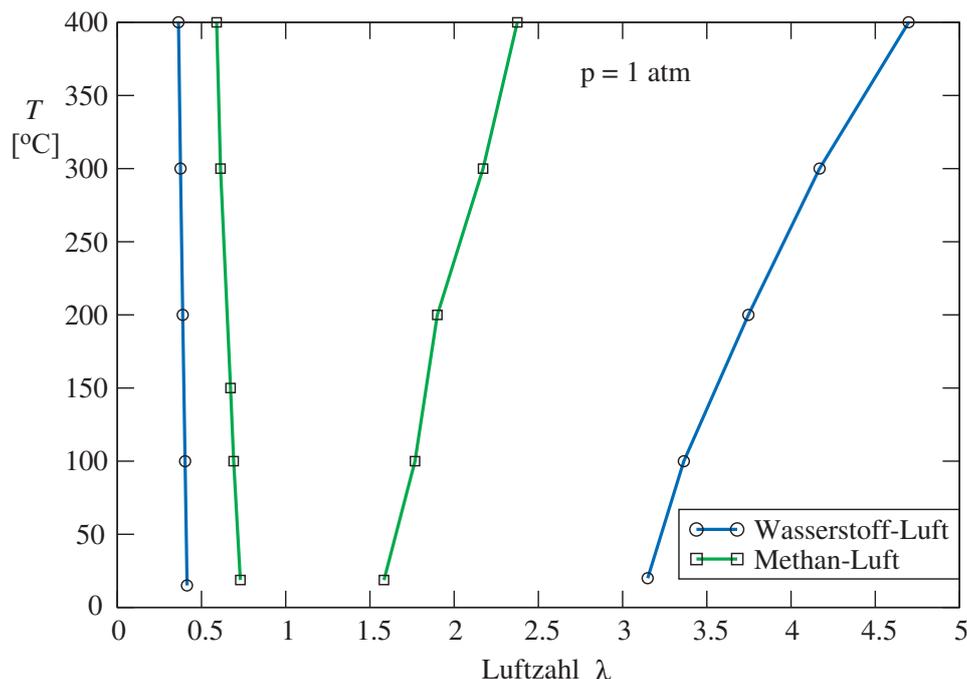


Bild 7.10: Fette und magere Flammbereichsgrenzen für Wasserstoff-Luft und Methan-Luft-Flammen bei $p = 1$ bar und ansteigender Temperatur (nach Coward, H.F.)

Da ein sehr mageres Gemisch betrachtet werden soll, kann die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich als Funktion des Brennstoffs angesetzt werden

$$w = B \frac{\rho Y_B}{M_B} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (7.42)$$

Dies lässt sich dadurch begründen, dass im ersten Term von (7.30)₂ die relative Veränderung von $Y_{O_2,b}$ als klein angenommen werden kann. Dieser Term kann somit im Frequenzfaktor B erfasst werden.

Nimmt man weiterhin für den Diffusionsstrom den binären Ansatz (6.42) an, so lautet die Gleichung für den Brennstoff-Massenbruch

$$\rho_u s_L \frac{dY_B}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\rho D_i \frac{dY_B}{dx} \right) - \nu'_B M_B w. \quad (7.43)$$

Eine Kopplungsbeziehung wie in (7.18) lässt sich zwischen (7.41) und (7.43) nicht mehr herstellen, da der Wärmeverlustterm die Ähnlichkeit der beiden Gleichungen verhindert. Aus (7.18) kann jedoch für vollständige Verbrennung mit $Y_{B,b} = 0$ bei $T = T_u$ eine Beziehung für $(-\Delta H)/c_p$ in (7.41) hergeleitet werden

$$(-\Delta H)/c_p = \nu'_B M_B (T_b - T_u)/Y_{B,u}. \quad (7.44)$$

Führt man nun für die Temperatur in (7.41) die dimensionslose Temperatur $T^* = (T - T_u)/(T_b - T_u)$ und für den Massenbruch Y_B die normierte Größe $Y^* = Y_B/Y_{B,u}$ ein, so lässt sich der Reaktionsterm durch Addition der beiden so erhaltenen Gleichungen eliminieren und man erhält für die dimensionslose Enthalpie

$$H^* = T^* + Y^* - 1 \quad (7.45)$$

die Gleichung

$$\rho_u s_L \frac{dH^*}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\rho D \frac{dH^*}{dx} \right) - \frac{h}{c_p} T^*. \quad (7.46)$$

Hierin ist wiederum die Lewis-Zahl $Le = \lambda / (\rho c_p D_i)$ zu eins gesetzt worden.

Es ist weiterhin sinnvoll, einen Referenzwert $(\rho_u s_L)_{\text{ref}}$ für den Massenstrom durch die Flamme einzuführen, der demjenigen ohne Wärmeverluste entspricht. Führt man die dimensionslose Koordinate

$$x^* = (\rho_u s_L)_{\text{ref}} \int_0^x (\rho D)^{-1} dx \quad (7.47)$$

ein, wobei mit $x = 0$ die Lage der dünnen Reaktionszone festlegt ist, so kann man den Faktor ρD in die Koordinate ziehen. Dividiert man die Gleichung weiterhin durch $(\rho_u s_L)_{\text{ref}}^2$ und führt den dimensionslosen Massenstrom

$$M = \frac{\rho_u s_L}{(\rho_u s_L)_{\text{ref}}} \quad (7.48)$$

ein, so ergibt sich schließlich

$$M \frac{dH^*}{dx^*} = \frac{d^2 H^*}{dx^{*2}} - \pi T^*. \quad (7.49)$$

Darin ist

$$\pi = \frac{\rho D h}{(\rho_u s_L)_{\text{ref}}^2 c_p} \quad (7.50)$$

der dimensionslose Wärmeverlust-Koeffizient. Er wird umso größer, je kleiner s_L wird. Dies weist darauf hin, dass sich wegen der größeren Verweilzeit langsam propagierender Flammen der Einfluss des Wärmeverlustes verstärkt. Gl. (7.49) kann über die Vorwärmzone von $x^* = -\infty$ bis $x^* = 0_+$ einmal integriert werden. Hierin bezeichnet $x^* = 0_+$ den Ort unmittelbar hinter der als unendlich dünn angenommenen Reaktionszone. Mit $H^*(-\infty) = 0$ ergibt sich

$$M H^*(0_+) = \frac{dH^*}{dx^*} \Big|_{0_+} - \pi \int_{-\infty}^0 T^* dx^*. \quad (7.51)$$

Die Temperatur T^* wird nun für einen als klein angenommenen Parameter π um die Temperatur T_0^* ohne Wärmeverluste entwickelt

$$T^* = T_0^* (1 + \pi z). \quad (7.52)$$

Macht man (7.41) in der gleichen Weise wie (7.49) dimensionslos, so gilt hierfür in der chemisch inerten Vorwärmzone $x^* < 0$

$$M \frac{dT_0^*}{dx^*} = \frac{d^2 T_0^*}{dx^{*2}} \quad (7.53)$$

mit der Lösung

$$T_0^* = \exp(M x^*), \quad x^* < 0. \quad (7.54)$$

Für $x^* \geq 0$ bleibt $T_0^* = 1$ und $Y^* = 0$. Daher gilt für $x^* = 0_+$ mit (7.45)

$$H^*(0_+) = \pi z(0_+). \quad (7.55)$$

wobei $T_{b,\text{ref}}$ dem Wert $T_0^* = 1$ entspricht, und entwickelt man T_b um $T_{b,\text{ref}}$

$$\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_{b,\text{ref}}} = - \frac{T_b - T_{b,\text{ref}}}{T_{b,\text{ref}}^2}, \quad (7.62)$$

so ergibt sich aus (7.60)

$$M^2 = \exp(\pi Ze z(0_+)) \quad (7.63)$$

Darin ist mit Ze die Zeldovich-Zahl nach (7.35) bei $T_b = T_{b,\text{ref}}$ bezeichnet.

