

Dissertation

**Temperaturen und Emissionen von
eindimensionalen
Niederdruckflammen: Vom
Experiment zur semiempirischen
Modellierung des Temperaturverlaufs**

Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie

Vorgelegt von
Isabelle Graf

März 2021

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät für Chemie bekannt ist und ich diese Dissertation selbst angefertigt habe. Ich habe alle genutzten Quellen und Hilfsmittel in meiner Arbeit angegeben und keine Textabschnitte von Dritten oder eigenen Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen. Es haben Dritte weder mittelbar noch unmittelbar geldwerte Leistungen für Vermittlungstätigkeiten oder Arbeiten von mir erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorliegenden Dissertation stehen. Diese Arbeit wurde noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht. Ich habe nicht die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht.

Bielefeld, März 2021

Isabelle Graf

Danksagung

Diese Arbeit wurde in den Jahren 2017 bis 2021 in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I der Universität Bielefeld angefertigt. Ich bedanke mich bei Herrn apl. Prof. Dr. Andreas Brockhinke für die Betreuung dieser Arbeit und die Überlassung des spannenden Themas. Ebenso danke ich ihm für die Freiheit bei der Gestaltung der Experimente und seine stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Frau Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus möchte ich für ihr Interesse an meiner Arbeit, die gute Zusammenarbeit und die Möglichkeit, an Konferenzen und Tagungen teilzunehmen, danken.

Herrn apl. Prof. Dr. Tilman Kottke danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Möglichkeit, Messungen mit dem FTIR-Spektrometer durchzuführen.

Der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I, auch den vielen ehemaligen Mitgliedern, danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft. Besonders möchte ich Michael Letzgus-Koppmann für die Unterstützung im Umgang mit dem Farbstofflaser und bei allerlei technischen Problemen danken. Steffen Schmitt und Julia Wullenkord danke ich für die Hilfe im und ums Labor sowie die gute Zusammenarbeit. Auch danke ich Harald Waterbör und Annamaria Latus für die Unterstützung bei allen technischen Problemen und die zuverlässige Organisation rund um den Laborbetrieb. Für die Hilfe bei verschiedenen organisatorischen Fragen möchte ich Regine Schröder und Monika Warner danken. Lukas Meier danke ich für sein Engagement während seiner Bachelorarbeit.

Bedanken möchte ich auch bei der mechanischen und elektronischen Werkstatt der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld für die zuverlässige Umsetzung verschiedener Aufträge. Meinen Bürokolleginnen Pia, Emma und Mona danke ich für die tolle gemeinsame Zeit in und außerhalb des Büros. Ich danke ihnen für die große Diskussions- und Hilfsbereitschaft und dass ich nach wie vor auf ihre Hilfe zählen kann. Ein besonderer Dank geht dabei an Pia, auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Lars Wiehemeier möchte ich ebenfalls für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie die Hilfe bei der Durchführung der FTIR-Messungen danken.

Meiner Familie möchte ich für ihren Rückhalt und ihre Unterstützung danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die anteilige Finanzierung im Rahmen der Forschungsgruppe *Optimierungsbasierte Multiskalenregelung motorischer Niedertemperatur-Brennverfahren* (FOR 2401).

Publikationsliste

Veröffentlichungen

- [1] J. Wullenkord, I. Graf, M. Baroncelli, D. Felsmann, L. Cai, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, Laminar premixed and non-premixed flame investigation on the influence of dimethyl ether addition on *n*-heptane combustion, *Combustion and Flame* **212**, 323–336, 2020, doi:10.1016/j.combustflame.2019.11.012.

Die Auswertung der experimentellen Daten der nicht-vorgemischten Flammen erfolgte in Zusammenarbeit mit Julia Wullenkord. Das Manuskript wurde von mir gelesen und kommentiert.

- [2] S. Schmitt, M. Wick, C. Wouters, L. Ruwe, I. Graf, J. Andert, N. Hansen, S. Pischinger, K. Kohse-Höinghaus, Effects of water addition on the combustion of *iso*-octane investigated in laminar flames, low-temperature reactors and an HCCI engine, *Combustion and Flame* **212**, 433–447, 2020, doi:10.1016/j.combustflame.2019.11.023.
- [3] J. Pieper, C. Hemken, R. Büttgen, I. Graf, N. Hansen, K. A. Heufer, K. Kohse-Höinghaus, A high-temperature study of 2-pentanone oxidation: experiment and kinetic modeling, *Proceedings of the Combustion Institute* **37**(2), 1683–1690, 2019, doi:10.1016/j.proci.2018.05.039.
- [4] M. Salamanca, J. Wullenkord, I. Graf, S. Schmitt, L. Ruwe, K. Kohse-Höinghaus, An experimental laminar flame investigation of dual-fuel mixtures of C₄ methyl esters with C₂–C₄ hydrocarbon base fuels, *Proceedings of the Combustion Institute* **37**(2), 1725–1732, 2019, doi:10.1016/j.proci.2018.05.111.
- [5] J. Wullenkord, L.-S. Tran, J. Böttchers, I. Graf, K. Kohse-Höinghaus, A laminar flame study on di-*n*-butyl ether as a potential biofuel candidate, *Combustion and Flame* **190**, 36–49, 2018, doi:10.1016/j.combustflame.2017.11.006.
- [6] N. Hansen, J. Wullenkord, D. A. Obenchain, I. Graf, K. Kohse-Höinghaus, J.-U. Grabow, Microwave spectroscopic detection of flame-sampled combustion intermediates, *RSC Advances* **7**(60), 37867–37872, 2017, doi:10.1039/C7RA06483G.

Die Messung der Flammentemperaturen der Publikationen ^[2–6] wurde von mir durchgeführt. Die jeweiligen Manuskripte wurden von mir gelesen und kommentiert.

Konferenzbeiträge¹

- S. Schmitt*, M. Wick, C. Wouters, I. Graf, J. Andert, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus, S. Pischinger (*Vortrag und Konferenzveröffentlichung*), Detaillierte Untersuchungen zu den Einflüssen von Wasseraddition bei der Verbrennung von *iso*-Oktan im Hinblick auf homogenisierte Kompressionsbrennverfahren, 29. Deutscher Flammentag, 17.–18. September 2019, Bochum, Deutschland.
- I. Graf*, A. Brockhinke (*Vortrag*), A semi-empirical approach for the calculation of temperature profiles in laminar low-pressure flames, 118. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 30. Mai–1. Juni 2019, Jena, Deutschland.
- I. Graf*, A. Brockhinke (*Poster*), Temperature measurements in laminar flames - from PLIF-experiment to semi-empirical modelling, 37th International Symposium on Combustion, 29. Juli–3. August 2018, Dublin, Irland.
- J. Wullenkord*, M. Zeng, M. Salamanca, I. Graf, S. Schmitt, L. Ruwe, K. Kohse-Höinghaus (*Vortrag und Konferenzveröffentlichung*), Experimental investigation of fuel-specific species formation in blended premixed flames, Joint Meeting of the German and Italian Sections of the Combustion Institute, 23.–26. Mai 2018, Sorrento, Italien.
- I. Graf*, J. Pieper, A. Brockhinke (*Poster*), Temperature measurements and their semi-empirical modelling in low-pressure hydrocarbon flames, 117. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 10.–12. Mai 2018, Hannover, Deutschland.
- I. Graf*, A. Brockhinke (*Poster*), A semi-empirical model for the temperature profile in 1D low-pressure flames, International Bunsen Discussion Meeting Chemistry and Diagnostics for Clean Combustion, 21.–23. Juni 2017, Bielefeld, Deutschland.