Mit (7.59) und (7.63) stehen zwei Gleichungen zur Verfügung, aus denen sich $z(0_+)$ eliminieren lässt. Es ergibt sich für M^2 die Beziehung

$$M^2 \ln M^2 = -2 \pi Ze \quad (7.64)$$

Da πZe von der Größenordnung $\mathcal{O}(1)$ sein muss und Ze groß ist, zeigt dies auch, dass π klein sein muss, wie oben angenommen. Trägt man M über dem Produkt πZe in Bild 7.12 auf, so ergibt sich ein Verlauf, wie wir ihn für das Verlöschen eines Strömungsreaktors (Kapitel 5.2) kennen. Wenn man hier bei festgelegtem Wert der Zeldovich-Zahl (zum Beispiel $Ze = 10$) den Wärmeverlustparameter erhöht, so sinkt M ausgehend von $M = 1$ zunächst langsam. Bei $M = 0,61$ ergibt sich jedoch eine senkrechte Tangente und damit ein Verlöschen der Flamme. Anmerkung: In Bild 7.11 ist auch eine Kurve eingezeichnet, die sich aus der Vier-Schritt-Kinetik für Methan ergibt, sie zeigt qualitativ denselben Verlauf.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass Wärmeverluste zum Verlöschen einer Vormischflamme führen können, und dies umso eher, je kleiner der Massenstrom durch die Flamme selbst ist. Aus Überschlagsrechnungen ergibt sich für Kohlenwasserstoffflammen hieraus ein Zahlenwert von ca. $s_L = 5 \text{ cm/s}$.

Wir wollen uns nun abschließend die Frage stellen, ob es nicht auch eine kinetisch bedingte Flammbarkeitsgrenze gibt. In Bild 7.9 war die Struktur einer Methan-Flamme abgebildet worden, wobei die Temperatur T^0 der inneren Schicht der Temperatur T_0 in der Approximationsformel (7.13) entsprach. Die Temperatur T^0 stellt eine „cross-over“-Temperatur zwischen Kettenabbruch und Kettenverzweigung dar. Sie ist somit kinetisch bedingt. Die Formel (7.13) hat gegenüber derjenigen aus der thermischen Flammentheorie die Eigenschaft, dass sich bei $T_b = T_0$ die Brenngeschwindigkeit zu $s_L = 0$ ergibt. Aus der Approximation (7.14) ergab sich, dass T_0 nur vom Druck, jedoch nicht vom Brennstoffanteil im Gemisch abhängt. Physikalisch kann man $T_b = T_0$ somit dadurch erreichen, dass man T_b durch Verringerung des Brennstoffanteils im Gemisch absenkt. Wegen des geringen Brennstoffanteils wird schließlich nicht einmal mehr die innere Temperatur T^0 , das heißt die „cross-over“-Temperatur erreicht. Dann findet auch keine Kettenverzweigung mehr statt. Dies entspricht der Annäherung an die magere Flammbarkeitsgrenze.

Setzt man in den Kopplungsbeziehungen (7.18) somit $T = T^0$ und $Y_{B,b} = 0$, so ergibt sich für den Massenbruch des Brennstoffs an der mageren Flammbarkeitsgrenze im Vergleich zum Massenbruch des stöchiometrischen Gemisches

$$Y_{B,u,\text{Fl}} = \frac{T^0 - T_u}{T_{st} - T_u} Y_{B,u,\text{st}}$$

Berechnet man zum Beispiel für Methan-Luft-Flammen bei $T_u = 300 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$ aus (7.14) $T^0 = 1219 \text{ K}$ und aus Tabelle 6.2 $T_{st} = 2229 \text{ K}$, so ergibt sich

$$Y_{B,u,\text{Fl}} = 0,476 Y_{B,u,\text{st}}$$

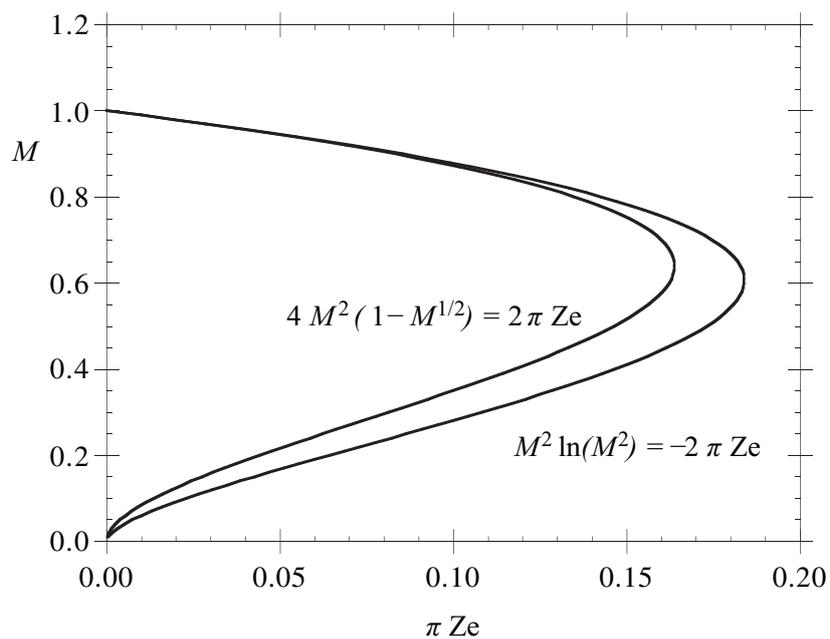


Bild 7.12: Änderung des dimensionslosen Massenstroms M durch die Flamme als Funktion des Wärmeverlustparameters πZe

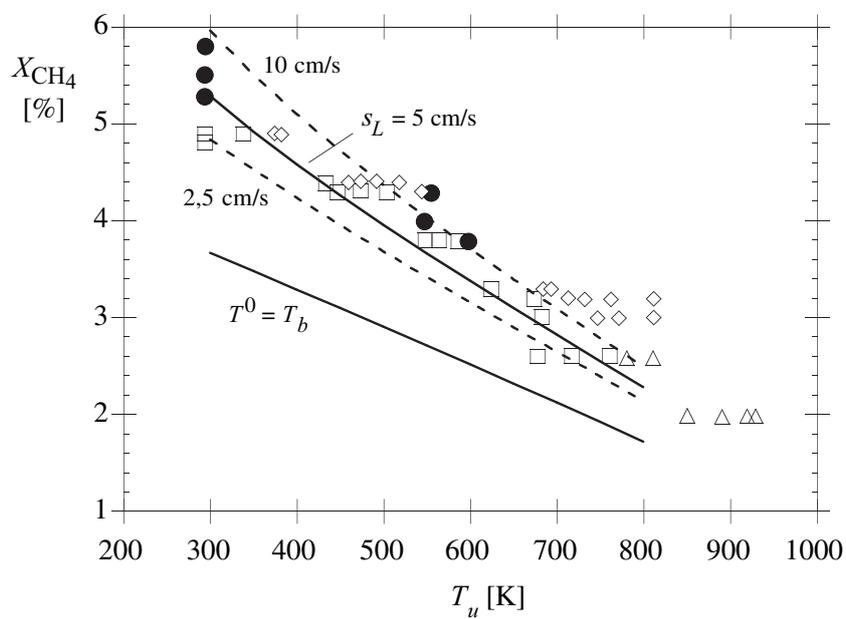


Bild 7.13: Vergleich des berechneten Molenbruchs von CH_4 an der mageren Flammbarkeitsgrenze mit Daten von Hustad und Sonju (Hustad, J.E., Sonju, O.K., *Combustion and Flame* 71, S. 283-294 (1988))

Dies entspricht einem λ -Wert von 2,16 und stellt einen oberen Wert für die magere Flammbarkeitsgrenze für Methan-Luft-Flammen dar.

Für reale Situationen verlöscht die Flamme deutlich früher. Dies kann man berücksichtigen, indem aus (7.13) für endliche Werte von s_L iterativ den Grenzwert $Y_{B,u}$ bestimmt. Dies ist für ansteigende Werte der Temperatur T_u gemacht worden und in Bild 7.13 mit neueren Messwerten verglichen worden. Man sieht, dass der Molenbruch an der mageren Flammbarkeitsgrenze mit steigender Temperatur abnimmt. Dies entspricht der Aufweitung des Gebietes flammbaren Gemischs in Bild 7.10. Des Weiteren ist aus Bild 7.13 ersichtlich, dass der Fall $T^0 = T_b$ einen unteren Wert des Molenbruchs darstellt. Dieser ist kinetisch bedingt, da Wärmeverluste hierbei nicht berücksichtigt wurden.

8 Laminare Diffusionsflammen

In der Mehrzahl der technischen Verbrennungsprozesse (zum Beispiel in industriellen Feuerungen, in Stahlbetrieben, aber auch im Dieselmotor) werden Brennstoff und Sauerstoff dem Brennraum getrennt zugeführt, so dass erst dort die Mischung und anschließend die Verbrennung stattfindet. Die Mischung erfolgt durch Konvektion und Diffusion, die entstehenden Flammen nennt man Diffusionsflammen. Das einfachste Beispiel für eine Diffusionsflamme ist eine Kerzenflamme (siehe Bild 8.1). Dort verdampft Paraffin am Docht der Kerze und diffundiert in die umgebende Luft. Gleichzeitig strömt Luft durch freie Konvektion aus der Umgebung zur Flamme und mischt sich mit dem Paraffindampf. Die Verbrennung findet in erster Näherung dort statt, wo die Konzentrationen von Sauerstoff und Brennstoff ein stöchiometrisches Gemisch bilden. Durch diese Bedingung $Z = Z_{st}$ wird die Fläche stöchiometrischer Mischung festgelegt. (Definition des Mischungsbruchs Z siehe unten). In dieser Fläche und ihrer unmittelbaren Umgebung werden Brennstoff und Sauerstoff nahezu vollständig verbraucht. Sie werden durch Konvektion und Diffusion nachgeliefert, während die Reaktionsprodukte ins Innere der Flamme und in die Umgebung transportiert werden. Die höchsten Temperaturen herrschen ebenfalls in der Nähe der Fläche stöchiometrischer Mischung. Das gelbe Leuchten einer Kerzenflamme rührt in erster Linie von der Strahlung her, die von mikroskopisch kleinen Rußpartikeln emittiert wird. Sie werden im fetten Bereich gebildet und danach durch die Fläche stöchiometrischer Mischung in den mageren Bereich der Flamme transportiert, wo sie in der sauerstoffhaltigen Umgebung im Allgemeinen wieder verbrennen. Das Rußen von Kerzenflammen tritt auf, wenn die Verweilzeit der Rußpartikel im Bereich oxidierender Umgebung und hoher Temperaturen zu kurz ist, um sie wieder zu verbrennen.

Eine sehr wichtige Eigenschaft von Diffusionsflammen ergibt sich aus der Betrachtung der relativen Zeiten, die für Konvektion und Diffusion in die Fläche stöchiometrischer Mischung einerseits und für die dort ablaufenden Reaktionen andererseits benötigt werden. Für technische Verbrennungsprozesse in Diffusionsflammen findet man, dass die charakteristische Zeit der Konvektion und Diffusion etwa von der gleichen Größenordnung ist, während die für die Reaktion benötigte charakteristische Zeit sehr viel kleiner ist. Dies ist der Grenzfall schneller chemischer Reaktionen. Für

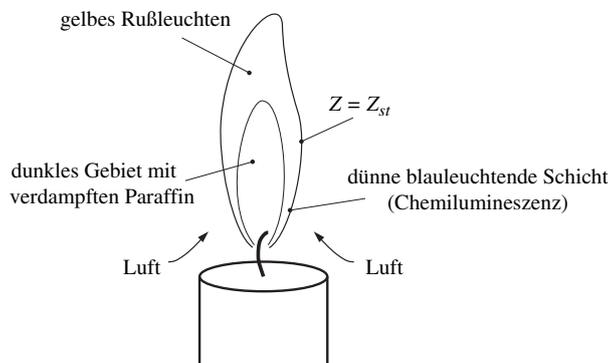


Bild 8.1: Die Kerzenflamme als klassisches Beispiel einer laminaren Diffusionsflamme

diesen Fall ist die Mischung der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt; dies wird vielfach auch durch den Begriff „gemischt=verbrannt“ ausgedrückt. Die theoretische Beschreibung von Diffusionsflammen geht vielfach von der Annahme schneller chemischer Reaktionen aus und kann wichtige globale Eigenschaften von Diffusionsflammen wie die Flammenlänge, damit sehr gut beschreiben, ohne die Einzelheiten der chemischen Kinetik berücksichtigen zu müssen. Andere wichtige Phänomene jedoch, zum Beispiel das Abheben und Verlöschen von Diffusionsflammen und die Bildung von Schadstoffen können dagegen nur erklärt werden, wenn die chemischen Reaktionsvorgänge explizit berücksichtigt werden. Dies bedeutet, dass bei diesen Prozessen die charakteristischen Zeiten von Strömung, Diffusion und Reaktion von der gleichen Größenordnung sind.

8.1 Der Mischungsbruch

Vielfach, zum Beispiel in Laboruntersuchungen, aber auch in technischen Systemen, werden nur zwei Ströme, nämlich Brennstoff und ein Oxidator, das heißt Luft oder auch reiner Sauerstoff, getrennt zugeführt und miteinander gemischt und verbrannt. Dabei enthält der Brennstoffstrom oft nur eine Komponente und im allgemeinen keinen Sauerstoff und der Oxidatorstrom keinen Brennstoff. Bei der Verbrennung in Luft muss der Inertanteil der Luft berücksichtigt werden. Luft enthält in Volumenanteilen oder Molenbrüchen 20,99%O₂, 78,01%N₂, 0,93% Argon, 0,03%CO, 0,01%H₂, 0,01% weitere Edelgase. Näherungsweise kann man jedoch meist von einer molaren Zusammensetzung von 21%O₂ und 79%N₂ ausgehen, bzw. einen Massenbruch $Y_{O_2,L} = 0,232$ verwenden. Beim Brenngasstrom besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass neben dem Brennstoff inerte Bestandteile vorkommen. So ist zum Beispiel im Erdgas neben Methan bis zu 15% Stickstoff enthalten.

Im folgenden soll der Brenngasstrom mit dem Index 1 und der Oxidatorstrom mit dem Index 2 bezeichnet werden. Der Mischungsbruch soll definiert werden als der Massenanteil des Brennstoffstroms im Gemisch

$$Z = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}. \quad (8.1)$$

Er kann zwischen Null und Eins variieren, im Brennstoffstrom ist $Z = 1$ und im Oxidatorstrom ist $Z = 0$. Bezeichnet man nun den Massenbruch des Brennstoffs im Brennstoffstrom mit $Y_{B,1}$ und denjenigen des Sauerstoffs im Oxidatorstrom mit $Y_{O_2,2}$ (bei der Verbrennung in Luft ist $Y_{O_2,2} = 0,232$), so liegen vor der Verbrennung im Gemisch die folgenden Massenbrüche von Brennstoff und Sauerstoff vor

$$\begin{aligned} Y_{B,u} &= Y_{B,1} Z \\ Y_{O_2,u} &= Y_{O_2,2} (1 - Z) \end{aligned} \quad (8.2)$$

Setzt man dies in (2.36) ein und löst nach Z auf, so ergibt sich für den Mischungsbruch

$$Z = \frac{\nu Y_B - Y_{O_2} + Y_{O_2,2}}{\nu Y_{B,1} + Y_{O_2,2}} \quad (8.3)$$

Für stöchiometrische Zusammensetzung heben sich die ersten beiden Terme im Zähler von (8.3) auf, so dass sich der stöchiometrische Mischungsbruch zu

$$Z_{st} = \left[1 + \nu \frac{Y_{B,1}}{Y_{O_2,2}}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{\nu'_{O_2} M_{O_2} Y_{B,1}}{\nu'_B M_B Y_{O_2,2}}\right]^{-1} \quad (8.4)$$

ergibt.