¹Die präsentierende Person ist mit einem Stern (*) kenntlich gemacht.

Abstract

A large part of global energy consumption depends on combustion processes. In order to reduce the harmful effects of emissions on climate, environment and human beings, a detailed understanding of combustion processes is required. For studying combustion, different experiments and methods are available. In this work, laminar premixed flames, which are ideally suited for the analysis of reactions, are investigated with different optical methods. The temperature profile is an important component for the evaluation of experiments and the modelling of combustion processes. Usually, its determination demands an elaborate, costly experiment. To meet the high demand for an easy temperature profile determination, a semi-empirical model for the calculation for premixed non-sooting flames at low pressure is presented.

For the development of this model, temperature profiles of different flames were determined by using OH-PLIF. These flame conditions comprise different fuels and their mixtures, partly with the addition of water. Systematic temperature measurements were performed in butane-flames in order to analyze the impact of different experimental conditions on flame temperatures. In addition, height-resolved chemiluminescence was used to obtain information about the flame position.

Beside the cooling of the burner, flame radiation can effect temperature. Therefore, the emission in the infrared region in laminar premixed low-pressure flames was probed by two detectors with custom electronics developed in this thesis and a FTIR spectrometer. A systematic study of hydrogen- and different hydrocarbon-flames using FTIR spectroscopy reveals effects of stoichiometry and pressure on the observed emission spectra regarding intensity and species formed. A method that allows the determination of flame temperature from spectra is presented. Overall, it was shown that FTIR spectroscopy is a powerful contact-free method for monitoring species and temperatures in flames.

The new and improved semi-empirical model bases on an intensive study of cooling effects in flames. The consideration of heat capacity and thermal diffusivity as further characteristics of the reaction gases allows the generalization of the model for flames containing different fuels. With further correlations, the calculation of a complete temperature profile is possible. To simplify the application, the model is implemented as a python program. The validity of the model is tested for several different flames. For most of the conditions considered, the model provides results in excellent agreement with experimental data. Since only a few easily accessible parameters are needed to calculate flames temperature with the presented model, it is a very attractive alternative to complicated and costly direct measurements of the flame temperature.

Furthermore, the optical band gap of particles produced in a sooting flame was studied by means of *in situ* absorption spectroscopy. Here, it was possible to obtain information about the variance of the band gap with the reaction process. From the band gap, the size of soot particles was determined, yielding particle dimensions comparable to values from literature.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	5
2.1. Verbrennungsprozesse	5
2.1.1. Laminar vorgemischte Flammen	7
2.2. Spektroskopische Grundlagen	8
2.2.1. Rotationspektren	9
2.2.2. Schwingungsspektren	10
2.2.3. Rotations-Schwingungsspektren	11
2.2.4. Elektronische Zustände	11
2.2.5. Elektronen-Bandenspektren	12
2.2.6. Chemilumineszenz	13
2.2.7. Fluoreszenz und laserinduzierte Fluoreszenz	17
2.2.8. Einflussfaktoren auf das Spektrum	17
2.3. Flammentemperaturen	18
2.3.1. Adiabatische Flammentemperatur	18
2.3.2. Temperaturbestimmung an Flammen	19
2.4. Wärmetransferprozesse	21
2.5. Absorptionsspektroskopie	23
2.5.1. Die optische Bandlücke	24
3. Experimentelle Aufbauten	27
3.1. Brennersystem I: Laminar vorgemischte Flammen im Niederdruck	27
3.2. Das Lasersystem	28
3.2.1. Untersuchte Flammenbedingungen	30
3.3. Konstruktion von Detektoren	37
3.3.1. Fotodiode	37
3.3.2. Fotowiderstand	39
3.3.3. Anwendung	39
3.4. FTIR-Messungen	41
3.4.1. Untersuchte Flammenbedingungen	42
3.5. Brennersystem II: Laminar vorgemischte Flammen zur Rußerzeugung	52
3.5.1. Absorptionmessungen	52

4. Kalibration und Datenauswertung	57
4.1. Kalibration	57
4.1.1. Wellenlängenkalibration	57
4.1.2. Höhenauflösung	58
4.1.3. Detektionseffizienz	58
4.2. Datenauswertung	59
4.2.1. Temperaturbestimmung	59
4.2.2. Berechnung von Charakteristika	60
4.2.3. Fotodiode und Fotowiderstand	62
4.2.4. FTIR-Spektren	62
4.2.5. Chemilumineszenzspektren	62
4.2.6. Absorptionsspektren	63
5. Simulationen	67
5.1. Chemisch-kinetische Simulationen	67
5.2. Simulation von Spektren	67
5.2.1. HITRAN und HITEMP	67
5.2.2. RadCal	69
6. Flammentemperaturen	73
6.1. Übersicht	73
6.2. Flammentemperaturen von Brennstoffgemischen	76
6.2.1. Wasseraddition	77
7. Flammenemissionen	83
7.1. Konstruierte Detektoren	83
7.2. FTIR-Spektren	87
7.2.1. Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen	87
7.2.2. Methan-Sauerstoff-Flammen	89
7.2.3. Absorption des Flammenabgases	93
7.2.4. Einfluss der experimentellen Bedingungen	95
7.3. Temperaturbestimmung	100
7.3.1. Korrektur des Integralverhältnisses	104
8. Berechnung von Temperaturprofilen	111
8.1. Stand des Modells zur Berechnung von Flammentemperaturen	111
8.1.1. Anwendung und Grenzen des Modells	113
8.2. Kühleffekte	117
8.2.1. Wärmeverlust über die Brennerkühlung	117
8.2.2. Emission im infraroten Spektralbereich	120

8.3. Zusammenhang zwischen den Kühleffekten und der Flammentemperatur . . .	124
8.3.1. Modell mit Berücksichtigung der Stöchiometrie	125
8.3.2. Verallgemeinerung für andere Brennstoffe	126
8.3.3. Vergleich der Modelle	131
8.4. Einfluss der Parameter	137
8.5. Beschreibung des Temperaturprofils	140
8.6. Wasserstoff-Flammen	145
8.6.1. Kühleffekte	147
8.6.2. Zusammenhang zwischen den Kühleffekten und der Flammentemperatur	148
8.6.3. Einfluss der Parameter	148
8.6.4. Beschreibung des Temperaturprofils	150
8.7. Vergleich mit Literaturdaten	153
8.7.1. Kohlenwasserstoff-Flammen	153
8.7.2. Wasserstoff-Flammen	157
8.8. Skript zur Temperaturberechnung	159
8.9. Fazit	160
9. Spektroskopische Untersuchung der Rußflamme	163
9.1. Übersichtsspektren	163
9.2. Bestimmung der Bandlücke	167
10. Zusammenfassung	177
Literaturverzeichnis	183
A. Temperaturbestimmung mittels FTIR-Spektroskopie	201
B. Vergleich der gemessenen und berechneten Flammentemperaturen	205
C. Vergleich von Literaturdaten und berechneten Flammentemperaturen	211
D. Skript zur Temperaturberechnung	215
D.1. Kohlenwasserstoff-Flammen	215
D.2. Wasserstoff-Flammen	218