Für eine vorgegebene Zusammensetzung des Brennstoffstroms und des Oxidatorstroms beschreibt der Mischungsbruch die örtliche Zusammensetzung vor der Verbrennung. Damit sind mit (8.2) auch die Massenbrüche der Elemente im Gemisch vor der Verbrennung bekannt. Wenn man nun annimmt, dass die Vereinfachungen, die zu (6.58) führten, gemacht werden können und somit während der Verbrennung örtlich das Verhältnis der Elementenmassenbrüche gleich bleibt, also keine Entmischung, zum Beispiel durch Diffusion mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten wie in (6.56) auftritt, so beschreibt der Mischungsbruch auch die elementare Zusammensetzung während und insbesondere auch am Ende des Verbrennungsvorgangs. Die Bezeichnung Z_j ist daher in Anlehnung an die Bezeichnung Z_j für die Elemente gewählt worden.

Der Mischungsbruch kann auch für beliebige Brennstoffe eingeführt werden, solange nur ein Brennstoffstrom besteht. Für die Verbrennung in Luft kann das Verhältnis l als Masse der Luft pro Masse Brennstoff geschrieben werden

$$l = \frac{m_2}{m_B} = \frac{m_2}{Y_{B,1} m_1}. \quad (8.5)$$

Geht man von den Massenströmen \dot{m}_1 und \dot{m}_2 auf die Massen m_1 und m_2 über, so ist der Mischungsbruch

$$Z = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{1}{1 + l Y_{B,1}} = \frac{1}{1 + \lambda l_{\min} Y_{B,1}} \quad (8.6)$$

Der stöchiometrische Mischungsbruch ist dann mit $\lambda = 1$ gegeben durch

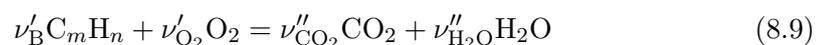
$$Z_{st} = [1 + l_{\min} Y_{B,1}]^{-1}. \quad (8.7)$$

Mit Hilfe von (8.6) und (8.7) kann man die folgende Gleichung zwischen Z und λ herleiten

$$\lambda = \frac{Z_{st}}{Z} \frac{1 - Z}{1 - Z_{st}} \quad (8.8)$$

Diese wichtige Beziehung zeigt, dass der Mischungsbruch mit dem Luftverhältnis λ in eindeutiger Weise verknüpft ist und nur eine andere Form zur Beschreibung des lokalen Verhältnisses der Luft- zur Brennstoffmasse darstellt.

Der Mischungsbruch Z ist als Massenverhältnis für die Berechnung von Verbrennungsproblemen besonders günstig, da er durch einfache, oft lineare Beziehungen mit den Massenbrüchen Y_i der Komponenten verknüpft werden kann. Man kann für den Mischungsbruch Z ebenso wie für die Massenbrüche Y_i der chemischen Komponenten eine Bilanzgleichung herleiten. Anders als bei den Massenbrüchen enthält die Bilanzgleichung für den Mischungsbruch jedoch keinen chemischen Quellterm, was erhebliche Vorteile mit sich bringt. Um die Bilanzgleichung für den Mischungsbruch abzuleiten, kann man zum Beispiel für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsprechend der Bruttoreaktionsgleichung



von Gleichung (6.58) ausgehen, bei der alle Diffusionskoeffizienten $D_i = D$ als gleich angenommen worden waren

$$\rho \frac{\partial Z_j}{\partial t} + \rho v_\alpha \frac{\partial Z_j}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho D \frac{\partial Z_j}{\partial x_\alpha}), \quad j = C, H, O. \quad (8.10)$$

Der Einfachheit halber setzen wir $\nu'_B = 1$, so dass die Elementenmassenbrüche durch

$$\frac{Z_C}{mM_C} = \frac{Z_H}{nM_H} = \frac{Y_{B,u}}{M_B}, \quad Z_O = Y_{O_2,u} \quad (8.11)$$

gegeben sind. Aus der Beziehung

$$\left. \frac{Y_{O_2,u}}{Y_{B,u}} \right|_{st} = \frac{\nu'_{O_2} M_{O_2}}{\nu'_B M_B} \equiv \nu$$

für die stöchiometrische Zusammensetzung (siehe auch (2.35)), hier geschrieben als

$$2 \frac{Y_{O_2,u}}{\nu'_{O_2} M_{O_2}} = 2 \frac{Y_{B,u}}{M_B} = \frac{Z_C}{mM_C} + \frac{Z_H}{nM_H} \quad (8.12)$$

folgt, dass der kombinierte Elementenmassenbruch

$$\beta = \frac{Z_C}{mM_C} + \frac{Z_H}{nM_H} - 2 \frac{Z_O}{\nu'_{O_2} M_{O_2}} \quad (8.13)$$

bei stöchiometrischer Mischung verschwindet.

Normiert man ihn nun so, dass er im Brennstoffstrom den Wert 1 und im Oxidatorstrom den Wert 0 annimmt, so definiert man den Mischungsbruch als

$$Z = \frac{\beta - \beta_2}{\beta_1 - \beta_2}.$$

Dies führt zu

$$Z = \frac{Z_C/(mM_C) + Z_H/(nM_H) + 2(Y_{O_2,2} - Z_O)/(\nu'_{O_2} M_{O_2})}{Z_{C,1}/(mM_C) + Z_{H,1}/(nM_H) + 2Y_{O_2,2}/(\nu'_{O_2} M_{O_2})} \quad (8.14)$$

Ähnliche lineare Beziehungen zwischen den Massenbrüchen der Elemente und dem Mischungsbruch kann man auch für beliebige Brennstoffe (vergleiche Abschnitt 2.7) herleiten. Man erkennt, dass der Mischungsbruch eine normierte Kombination von Elementenmassenbrüchen darstellt. Er bleibt somit wie diese während der Verbrennung erhalten. Da der Mischungsbruch Z eine Linearkombination der Elementenmassenbrüche Z_j ist, erhält man aus (8.10) die analoge Erhaltungsgleichung

$$\rho \frac{\partial Z}{\partial t} + \rho v_\alpha \frac{\partial Z}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\rho D \frac{\partial Z}{\partial x_\alpha} \right) \quad (8.15)$$

mit den Randbedingungen $Z = 0$ im Oxidatorstrom und $Z = 1$ im Brennstoffstrom.

8.2 Das Flammenflächenmodell

Das Flammenflächenmodell ist von Burke und Schumann bereits 1928 eingeführt worden (*Burke, S.P. und Schumann, T.E.W., „Diffusion flames“, First Symposium (International) on Combustion, S. 2-11, The Combustion Institute, Pittsburgh (1928)*). Es ist durch die Annahme gekennzeichnet, dass die Verbrennung in einer Diffusionsflamme in einer singulären Fläche bei stöchiometrischer Mischung stattfindet. Brennstoff und Sauerstoff diffundieren von entgegengesetzten Seiten in die

Flammenfläche hinein und verschwinden dort, während die Produktkomponenten und die Temperatur dort ein singuläres Maximum haben. Mathematisch ergibt sich das Flammenflächenmodell für den Grenzfall unendlich großer Verweilzeiten unter der Voraussetzung vollständiger Verbrennung für nur eine einzige chemische Bruttoreaktion, zum Beispiel der Form (8.9). Dann ist im mageren Gemisch ($0 < Z < Z_{st}$) noch Sauerstoff und im fetten Gemisch noch Brennstoff ($Z_{st} < Z < 1$) vorhanden. Da der Mischungsbruch die elementare Zusammensetzung für einen gegebenen Brennstoff bereits vollständig festlegt, liegt es nahe, die Zusammensetzung des verbrannten Gemisches als Funktion des Mischungsbruches darzustellen. Dazu soll zunächst das magere Gemisch betrachtet werden. Dort ist der Brennstoff vollständig verbrannt und aus (8.3) und (8.4) ergibt sich

$$Y_{B,b} = 0, \quad Y_{O_2,b} = Y_{O_2,2} \left(1 - \frac{Z}{Z_{st}} \right), \quad 0 \leq Z \leq Z_{st}. \quad (8.16)$$

Diese Beziehung zeigt einen linearen Abfall von Y_{O_2} mit Z auf der Oxidatorseite ausgehend von $Y_{O_2,2}$ bis zum Wert von $Y_{O_2} = 0$ bei $Z = Z_{st}$. Um die Massenbrüche der Produkte CO_2 und H_2O berechnen zu können müssen wir von den Elementenmassenbrüchen ausgehen, da diese während der Verbrennung erhalten bleiben $Z_{j,u} = Z_{j,b}$. Die Massenbrüche der Elemente C und H sind proportional zu $Y_{B,u}$ und mit (8.2) auch zu Z . Mit (2.11), (8.2) und (8.11) ergibt sich für $j = C$ und $j = H$ im verbrannten Zustand für das magere Gemisch ($0 \leq Z \leq Z_{st}$)

$$\begin{aligned} Z_C &= \frac{m M_C}{M_B} Y_{B,1} Z = \frac{M_C}{M_{CO_2}} Y_{CO_2,b}, \\ Z_H &= \frac{n M_H}{M_B} Y_{B,1} Z = \frac{2 M_H}{M_{H_2O}} Y_{H_2O,b}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} Y_{CO_2,b} &= Y_{B,1} Z \frac{m M_{CO_2}}{M_B}, \\ Y_{H_2O,b} &= \frac{1}{2} Y_{B,1} Z \frac{n M_{H_2O}}{M_B}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Dies kann auch als

$$\begin{aligned} Y_{CO_2,b} &= Y_{CO_2,st} \frac{Z}{Z_{st}}, \\ Y_{H_2O,b} &= Y_{H_2O,st} \frac{Z}{Z_{st}}. \end{aligned} \quad (8.19)$$

geschrieben werden, wobei $Y_{CO_2,st}$ und $Y_{H_2O,st}$ aus (8.18) bei $Z = Z_{st}$ folgen. Im fetten Gemisch ist dagegen der Sauerstoff vollständig verbraucht, so dass aus (8.3) und (8.4) folgt

$$Y_{B,b} = Y_{B,1} \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}}, \quad Y_{O_2,b} = 0, \quad Z_{st} \leq Z \leq 1. \quad (8.20)$$

Die Massenbrüche ergeben sich analog aus der Elementenbilanz

$$Y_{CO_2,b} = Y_{CO_2,st} \frac{1 - Z}{1 - Z_{st}}, \quad Y_{H_2O,b} = Y_{H_2O,st} \frac{1 - Z}{1 - Z_{st}}. \quad (8.21)$$

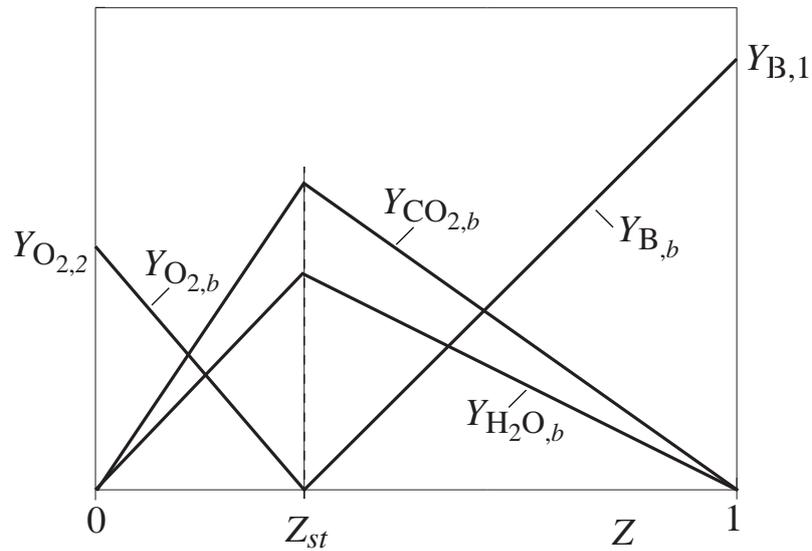


Bild 8.2: Die sich aus dem Flammenflächenmodell ergebenden Profile der Massenbrüche als Funktion des Mischungsbruchs

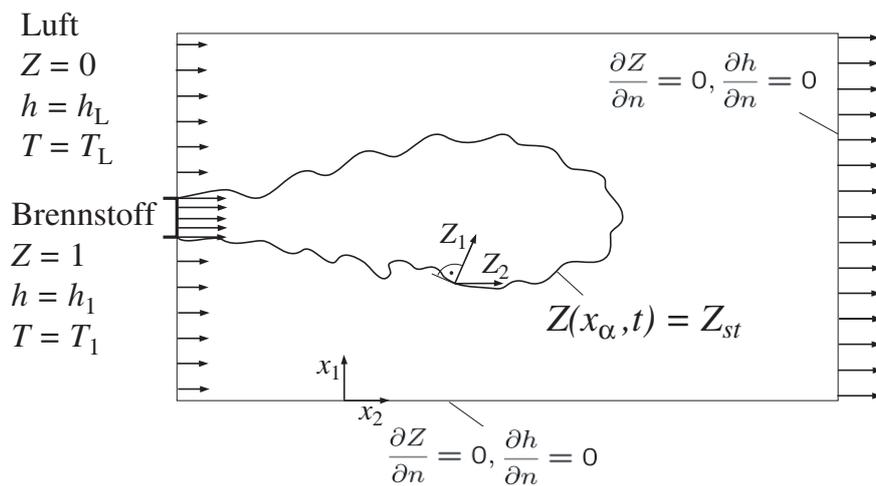


Bild 8.3: Beispiel einer Diffusionsflamme in einem Brennraum mit adiabaten Wänden

Der Verlauf der Massenbrüche über Z ist in Bild 8.2 schematisch gezeigt. Man sieht, dass $Y_{B,b}$ und $Y_{O_2,b}$ bei Z_{st} verschwinden, während $Y_{CO_2,b}$ und $Y_{H_2O,b}$ dort ihr Maximum haben.

Zur Bestimmung der Temperatur als Funktion des Mischungsbruches bei vollständiger Verbrennung soll von (2.106) ausgegangen werden. Zunächst ist die Temperatur T_u als Funktion des Mischungsbruches zu bestimmen. Dazu soll zunächst die Enthalpiegleichung (6.51) für den Fall konstanten Druckes (dies ist bei offenen Diffusionsflammen mit sehr guter Näherung der Fall) und vernachlässigbarer Wärmestrahlung betrachtet werden

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho v_\alpha \frac{\partial h}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_\alpha} \right). \quad (8.22)$$

Dabei war die Lewis-Zahl $Le = \lambda / (\rho c_p D)$ zu eins gesetzt worden, so dass die Gleichung für den Mischungsbruch (8.14) und die Enthalpiegleichung (8.22) gleich werden. Setzt man darüberhinaus noch vergleichbare Randbedingungen voraus, zum Beispiel $h = h_1$ im Brennstoffstrom bei $Z = 1$ und $h = h_2$ im Oxidatorstrom bei $Z = 0$, wobei sowohl für Z als auch für h an allen anderen Berandungen des Integrationsgebietes Null-Gradienten-Randbedingungen gelten sollen, Bild 8.3. Dies entspricht für eine Flamme in einem Brennraum zum Beispiel der Annahme adiabater fester Wände. Für den Fall einer Diffusionsflamme in unendlicher Umgebung ist diese Voraussetzung dadurch erfüllt, dass man sich die Wände ins unendliche versetzt denkt.

Dann besteht zwischen Z und h im gesamten Gebiet die Kopplungsbeziehung

$$Z = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2} \quad (8.23)$$

Setzt man nun für das unverbrannte Gemisch c_p als konstant voraus, so gilt mit $dh = c_p dT$ und $h = h_u$

$$Z = \frac{T_u - T_2}{T_1 - T_2}.$$

oder

$$T_u(Z) = T_2 + Z(T_1 - T_2). \quad (8.24)$$

Dabei sind T_1 und T_2 die Temperaturen des Brennstoff- bzw. des Oxidatorstroms.