1 | Einleitung

Verbrennungsprozesse sind für die Energiegewinnung von großer Bedeutung. Der weltweite Primärenergieverbrauch ist im Jahr 2019 um 1.3 % gestiegen und lag damit unter dem Anstieg von 2.8 % im Jahr 2018. Angestiegen sind die Kohlenstoffemissionen, im Jahr 2019 um 0.5 %. Im selben Jahr wurde der Hauptanteil am weltweiten Primärenergiemix durch Öl, Kohle und Gas gedeckt.^[7] Die schädlichen Einflüsse der durch die Verbrennung bedingten Emissionen wie beispielsweise Ruß, Kohlenstoffdioxid oder Stickoxide auf Mensch, Klima und Umwelt sind bekannt. So wirken sich beispielsweise feine Rußpartikel durch ihre Lungengängigkeit auf die Gesundheit aus und auch eine erhöhte Mortalität in Zusammenhang mit Luftverschmutzung wird beschrieben.^[8,9]

Als Reaktion auf die Veränderungen des Klimas wurde im Rahmen des Übereinkommens von Paris das Ziel festgelegt, die Erhöhung der durchschnittlichen Erdtemperatur deutlich unter 2 Grad, auf 1.5 Grad, gegenüber der Temperatur aus der vorindustriellen Zeit zu begrenzen.^[10] Um dieses Ziel zu erreichen, sind weitreichende und schnelle Veränderungen des gesamten Energiesystems notwendig.^[11] Auch europäische oder nationale Strategien und Gesetze beschreiben die Ziele zur Reduktion der Treibhausgasemissionen, den Ausbau des Anteils der erneuerbaren Energien oder die Rolle von Wasserstoff in der Energiewende.^[12-15]

Insgesamt besteht unbestreitbar ein großes Interesse an der Verringerung von schädlichen Emissionen sowie der Steigerung der Effizienz. Notwendig hierfür ist ein umfassendes Verständnis der ablaufenden Prozesse, um Stellschrauben mit Verbesserungspotential identifizieren zu können. Neben den zur Energiegewinnung genutzten endlichen fossilen Energieträgern wie Gas, Kohle und Öl, ist beispielsweise auch die Verbrennung von Biomasse oder Biokraftstoffen zu berücksichtigen. Auch an dieser Stelle hilft die Kenntnis der ablaufenden Prozesse die Bildung von Schadstoffen, wie beispielsweise Formaldehyd, zu verstehen.

Um Wissen über Verbrennungsprozesse unter unterschiedlichen Bedingungen zu erhalten, hat sich mit der Zeit eine Reihe von Modellexperimenten etabliert, mit denen unterschiedliche Fragestellungen untersucht werden können. Die Experimente reichen von Bunsenbrennerflammen, über beispielsweise Forschungsmotoren bis hin zu industrienahen Anlagen. Eine in vielen Forschungseinrichtungen genutzte Modellflamme ist die laminare Niederdruckflamme. Dieser Flammentyp bietet bezüglich der räumlichen Auflösung, der Stabilität und der leichteren Möglichkeit zur mathematischen Beschreibung wichtige Vorteile.

Neben der Durchführung von Experimenten stellt die Modellierung der chemischen Prozesse einen wichtigen Bestandteil der Verbrennungsforschung dar. Diese Modelle beruhen neben

möglichst detaillierten Informationen aus den Modellexperimenten auch auf dem Wissen aus quantenchemischen Rechnungen. Neben der Erstellung eines Mechanismus dienen die experimentellen Ergebnisse auch der Validierung und weiteren Optimierung der Mechanismen.

Für die unterschiedlichen Experimente bieten sich verschiedene Analysemethoden an, mit denen unterschiedliche Fragestellungen beleuchtet werden können, die aber auch ihre jeweiligen Vor- und Nachteile aufweisen. Eine sehr verbreitete Technik ist die Molekularstrahl-Massenspektrometrie (*molecular beam mass spectrometry*, MBMS) mit welcher Informationen über die Molenbrüche unterschiedlicher Spezies mit dem Reaktionsverlauf erhalten werden können. Notwendig für diese Methode ist das Einbringen einer Düse zur Probenentnahme. Da es durch diese zu einer Störung des Temperaturfeldes und zu Kühleffekten kommt^[16-19], wird diese Methode zu den invasiven Methoden gezählt. Optische Methoden bieten Vorteile bezüglich der Invasivität, sind allerdings experimentell aufwendig, besonders, wenn unterschiedliche Spektralbereiche adressiert werden sollen. Auch sind nicht alle Spezies mithilfe optischer Methoden nachweisbar.

Für die Messungen und die Interpretation der Ergebnisse ist die vorherrschende Temperatur und wie sich diese im Verlauf des Reaktionsfortschritts ändert von besonderem Interesse, da diese die ablaufenden Reaktionen entscheidend beeinflusst. Für die Messung der Flammentemperatur bieten sich zahlreiche Methoden an. Möglich ist die Messung der Flammentemperatur durch das Einbringen eines Thermoelements, diese Methode erfordert allerdings eine anschließende Korrektur.^[20] Als berührungslose Verfahren sind beispielsweise Temperaturmessungen über das Vier-Wellen-Mischen (*degenerate four wave mixing*, DFWM)^[21], die Linien-Umkehr-Methode (*line reversal*)^[22,23], Rayleigh-Streuung^[24] oder kohärente Anti-Stokes Raman Streuung (*Coherent anti-Stokes Raman scattering*, CARS)^[25,26] zu nennen, welche allerdings teils nur unter großem experimentellen Aufwand zu realisieren sind. Eine sehr verbreitete Methode zum Nachweis von Spezies und Messung der Flammentemperatur ist die laserinduzierte Fluoreszenz (*laser-induced fluorescence*, LIF).^[27] Bei dieser Methode werden Übergänge in unterschiedlichen Spezies adressiert und aus den detektierten Signalen die Temperatur ermittelt. Als potentielle Spezies wird in der Literatur neben Aceton, 3-Pentanon und Toluol eine Vielzahl von Beispielen beschrieben.^[28-33] Häufig werden für die Temperaturbestimmung Stickstoffmonoxid (NO) oder das Hydroxyl-Radikal (OH) genutzt. Der Vorteil des OH-Radikals gegenüber NO liegt darin, dass es in jeder Flamme, in der Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet wird und auch Wasserstoffatome vorliegen, zur Bildung des OH-Radikals kommt und daher keine Dotierung, wie es bei NO üblicherweise der Fall ist, notwendig ist. Eine Beeinflussung der Flamme durch das Einbringen einer Probenahmedüse oder einer Dotierung kann so ausgeschlossen werden. Ein Spezialfall der laserinduzierten Fluoreszenz ist die planare laserinduzierte Fluoreszenz (PLIF).^[34-36] In diesem Fall wird der Laserstrahl zu einem Band aufgeweitet, wodurch eine Anregung in einem bestimmten Höhenbereich ermöglicht wird. So können mithilfe einer Messung Informationen über einen Höhenbereich und damit ein komplettes Temperaturprofil erhalten werden.