Für ein mageres Gemisch bei vollständiger Verbrennung ergibt sich aus (2.106) mit $Y_{B,u} = Y_{B,1}Z$ und konstantem c_p die adiabate Flammentemperatur

$$T_b(Z) = T_u(Z) + \frac{(-\Delta h_m)_{\text{ref}} Y_{B,1}}{c_p \nu'_B M_B} Z, \quad 0 \leq Z \leq Z_{st}. \quad (8.25)$$

Im Normalfall, wenn T_1 und T_2 sich wenig unterscheiden, überwiegt der zweite Term in (8.25). Die adiabate Flammentemperatur steigt danach linear mit Z an und erreicht bei $Z = Z_{st}$ im stöchiometrischen Gemisch ihren Maximalwert.

Im fetten Gemisch wird nicht der Brennstoff, dafür aber der Sauerstoff vollständig verbraucht ($Y_{O_2,b} = 0$). Statt (2.104) lässt sich für $i = B, CO_2$ und H_2O daher schreiben

$$Y_{i,u} - Y_{i,b} = Y_{O_2,u} \frac{\nu_i M_i}{\nu_{O_2} M_{O_2}}. \quad (8.26)$$

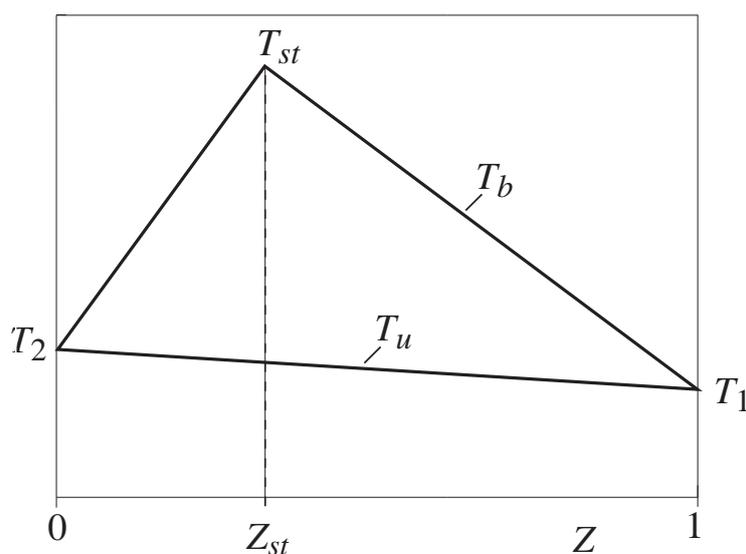


Bild 8.4: Die adiabate Flammentemperatur bei vollständiger Verbrennung und die Temperatur $T_u(Z)$ im unverbrannten Gemisch

Die gleiche Vorgehensweise wie im mageren Bereich führt jetzt zu

$$T_b(Z) = T_u(Z) + \frac{(-\Delta h_m)_{\text{ref}} Y_{\text{O}_2,2}}{c_p \nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}} (1 - Z), \quad Z \geq Z_{st}. \quad (8.27)$$

Die Temperatur fällt also in diesem Bereich vom Maximalwert bei $Z = Z_{st}$ linear auf den Wert T_1 bei $Z = 1$ ab.

In Bild 8.4 ist die adiabate Verbrennungstemperatur sowie die Temperatur vor der Verbrennung über dem Mischungsbruch schematisch aufgetragen.

Aus (8.4) folgt für das stöchiometrische Mischungsverhältnis

$$\frac{1 - Z_{st}}{Z_{st}} = \frac{\nu Y_{\text{B},1}}{Y_{\text{O}_2,2}}. \quad (8.28)$$

Somit ergibt sich die maximale Flammentemperatur bei $Z = Z_{st}$ sowohl aus (8.25) und (8.27)

$$\begin{aligned} T_{st} &= T_u(Z_{st}) + \frac{(-\Delta h_m) Y_{\text{B},1} Z_{st}}{c_p \nu'_F M_{\text{B}}} \\ &= T_u(Z_{st}) + \frac{(-\Delta h_m) Y_{\text{O}_2,2} (1 - Z_{st})}{c_p \nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}. \end{aligned} \quad (8.29)$$

Somit ist die Burke-Schumann-Lösung für die Temperatur

$$T = T_u(Z) + \frac{Z}{Z_{st}} [T_{st} - T_u(Z_{st})], \quad 0 \leq Z \leq Z_{st}, \quad (8.30)$$

$$T = T_u(Z) + \frac{1 - Z}{1 - Z_{st}} [T_{st} - T_u(Z_{st})], \quad Z_{st} \leq Z \leq 1. \quad (8.31)$$

Das Flammenflächenmodell führt auf analytische Beziehungen und bietet daher besondere Vorteile. Es hat den Nachteil, dass in der Nähe stöchiometrischer Mischung

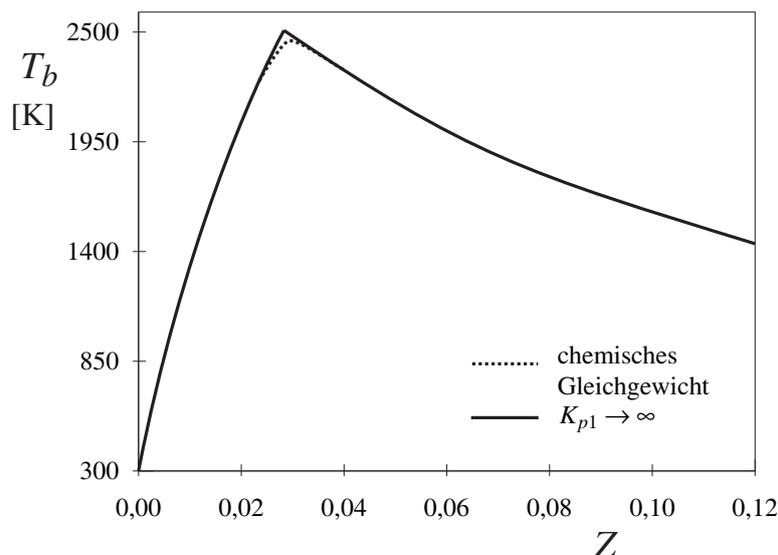


Bild 8.5: Burke-Schumann-Lösung und Gleichgewichtslösung für die Verbrennung von Wasserstoff in Luft bei $p = 1$ atm

zu hohe Flammentemperaturen berechnet werden, wenn realistische Werte ($-\Delta h_m$) und c_p gewählt werden. Daher ist es mitunter sinnvoll, statt $(-\Delta h_m)/c_p$ die Temperatur T_{st} vorzugeben.

Eine Alternative zum Flammenflächenmodell ist die Annahme örtlichen chemischen Gleichgewichts. Hierbei werden die linear unabhängigen chemischen Reaktionen mit ihren Rückwärtsreaktionen als im Gleichgewicht befindlich angenommen. Durch die Wahl der chemischen Reaktionen sind lediglich die zugelassenen chemischen Komponenten festgelegt, die Reaktionskinetik selbst findet keinen Eingang (vergleiche Abschnitt 2.15). Ausgehend von den Elementenkonzentrationen und der Enthalpie, die als Funktion des Mischungsbruches vorgegeben werden, können nun die örtliche Gleichgewichtstemperatur und die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden.

Für das Beispiel einer H_2 -Luft-Diffusionsflamme sind ähnlich der Vorgehensweise in Beispiel 7.3 die Massenbrüche der Gleichgewichtskonzentrationen als Funktion von Z berechnet worden (es muss jedoch auch der Massenbruch von N_2 beim mittleren Molekulargewicht berücksichtigt werden) wobei die Temperatur iterativ aus der vorgegebenen Enthalpie $h(Z)$ bestimmt wurde. Weiterhin wurde c_p als Funktion der Massenbrüche und der Temperatur angesetzt. Das Ergebnis ist in Bild 8.5 als Funktion des Mischungsbruchs gezeigt. Die Burke-Schumann-Lösung entspricht dem Grenzfall $K_p \rightarrow \infty$. Man sieht, dass sich die Gleichgewichtslösung von der Burke-Schumann-Lösung nur in der unmittelbaren Umgebung von Z_{st} , und dort auch nur geringfügig, unterscheidet.