Zur Auswertung und Analyse der Daten oder für Simulationen soll für jede Flamme ein gemessenes Temperaturprofil vorliegen. Zwar ist die Berechnung der adiabatischen Flammentemperatur für jede Bedingung möglich, allerdings ist die tatsächliche experimentelle Flammentemperatur bei dem vorliegenden experimentellen Aufbau in der Regel immer, oft sogar erheblich, niedriger als die adiabatische Flammentemperatur. Somit ist eine Messung unausweichlich und erfordert einen entsprechenden experimentellen Aufwand. Wegen der Schlüsselrolle in der Auswertung der Daten und als Eingabeparameter für die numerischen Simulationen ist es wünschenswert, den Aufwand erheblich zu reduzieren und die Messung der Temperatur durch eine möglichst genaue Berechnung oder durch eine mithilfe von Korrelationen bestimmte Temperatur zu ersetzen. Als ein Beispiel für Korrelationen in der Verbrennungschemie ist die Arbeit von Hansen *et al.* zu nennen, in welcher Korrelationen zwischen den Molenbrüchen in Flammen beschrieben worden sind.^[37] Erste Ansätze zur Entwicklung eines Modells zur Berechnung der vorliegenden Flammentemperatur in laminaren vorgemischten Niederdruckflammen wurden bereits im Rahmen einer Masterarbeit gegeben.^[38] Mithilfe der dort abgeleiteten Korrelationen war es möglich, die Flammentemperaturen von Kohlenwasserstoff-Flammen im Abgas und durch weitere Korrelationen ein gesamtes Temperaturprofil zu berechnen. Dieses Modell^[38] zur Berechnung von Flammentemperaturen und Temperaturprofilen zeigt allerdings auch einige Schwächen, welche im Rahmen dieser Arbeit ausführlich analysiert werden. Um ein deutlich verbessertes und genaueres Modell zur Berechnung von Temperaturprofilen entwickeln zu können, ist die Charakterisierung der potentiell auftretenden Kühlprozesse möglichst vieler Flammen bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen erforderlich. Neben einer möglichst hohen Genauigkeit soll bei der Anwendung des Modells zur Berechnung von Temperaturprofilen nur die Kenntnis leicht zu ermittelnder theoretischer und experimenteller Größen notwendig sein, um eine Berechnung ohne großen Aufwand zu ermöglichen. Unentbehrlich für Entwicklung eines solchen Modells ist die Kenntnis von möglichst vielen Temperaturprofilen bei unterschiedlichen Flammenbedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Bestimmung des Temperaturprofils die OH-PLIF verwendet. Neben verschiedenen Brennstoffen und ihrer Mischungen werden auch systematische Temperaturmessungen genutzt, um den Einfluss der experimentellen Randbedingungen auf die Flammentemperatur zu beobachten. Ein Zusammenhang zwischen der Wärmeabfuhr über den gekühlten Brenner, auf dem die Flammen stabilisiert sind, der Flammentemperatur und der Flammenposition wurde bereits beobachtet.^[39,40] Um diesen ausführlich analysieren zu können, wird ergänzend zu der vorliegenden Temperatur auch die Position der Flamme über dem Brenner unter Betrachtung der Chemilumineszenz bestimmt. Es handelt sich hierbei um das Eigenleuchten der Flamme, welches zum Beispiel lokale Informationen liefern kann und auch für unterschiedliche Sensoren verwendet wird.^[41–43] Da nur das Eigenleuchten aufgenommen werden muss, ist dies eine einfache und kostengünstige Methode, Informationen zu erhalten. Neben der Kühlung über den Brenner kann auch durch die Emissionen im infraroten Spektralbereich der während der Verbrennung gebildeten Spezies eine Temperaturverringerng auftre-

ten. Zur Charakterisierung der Auswirkung der Emission sind daher Messungen der Flammenspektren im infraroten Spektralbereich notwendig. Das ausgesendete Spektrum im infraroten Spektralbereich kann dabei auch Informationen über die vorliegenden Spezies liefern oder zur Bestimmung der Temperatur verwendet werden.^[44–47]

Aufgrund der bereits erwähnten Auswirkungen auf Mensch, Umwelt und Klima ist das Verständnis der Rußbildung und die Charakterisierung der Partikel von großem Interesse und Gegenstand der Forschung.^[48–50] Um den Ablauf der Rußbildung zu untersuchen und die Eigenschaften der Partikel zu bestimmen, hat sich auch für diese Fragestellungen mit der Zeit eine Reihe von Methoden etabliert.

Um Informationen über Vorläuferspezies, die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH), zu erhalten, kann auch die Molekularstrahl-Massenspektrometrie angewandt werden.^[51] Zur Untersuchung der Größe und Struktur von Partikeln sind, um nur einige Beispiele zu nennen, mit der elektrischen Mobilitätsanalyse (*scanning mobility particle sizer*, SMPS)^[52] oder mikroskopischen Techniken^[53–55] in Ergänzung zu weiteren Methoden wie beispielsweise der Elementaranalyse^[56] verschiedene *Ex-situ*-Techniken gegeben. Um eine Beeinflussung oder Kühlprozesse auszuschließen, können verschiedene *In-situ*-Techniken angewandt werden.^[57] So finden zum Beispiel die laserinduzierte Inkandescenz (*laser-induced incandescence*, LII)^[58–60], die laserinduzierte Fluoreszenz^[61], unterschiedliche Streumethoden^[62–64] oder auch die Messung der Extinktion oder Absorption^[65–67] Anwendung.

Neben beispielsweise der Größe der Partikel ist die Bandlücke eine häufig betrachtete Charakteristik, da diese mit verschiedenen Eigenschaften der Partikel korreliert.^[65,68,69] So wird unter anderem eine Abhängigkeit der Partikelgröße von der Bandlücke beschrieben.^[70] Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bandlücke von Rußpartikeln in einer laminaren vorgemischten Niederdruckflamme bei Atmosphärendruck untersucht. Um die Änderung der Bandlücke mit dem Reaktionsfortschritt beobachten und so eine Einschätzung der Größe der Partikel vornehmen zu können, wird die *In-situ*-Absorptionsspektroskopie genutzt.

2 | Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die Grundlagen von Verbrennungsprozessen sowie die laminare vorgemischte Flamme als Modellflamme vorgestellt und ihre Vorteile und Eigenschaften herausgestellt. Die spektroskopischen Grundlagen und Prozesse, die für das Zustandekommen der Spektren und deren Form wichtig sind, werden erläutert. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf das Hydroxyl-Radikal und die laserinduzierte Fluoreszenz als Diagnosetechnik in Flammen gelegt. Die Grundlagen der Temperaturbestimmung in Flammen werden vorgestellt und die in Flammen auftretenden Prozesse des Wärmetransports dargelegt. Abschließend wird auf die Absorptionsspektroskopie als weitere Methode zur Flammendiagnostik und die Bestimmung der Bandlücke von Partikeln eingegangen.

2.1. Verbrennungsprozesse

Die Verbrennung ist ein Prozess bei dem zwischen dem Brennstoff und dem Oxidator eine Reihe von exothermen chemischen Reaktionen abläuft. Durch zahlreiche Reaktionen wird der Brennstoff abgebaut und die Verbrennungsprodukte gebildet. Der Ablauf dieser Reaktionen ist meist durch die, für das Auge nicht immer sichtbare, Emission von Licht begleitet.^[71]

Dies deutet schon die Komplexität einer Verbrennung an. Wird zum Beispiel die Verbrennung von Wasserstoff (H_2) oder Methan (CH_4), zwei sehr kleinen Molekülen, betrachtet, ist die simpelste Form des Ablaufs die direkte Umsetzung hin zu den Produkten Wasser (H_2O , Glg. 2.1a) und, sollten wie im Fall von Methan, Kohlenstoffatome im Edukt vorhanden sein, Kohlenstoffdioxid (CO_2 , Glg. 2.1b).