Man könnte erwarten, dass das Gleichgewichtsmodell eine Verbesserung gegenüber dem Flammenflächenmodell darstellt. Diese Erwartung beruht auf der Überlegung, dass das örtliche chemische Gleichgewicht einen exakten thermodynamischen Grenzfall für große Verweilzeiten bei beliebiger Reaktionskinetik darstellt, während das Flammenflächenmodell die Annahme einer Einschritt-Reaktion beinhaltet. In ge-

wisser Weise sind jedoch bereits durch die Wahl der chemischen Komponenten reaktionskinetische Aussagen gemacht worden. So ist es zum Beispiel nicht sinnvoll, festen Kohlenstoff oder NO und NO₂ als Komponenten zuzulassen, da die Bildungsgeschwindigkeiten dieser Stoffe so langsam sind, dass sie in realen Flammen nicht den Gleichgewichtszustand erreichen. Problematisch ist darüber hinaus, die Annahme chemischen Gleichgewichts im fetten Bereich von Kohlenwasserstoffen. Dabei zeigt sich, dass sich im Bereich bei $Z \approx 0,2$ bei der Annahme vollständigen Gleichgewichts sehr viel größere Werte von CO und H₂ ergeben als im Experiment. Bei H₂-Flammen, bei denen die Bildung von CO im fetten Bereich keine Schwierigkeiten bereitet, liefert das Gleichgewichtsmodell relativ realistische Ergebnisse, insbesondere hinsichtlich der maximalen Temperatur. Dort ist jedoch die Annahme gleicher Diffusionskoeffizienten problematisch, da H₂ einen um etwa den Faktor 3 größeren Diffusionskoeffizienten besitzt als zum Beispiel O₂.

8.3 Die runde laminare Freistrahldiffusionsflamme im Grenzfall unendlich schneller Chemie

Wenn ein laminarer Brennstoffstrahl aus einer runden Düse als Freistrahл austritt und das sich bildende Gemisch gezündet wird, erhält man eine Freistrahldiffusionsflamme. Ein anschauliches Beispiel einer laminaren Freistrahлflamme ist die Flamme eines Gasfeuerzeugs. Dabei ist zu beachten, dass derartige Flammen nur bei sehr kleinen Abmessungen stabil sind. Sie beginnen, sobald sie größer werden, aufgrund von Schwerkrafteinflüssen zu flackern. Wenn der Strahlimpuls erhöht wird, vermindert sich der relative Einfluss der Schwerkraft in einer Freistrahлflamme, so dass die Impulskräfte gegenüber den Auftriebskräften überwiegen. Bei großen Geschwindigkeiten gewinnen jedoch hydrodynamischen Instabilitäten (Kelvin-Helmholz-Instabilitäten) an Bedeutung, so dass der Freistrahл sehr schnell turbulent wird. Die folgende Ableitung für eine stationäre laminare Flamme ist jedoch trotzdem aus zwei Gründen von Interesse:

1. Es soll damit der Verlauf der Flammenkontur in Strahlflammen illustriert werden
2. Wichtige Teile der Herleitung können bei turbulenten Freistrahлflammen Verwendung finden.

Wir gehen von den Grundgleichungen für eine stationäre rotationssymmetrische Grenzschichtströmung ohne Auftrieb aus (siehe Bild 8.6). Dabei ist z die axiale und r die radiale Koordinate. Dann erhalten wir das folgende Gleichungssystem

Kontinuität:

$$\frac{\partial(\rho ur)}{\partial z} + \frac{\partial(\rho vr)}{\partial r} = 0, \quad (8.32)$$

Impuls der axialen Geschwindigkeitskomponente:

$$\rho ur \frac{\partial u}{\partial z} + \rho vr \frac{\partial u}{\partial r} = -r \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right), \quad (8.33)$$

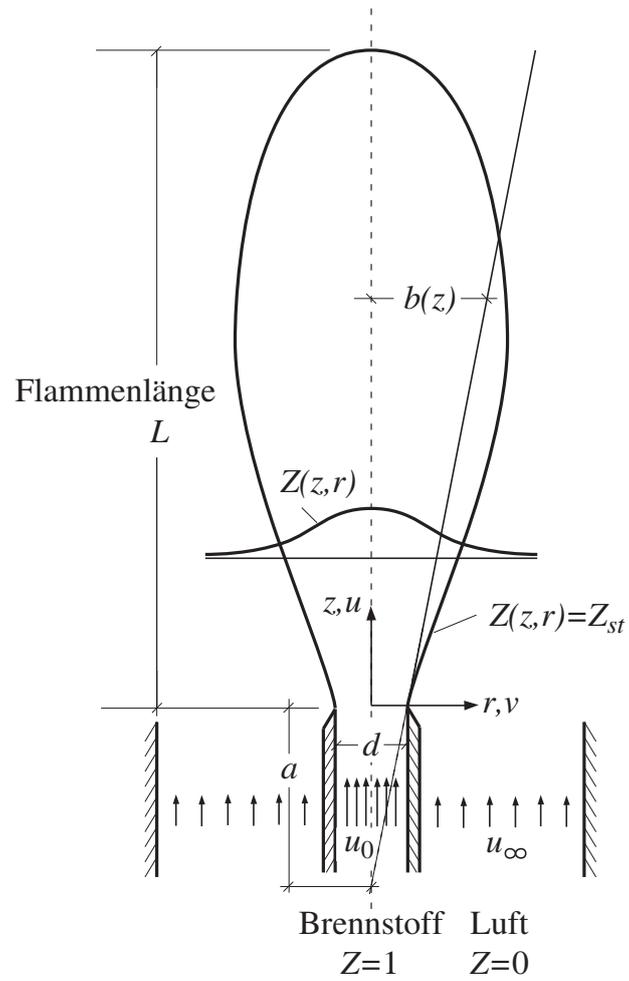


Bild 8.6: Schematische Darstellung einer runden Freistrahldiffusionsflamme

Mischungsbruch:

$$\rho u r \frac{\partial Z}{\partial z} + \rho v r \frac{\partial Z}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\mu}{Sc} r \frac{\partial Z}{\partial r} \right). \quad (8.34)$$

Dabei wurde die Schmidt-Zahl $Sc = \mu/\rho D$ eingeführt. Wir wollen im Außenbereich für $r \rightarrow \infty$ ruhende Strömung mit $u = 0$ annehmen. Dann ergibt sich dort aus der Impuls-Gleichung in z -Richtung für den Druck

$$\frac{dp}{dz} = 0. \quad (8.35)$$

Wegen der Grenzschichtannahme gilt dies auch für den Freistrah, so dass der Druckgradient in (8.33) entfällt. Für den runden Freistrah in eine ruhende Umgebung bei konstanter Dichte und ohne Auftrieb existiert eine Ähnlichkeitslösung (siehe *Schlichting, H.*, „Grenzschichttheorie“, Verlag Braun, (1965)). Wir wollen die dort zugrunde gelegte Ähnlichkeitskoordinate $\eta = r/z$ für den Fall nicht konstanter Dichte modifizieren und die folgende Transformation einführen

$$\zeta = z + a, \quad \eta = \frac{\sqrt{2 \int_0^r \rho/\rho_\infty r \, dr}}{\zeta} \quad (8.36)$$

Die Größe a bezeichnet den Abstand des virtuellen Ursprungs des Freistrahls vom Düsenaustritt. Für konstante Dichte und $a \rightarrow 0$ reduziert sich die ζ -Koordinate wieder auf $\eta = r/z$. Dies impliziert eine lineare Ausbreitung des runden Freistrahls. Durch Einführen der Stromfunktion ψ mit

$$\rho u r = \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad \rho v r = -\frac{\partial \psi}{\partial z} \quad (8.37)$$

wird die Kontinuitätsgleichung identisch erfüllt. Die konvektiven Terme der Impuls- und Mischungsbruchgleichung lassen sich mit den Transformationsregeln