Tatsächlich aber kann die Verbrennung von Wasserstoff erst durch ein System von 37 Elementarreaktionen beschrieben werden.^[72] Für die Verbrennung von Methan mit Luft ist eine Beschreibung der Verbrennung mit 53 Spezies und 325 Reaktionen in dem GRI-Mechanismus 3.0^[73] gegeben, in dem auch Spezies wie beispielsweise CH_3 oder OH eine Rolle spielen, die in den Gleichungen 2.1a und 2.1b keine Berücksichtigung finden. Für länger-kettige, kohlenwasserstoffhaltige Brennstoffe, beispielsweise für die Spezies C_1 – C_{16} , werden 368 Spezies in über

2. Theoretischer Hintergrund

14000 Reaktionen betrachtet.^[74-76] Wird der Mechanismus noch umfassender, zum Beispiel durch die Berücksichtigung der Bildung von Ruß oder Stickoxiden (NO_x), so steigt die Anzahl der enthaltenen Reaktionen weiter an. Um Mechanismen auszubauen und eine gute Beschreibung des Verbrennungsprozesses zu liefern, wird ein möglichst detailreiches Wissen über die ablaufenden Reaktionen benötigt. Für die Simulation einer Verbrennung werden neben den stattfindenden Reaktionen und ihrer Temperatur- und Druckabhängigkeit, auch Informationen über die Transporteigenschaften und die thermodynamischen Größen der im Mechanismus vorkommenden Spezies benötigt.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Flammen ist die Stöchiometrie ϕ . Diese gibt das Verhältnis des Molenbruchs x des Brennstoffes zu dem des Oxidators in der betrachteten Flamme im Verhältnis zu dem Molenbruchverhältnis in einer stöchiometrischen Flamme an und ist durch

$$\phi = \frac{\frac{x_{\text{Brennstoff}}}{x_{\text{Oxidator (Flamme)}}}}{\frac{x_{\text{Brennstoff}}}{x_{\text{Oxidator (Stöchiometrisch)}}}} \quad (2.2)$$

gegeben. In dem Fall von $\phi = 1$ wird von einer stöchiometrischen Verbrennung gesprochen, die der vollständigen Umsetzung der Edukte zu den Produkten Kohlenstoffdioxid und Wasser entspricht. Eine brennstoffreiche Flamme entspricht einem $\phi > 1$ (oft als „fett“ bezeichnet), eine brennstoffarme Flamme wird durch ein $\phi < 1$ charakterisiert (oft als „mager“ bezeichnet).^[77] Zur weiteren Beschreibung von Flammen wird die Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} genutzt. Diese wird nach

$$v_{KG} = \frac{\dot{V}}{A} \cdot \frac{T}{273.15 \text{ K}} \cdot \frac{1013.25 \text{ mbar}}{p} \quad (2.3)$$

mit dem Volumenstrom \dot{V} , der Fläche des Brenners A , der Einlasstemperatur T und dem Druck in der Brennerkammer p berechnet und beschreibt die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches. Eine weitere Größe zur Charakterisierung der Geschwindigkeiten ist die laminare Flammengeschwindigkeit, die angibt, wie schnell sich eine ebene Flammenfront senkrecht zur ihrer Oberfläche in die Richtung der unverbrannten Gase bewegt.^[22]

Bei den unterschiedlichen Flammentypen kann neben der Strömungsdynamik auch der Zeitpunkt des Aufeinandertreffens von Brennstoff und Oxidator variiert werden, sodass zwischen turbulenten und laminaren Flammen sowie vorgemischten und nicht-vorgemischten Flammen unterschieden wird. Turbulente Flammen weisen im Gegensatz zu laminaren durch das Auftreten von Verwirbelungen und Querströmungen ein komplexeres Strömungsprofil auf. Bei vorgemischten Flammen werden Brennstoff und Oxidator schon vor der Reaktion vermischt, während bei nicht-vorgemischten Flammen die Mischung erst während der Verbrennung stattfindet. Der in dieser Arbeit betrachtete Flammentyp, die laminare und vorgemischte Flamme, wird im Folgenden näher betrachtet.

2.1.1. Laminar vorgemischte Flammen

Bei der Analyse von Verbrennungsprozessen werden oft etablierte Modellflammen betrachtet, da sich diese besonders eignen bestimmte Fragestellungen zu untersuchen und so auch weitere Informationen für die Entwicklung von Mechanismen liefern. Alle der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Flammen waren sowohl laminar als auch vorgemischt. Dabei handelt es sich um ein seit vielen Jahren weltweit genutztes Modellsystem.^[78] Durch das Strömungsprofil entspricht der Reaktionsfortschritt der Höhe über dem Brenner (*height above the burner*, HAB), in Abhängigkeit dessen zum Beispiel Änderungen der Temperatur und der Spezieskonzentration dargestellt werden, sodass ein eindimensionales System gegeben ist. Alle Untersuchungen erfolgen zusätzlich bei reduziertem Druck, typischerweise etwa 50 mbar, da durch die Druckerniedrigung die Reaktionszone verbreitert wird^[79] und somit leichter zu untersuchen ist. Relevante Größen dieser Flamme sind neben der Flammentemperatur auch die Molenbrüche der Edukte, Intermediate und Produkte in Abhängigkeit von dem Reaktionsfortschritt. Diese sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Flammen dieses Typs lassen sich in drei unterschiedliche Zonen einteilen, die ebenfalls in der Schemazeichnung gekennzeichnet sind. In der Vorwärmzone wird das kalte Gasgemisch durch Wärmetransport aus heißeren Bereichen auf Zündtemperatur gebracht. Die Temperatur ist dort am niedrigsten und die Molenbrüche der Edukte sind nur geringfügig verringert. In der Reaktionszone findet die Umsetzung der Edukte und damit verbunden ein großer Temperaturanstieg statt. Die Edukte werden abgebaut und Intermediate gebildet, die ihre maximale Konzentration in dieser Zone erreichen, aber auch im weiteren Verlauf wieder abgebaut werden. In der hier gewählten Fotografie einer Flamme erscheint die Reaktionszone durch die Bildung von im sichtbaren Spektralbereich emittierenden Spezies wie CH^* und C_2^* farbig. In der sich anschließenden Rekombinationszone nimmt die Flammentemperatur unter anderem durch die Vermischung mit der Außenluft ab und die stabilen Verbrennungsprodukte, beispielsweise Wasser, werden gebildet.

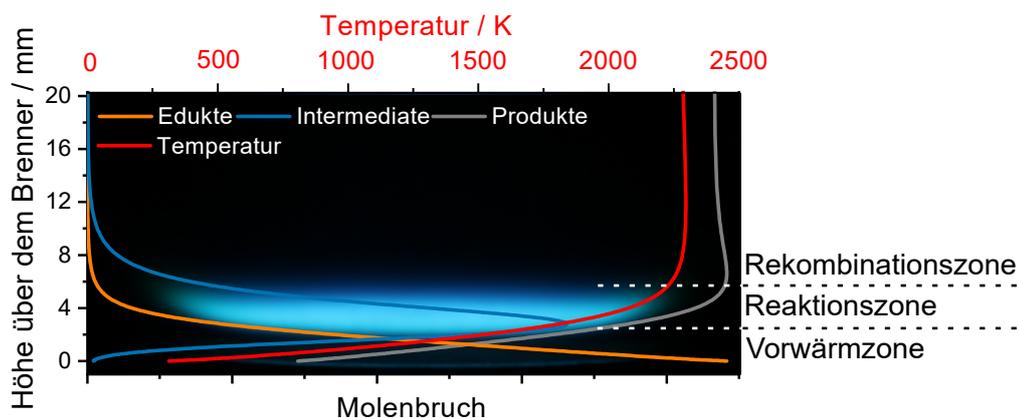


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Verlaufs des Molenbruchs der Edukte, Intermediate und Produkte sowie der Temperatur in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner für eine laminare, vorgemischte Flamme mit der Einteilung der Flamme in die drei Zonen. Im Hintergrund ist die Fotografie einer Flamme zu sehen. Abbildung aus ^[38], modifiziert.