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{\partial \eta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \eta} \\ \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{\partial \eta}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \eta} \end{aligned} \quad (8.38)$$

wie folgt umformen

$$\rho u r \frac{\partial}{\partial z} + \rho v r \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial \eta}{\partial r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \eta} \frac{\partial}{\partial \zeta} - \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial}{\partial \eta} \right). \quad (8.39)$$

Eine derartige Umformung ist bei zweidimensionalen stationären Grenzschichtströmungen immer möglich, wenn eine Stromfunktion eingeführt werden kann und wenn die transformierte Koordinate ζ nicht von r abhängt. Für die diffusiven Terme ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial}{\partial r} \right) = \mu_\infty \frac{\partial \eta}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(C \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right). \quad (8.40)$$

Dabei wurde der Chapman-Rubesin-Parameter

$$C = \frac{\rho \mu r^2}{2 \mu_\infty \int_0^r \rho r \, dr} \quad (8.41)$$

eingeführt. Für konstante Dichte mit $\eta = r/\zeta$ und $\mu = \mu_\infty$ ist $C = 1$. Wir wollen hier zunächst C als Funktion von ζ und η annehmen und eine formale Transformation der Impuls- und Konzentrationsgleichung durchführen. Für die Stromfunktion wird der Ansatz

$$\psi = \mu_\infty \zeta F(\zeta, \eta) \quad (8.42)$$

eingeführt, so dass die Geschwindigkeiten

$$u = \frac{F_\eta}{\eta} \frac{\mu_\infty}{\rho_\infty \zeta}, \quad (8.43)$$

$$\rho v r = -\mu_\infty (\zeta F_\zeta + F - F_\eta \eta)$$

als Funktion der dimensionslosen Stromfunktion F und deren Ableitungen ausgedrückt werden können. Dann ergibt sich aus (8.33) die Gleichung

$$\zeta \left(\frac{F_\eta}{\eta} \frac{\partial F_\eta}{\partial \zeta} - \frac{\partial F}{\partial \zeta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{F_\eta}{\eta} \right) \right) - \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{F F_\eta}{\eta} \right) = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(C \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{F_\eta}{\eta} \right) \right). \quad (8.44)$$

Eine ähnliche Lösung von (8.44) existiert nur, wenn F keine Funktion von ζ ist. Dann ist u proportional zu ζ^{-1} die Geschwindigkeit fällt also linear mit $(z+a)^{-1}$ ab. Dies erfordert, dass der Chapman-Rubesin Parameter C und die Randbedingungen für die Geschwindigkeiten unabhängig von z sind (zum Beispiel $u = 0, v = 0$ für $\eta \rightarrow 0$). Damit lautet die Gleichung für die dimensionslose Stromfunktion

$$-\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{F F_\eta}{\eta} \right) = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(C m \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{F_\eta}{\eta} \right) \right).$$

Für die Größe $\omega = Z(z, r)/Z_a(z)$, wobei $Z_a(z)$ der Wert auf der Strahlachse ist, sollen dieselben Transformationen angewendet werden. Dies führt auf

$$\zeta \left(F_\eta \frac{\partial \omega}{\partial \zeta} - \frac{\partial F}{\partial \zeta} \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right) + \zeta F_\eta \omega \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \zeta} - F \frac{\partial \omega}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{C}{Sc} \eta \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right). \quad (8.45)$$

Im Falle einer ähnlichen Lösung verschwinden die beiden ersten Terme auf der linken Seite, und es ergibt sich

$$-F \frac{\partial \omega}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{C}{Sc} \eta \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right).$$

Wenn wir im Folgenden $C = \text{const}$ setzen, erhalten wir die Lösung

$$F = \frac{C(\gamma\eta)^2}{1 + (\gamma\eta)^2/4} \quad (8.46)$$

$$\omega = \left(\frac{1}{1 + (\gamma\eta)^2/4} \right)^{2Sc}$$

Die Annahme $C = \text{const}$ kann formal nicht gerechtfertigt werden. Die vielfach verwendete Annahme $\rho\mu = \text{const}$ führt in (8.41) nicht auf einen konstanten Wert für den Chapman-Rubesin Parameter. Die Annahme $C = \text{const}$ ergibt sich, wenn das Dichte-Integral im Nenner von (8.41) durch eine mittlere Dichte ρ_m ersetzt wird und $(\rho\mu)/(\rho_m\mu_\infty)$ als konstant angenommen wird.

Die Integrationskonstante γ kann schließlich mit Hilfe der Bedingung ermittelt werden, dass der Strahlimpuls unabhängig von ζ ist (siehe Beispiel 7.15). Setzt man die Lösung in die Impulsbilanz

$$\int_0^{\infty} \rho u^2 r dr = \rho_0 u_0^2 d^2 / 8 \quad (8.47)$$

ein, so erhält man

$$\gamma^2 = \frac{3\rho_0 \text{Re}^2}{64\rho_{\infty} C^2}. \quad (8.48)$$

Dabei ist ρ_0 die Dichte des Brennstoffstroms und $\text{Re} = u_0 d / \nu_{\infty}$ die Reynoldszahl.

In ähnlicher Weise gilt für den Mischungsbruch mit $Z_0 = 1$

$$\int_0^{\infty} \rho u Z r dr = \rho_0 u_0 d^2 / 8. \quad (8.49)$$

Hieraus ergibt sich der Mischungsbruch auf der Achse

$$Z_a(z) = \frac{1 + 2\text{Sc}}{32} \frac{\rho_0}{\rho_{\infty}} \frac{\text{Re} d}{C \zeta}, \quad (8.50)$$

der wie die Geschwindigkeit mit ζ^{-1} abfällt. Aus der Bedingung

$$Z(z, r) = Z_a \omega(\eta) = Z_{st} \quad (8.51)$$

kann die Flammenkontur r als Funktion von z berechnet werden.

Die Flammenkontur erreicht die Achse $r = 0$, wenn $Z(z, r = 0) = Z_{st}$ annimmt. Der entsprechende Wert von z ist als Flammenlänge definiert. Aus (8.50) ergibt sich die Flammenlänge für laminare Freistrahlfammen ohne Auftrieb

$$L = \frac{1 + 2\text{Sc}}{32 Z_{st}} \frac{\rho_0}{\rho_{\infty} C} \frac{u_0 d^2}{\nu} - a.$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Flammenlänge unter den getroffenen Annahmen bei gegebenem Düsendurchmesser linear mit der Geschwindigkeit und quadratisch mit dem Düsendurchmesser zunimmt. Dies gilt nur für laminare Flammen, bei turbulenten Flammen wird sich zeigen, dass statt der hier auftretenden Reynolds-Zahl eine Konstante verwendet werden muss.

Beispiel 8.13

Leiten Sie den Impuls- und das Massenintegral für den Brennstoffstrom für einen rotationssymmetrischen Freistrahler in einer ruhenden Umgebung her.

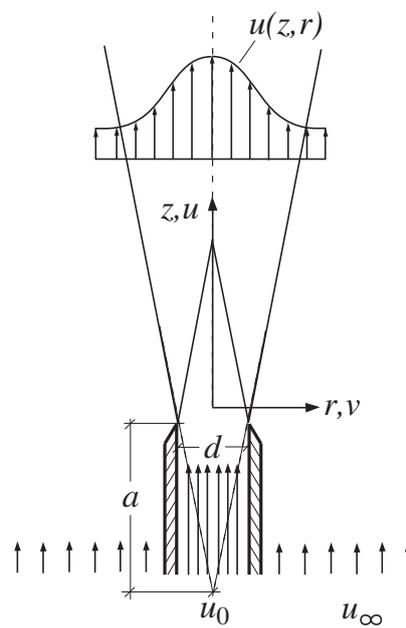


Bild 8.7: Das Zusammenwachsen der turbulenten Scherströmungen im Anfangsbereich eines Freistrahls

9 Beispiele der Elektrochemie