2.2. Spektroskopische Grundlagen

In einem Molekül oder Atom liegen elektronische, vibronische und rotatorische Zustände vor. Durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung sind Übergänge von dem energetischen Grundzustand X in den energetisch höher liegenden, angeregten Zustand A möglich. Die Energie des Photons muss dabei der Energiedifferenz ΔE der Energie des angeregten Zustandes E_A und der Energie des Grundzustandes E_X entsprechen. Dieser Zusammenhang ist nach

$$\Delta E = E_A - E_X = h \cdot \nu \quad (2.4)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Frequenz des Photons ν gegeben. In Abbildung 2.2 sind zwei beispielhafte Potentialkurven eines Grundzustands X und eines angeregten Zustands A skizziert. Die elektronischen Zustände weisen unterschiedliche Vibrationsniveaus ν auf, welche wiederum in die Rotationszustände J unterteilt sind. Eingezeichnet sind ebenfalls die Prozesse der Absorption, der Fluoreszenz, des Quenchings, des Rotationsenergie transfers (RET) und des Vibrationsenergie transfers (VET) sowie einer chemischen Reaktion.

Abhängig von der Energie des eingestrahnten Photons sind verschiedene Übergänge möglich. Durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im UV/vis-Bereich sind elektronische Übergänge in dem Atom oder Molekül möglich, durch infrarote Strahlung Schwingungsübergänge und durch Mikrowellenstrahlung Rotationsübergänge. Nach Boltzmann ist die Anzahl der Moleküle n_i in einem Zustand i nach folgender Verteilung

$$n_i \propto N g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.5)$$

mit der Gesamtzahl der Moleküle N , dem Entartungsgrad g_i , der Energie E_i des Zustandes, der Temperatur T und der Boltzmannkonstanten k gegeben.^[80] Der Entartungsgrad g_i für den hier besonders relevanten Fall der Rotation wird nach

$$g_i = 2J + 1 \quad (2.6)$$

mit der Rotationsquantenzahl J berechnet. Bei Raumtemperatur befindet sich das Molekül im elektronischen und vibronischen Grundzustand und es sind nur höhere Rotationszustände besetzt. Durch die Temperaturen bei einer Verbrennung kommt es zur Besetzung von höheren vibronischen Zuständen. Thermisch ist eine elektronische Anregung aufgrund der benötigten Energie nicht möglich, allerdings kann das Molekül auch in dem angeregten Zustand gebildet werden.

Befindet sich das Molekül in dem angeregten Zustand A, sind unterschiedliche Prozesse für die Relaxation in den Grundzustand X möglich. Bei der direkten Bildung in dem angeregten Zustand, dem chemilumineszenten Übergang, sowie bei der Fluoreszenz, gelangt das Molekül unter der Emission eines Photons mit der für den Übergang charakteristischen Wellenlänge

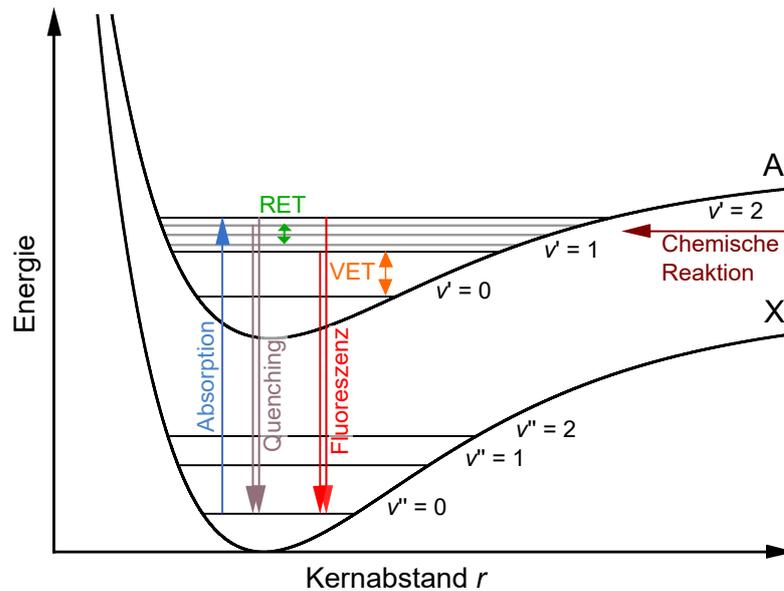


Abbildung 2.2.: Potentialkurven eines beliebigen Grundzustandes X und eines angeregten Zustandes A mit der Einteilung in die Vibrations- sowie teilweise den Rotationsniveaus mit Skizzierung der möglichen spektroskopischen Prozesse.

in den Grundzustand. Möglich wäre auch eine Löschung der Fluoreszenz, das Quenching, bei dem keine Emission beobachtet werden kann.

2.2.1. Rotationsspektren

Damit ein zweiatomiges Molekül ein Rotationsspektrum zeigt, muss die allgemeine Auswahlregel erfüllt sein, dass ein permanentes Dipolmoment vorliegt. Die Rotationskonstante B eines Moleküls kann nach

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (2.7)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c und dem Trägheitsmoment entlang der Kernverbindungsachse I bestimmt werden.^[81] Die Energie der auftretenden Rotationsterme $F(J)$ wird in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J berechnet. Zur Einbeziehung der Zentrifugalkräfte und damit der Änderung des Trägheitsmoments durch die Verzerrung der Geometrie, wird ein zweiter Term ergänzt, durch den der Beitrag der Zentrifugaldehnungskonstanten D_J berücksichtigt wird.

$$F(J) = BJ(2J + 1) \quad (2.8a)$$

$$F(J) = BJ(2J + 1) - D_J J^2(2J + 1)^2 \quad (2.8b)$$

Da die Berechnung unter Berücksichtigung der Zentrifugaldehnung nur einen geringen Unterschied liefert, wird dieser Teil im Folgenden vernachlässigt. Die Wellenzahl eines erlaubten

Übergangs zwischen zwei benachbarten Zuständen mit $\Delta J = 1$ kann über

$$\nu(J + 1 \leftarrow J) = 2B(J + 1) \quad \text{für } J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.9)$$

berechnet werden.^[80]

In einem Rotationspektrum treten Linien im Abstand von $2B$ auf, mit steigender Rotationsquantenzahl J steigt die Intensität der Linien an und fällt nach einem Maximum wieder ab. Die Quantenzahl J_{max} , bei der die maximale Intensität beobachtet werden kann, kann nach

$$J_{max} \approx \left(\frac{kT}{2hcB} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \quad (2.10)$$

abgeschätzt werden.^[80]

2.2.2. Schwingungsspektren

Die Auswahlregel für einen Schwingungsübergang ist die Änderung des Dipolmoments des Moleküls während der Schwingung, die Schwingungsquantenzahl ν ändert sich in der harmonischen Näherung um $\Delta\nu = \pm 1$. Die Energie der Schwingungsterme $G(\nu)$ kann nach

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.11)$$

mit der Vibrationskonstanten ω_e und dem zweiten Term der Vibrationskonstanten $\omega_e x_e$ bestimmt werden.^[82]

In der harmonischen Näherung wird das Potential eines zweiatomigen Moleküls durch eine Parabel beschrieben. Da in diesem Fall keine Dissoziation der Atome möglich wäre, wird für die Beschreibung des realen Potentials oft das Morsepotential herangezogen, da dies die Anharmonizität wiedergibt. Die Form des Potentials ist in den beispielhaften Potentialkurven in Abbildung 2.2 zu sehen. Durch die Anharmonizität des Potentials sind auch Übergänge von beispielsweise von $\nu'' = 2$ in $\nu' = 0$ beobachtbar. Die allgemeine Form des Potentials U ist durch

$$U(r) = D_e \cdot (1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2 \quad (2.12)$$

mit dem Kernabstand r , dem Kernverbindungsabstand r_e , der Dissoziationsenergie D_e und der Konstanten β gegeben. Die Konstante β für den jeweiligen Zustand des entsprechenden Moleküls kann nach

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \cdot \omega_e \quad (2.13)$$

und mit der reduzierten Masse μ

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.14)$$

mit der Masse m_1 beziehungsweise m_2 des jeweiligen Atoms aus der Vibrationskonstanten berechnet werden.^[82]

2.2.3. Rotations-Schwingungsspektren

Da die benötigte Energie für eine Anregung von Rotationsübergängen geringer als die für Schwingungsübergänge ist, können Rotationsübergänge parallel zu Schwingungsübergängen beobachtet werden. So sind in Spektren die nah beieinanderliegenden Rotationsübergänge in Banden zu sehen. Die Energie der Rotationsschwingungsterme $S(\nu, J)$ berechnet sich mit den Vibrations- und Rotationsquantenzahlen unter Vernachlässigung der Anharmonizität und der Zentrifugaldehnung nach

$$S(\nu, J) = G(\nu) + F(J) \quad (2.15a)$$

$$S(\nu, J) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + BJ(J + 1). \quad (2.15b)$$

Die auftretenden Linien werden in Abhängigkeit von ΔJ in Gruppen eingeteilt, die Wellenzahl ν_i des jeweiligen Zweiges in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J kann nach dem folgenden System berechnet werden^[80]:

$$\text{P-Zweig} \quad \Delta J = -1 \quad \nu_P = \omega_e - 2BJ \quad (2.16a)$$

$$\text{Q-Zweig} \quad \Delta J = 0 \quad \nu_Q = \omega_e \quad (2.16b)$$

$$\text{R-Zweig} \quad \Delta J = +1 \quad \nu_R = \omega_e + 2B(J + 1). \quad (2.16c)$$

2.2.4. Elektronische Zustände

Für die Beschreibung der elektronischen Zustände von zweiatomigen Molekülen werden Term-symbole genutzt, die aus unterschiedlichen Quantenzahlen aufgebaut sind. Eine allgemeine Form ist nach

$${}^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-} \quad (2.17)$$

gegeben. Λ entspricht der Komponente des Gesamtbahndrehimpulses entlang der Kernverbindungsachse und kann Werte von $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ annehmen, die mit den entsprechenden griechischen Großbuchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ bezeichnet werden. Durch $2S+1$ ist mit dem Spin S die Spinmultiplizität gegeben. Die Gesamtparität des Terms wird durch die Buchstaben g oder u im Index gekennzeichnet, je nachdem ob diese gerade (g) oder ungerade (u) ist. Durch das „-“ oder „+“-Zeichen des Terms wird das Verhalten der Wellenfunktion bei einer Spiegelung an einer Ebene durch das Molekül gekennzeichnet. Bei einem Pluszeichen wird das Vorzeichen der Wellenfunktion beibehalten, bei einem Minuszeichen ändert sich Vorzeichen bei der Spiegelung.^[80,82]

Der Grundzustand wird mit X bezeichnet, die angeregten Zustände mit A, B, C, Sollte

das Molekül zwei unterschiedliche Multiplizitäten aufweisen, werden die Großbuchstaben für den angeregten Zustand mit der gleichen Multiplizität wie der Grundzustand verwendet, die entsprechenden Kleinbuchstaben für die Zustände mit anderen Multiplizitäten.^[79]

2.2.5. Elektronen-Bandenspektren

So wie Rotationsübergänge parallel zu Schwingungsübergängen beobachtet werden können, so ist auch bei einer elektronischen Anregung eine Überlagerung mit Schwingungs- und Rotationsübergängen zu sehen. Der Term T umfasst den Elektronenterm T_e sowie den Schwingungs- und Rotationsterm $G(v)$ und $F(J)$ ^[81]:

$$T = T_e + G(v) + F(J) \quad (2.18)$$

Die Intensität eines Schwingungsübergangs wird durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt. Je größer die Überlappung der Wellenfunktion des Schwingungszustandes im Grundzustand und im angeregten Zustand ist, desto größer ist auch die Intensität eines Schwingungsübergangs, der im Zuge eines elektronischen Übergangs erfolgt.^[80]

Die Lage der Rotationsübergänge kann relativ zum Schwingungsübergang ν berechnet werden. Abhängig von dem jeweiligen Zweig unter Verwendung der Rotationskonstante B des Grundzustandes und B' des angeregten Zustandes ergibt sich^[80]:

$$\text{P-Zweig } \Delta J = -1 \quad \nu_P = \nu - (B' + B)J + (B' - B)J^2 \quad (2.19a)$$

$$\text{Q-Zweig } \Delta J = 0 \quad \nu_Q = \nu + (B' - B)J(J + 1) \quad (2.19b)$$

$$\text{R-Zweig } \Delta J = +1 \quad \nu_R = \nu + (B' + B)(J + 1) + (B' - B)(J + 1)^2. \quad (2.19c)$$

Für elektronische Übergänge müssen bezüglich des Drehimpulses folgende Auswahlregeln erfüllt sein:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta\Sigma = 0, \quad \Delta\Omega = 0, \pm 1 \quad (2.20)$$

Ω entspricht der Quantenzahl für die Komponente des Gesamtdrehimpulses um die Kernverbindungssachse mit

$$\Omega = \Lambda + \Sigma \quad (2.21)$$

Außerdem sind nach der Laporte-Auswahlregel nur elektronische Übergänge erlaubt, wenn eine Änderung der Parität stattfindet. Zusätzlich sind für Σ -Terme nur Übergänge zwischen $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ und $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ erlaubt.^[80]

2.2.6. Chemilumineszenz

Das Auftreten von Chemilumineszenz wurde bereits in dem Energiediagramm in Abbildung 2.2 skizziert. Diese entspricht der Bildung eines Moleküls direkt in dem elektronisch angeregten Zustand und der Relaxation in den Grundzustand unter der Emission von Strahlung. Vorge-mischte laminare Niederdruckflammen, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet worden sind, weisen meist eine charakteristische Farbe auf, da abhängig von dem Oxidator und dem Brenn-stoff sowie der Stöchiometrie, die Bildung unterschiedlicher chemilumineszenter Spezies be-obachtet werden kann. Bei der Verwendung von Sauerstoff als Oxidator sind bei der Verbren-nung von Kohlenwasserstoffen die Bildung von Spezies wie C_2^* , CO^* , CO_2^* , CH^* , OH^* oder H_2O^* denkbar. Würde Luft als Oxidator dienen, wäre auch die Bildung von CN^* oder anderen stickstoffhaltigen Spezies zu erwarten. Selbstverständlich können auch weitere chemilumines-zente Spezies gebildet werden, die Emission ist allerdings oft sehr schwach ausgeprägt.

In Abbildung 2.3 sind die Signale der chemilumineszenten Spezies C_2^* , CH^* , CO^* , CO_2^* , H_2O^* und OH^* in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt.^[79] Die Abbildung differenziert nicht nach der Intensität der möglichen Übergänge, um einen missverständlichen Eindruck über die Intensitätsverhältnisse der Linien zueinander zu vermeiden. Allerdings sind auch Überlage-rungen von Linien oder das Vorhandensein von Linien mit sehr geringer Intensität möglich.

Die unterschiedlichen Emissions-Systeme sind oft nach ihrem Entdecker oder einer bestimm-ten Charakteristik benannt. Das stärkste System des C_2^* -Radikals ist das Swan-System mit einer Emission von 436 bis etwa 676 nm, welche die grünliche Färbung von brennstoffreichen Flammen hervorruft. Bei C_2^* tritt bei der Benennung der elektronischen Zustände aus histori-schen Gründen eine Ausnahme auf, der Grundzustand wird als $x^1\Sigma$ bezeichnet, der niedrigste Triplettzustand als $x^3\Pi$.^[79] Durch die Emission von CH^* um 390 und 431 nm ist die bläuli-che Färbung von Flammen zu erklären. Die Emission von chemilumineszentem CO_2^* kann als breitbandiges Signal zwischen 390–540 nm beobachtet werden, im infraroten Bereich können weitere durch CO_2^* bedingte Emissionen detektiert werden. Die übrigen Spezies emittieren in einem für das Auge nicht sichtbaren Spektralbereich, sodass ihnen keine charakteristische Flammenfärbung zuzuordnen ist. Ein Teil der Emissionen von CO liegt im ultravioletten Spek-tralbereich, die Emission eines weiteren Systems kann im infraroten Spektralbereich verortet werden. Die Signale der Vibrations-Rotations-Banden von H_2O^* befinden sich hauptsächlich im infraroten Spektralbereich, können unter bestimmten Bedingungen aber auch in den sicht-baren Spektralbereich verschoben werden. Die Emission von OH^* kann um 306 nm detektiert werden.^[79]

Das Hydroxyl-Radikal OH^*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein besonderes Augenmerk auf das Hydroxyl-Radikal (OH^*) gelegt. Die Bildung dieses Radikals erfolgt in kohlenwasserstoffhaltigen und Wasserstoff-Flam-men und bei vorhandenen Sauerstoffatomen. Die Potentialkurven einiger elektronischer Zu-

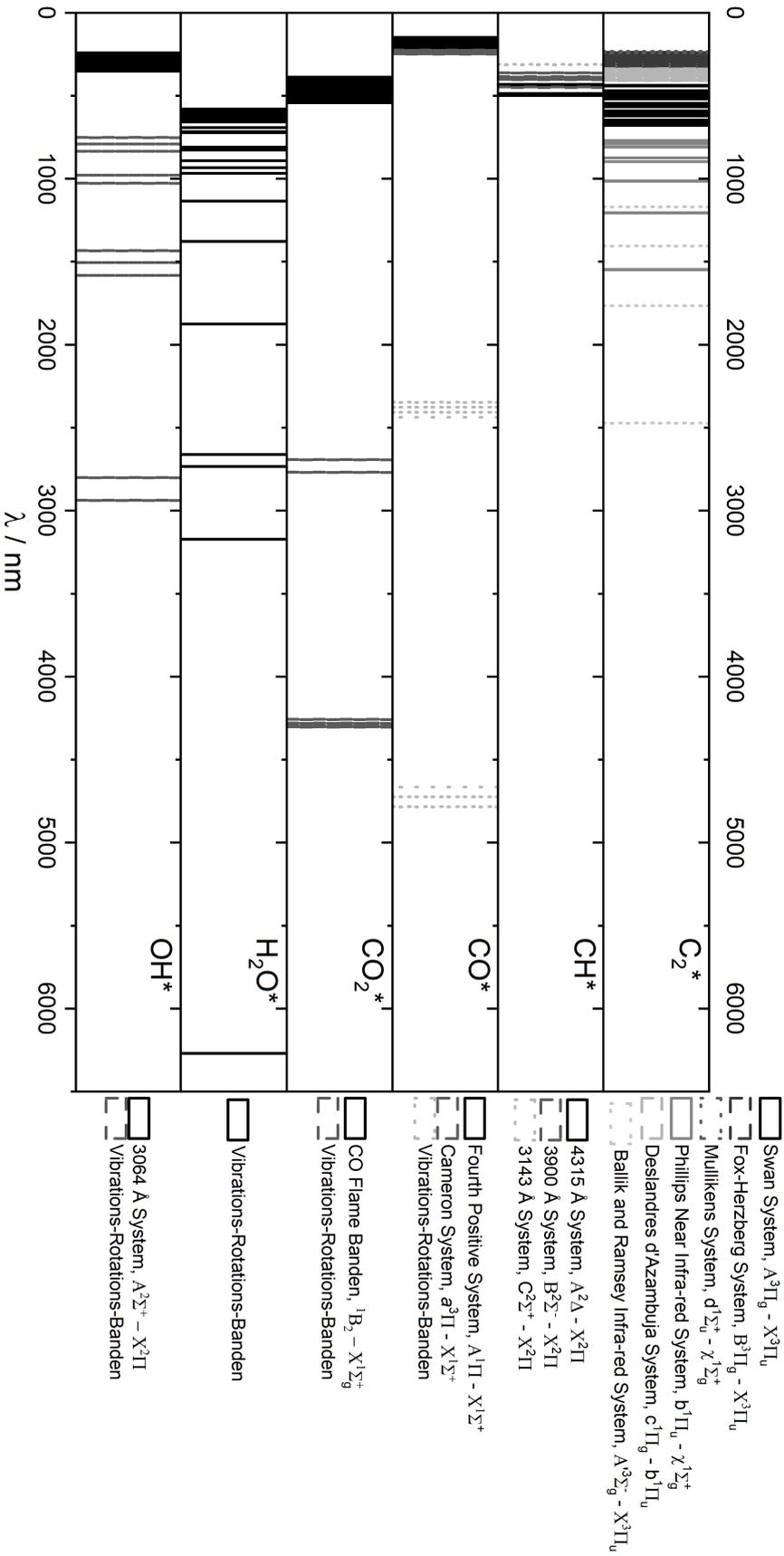
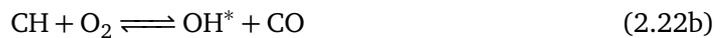


Abbildung 2.3.: Die Emissionen der, für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Flammen, relevanten Spezies C_2^* , CH^* , CO^* , CO_2^* , H_2O^* und OH^* bei den jeweiligen Wellenlängen. Die Positionen der Linien wurde aus [79] entnommen. Es wird nicht zwischen den Intensitäten der möglichen Übergänge differenziert, allerdings sind einige Emissionen aufgrund von Überlagerungen oder sehr geringen Intensitäten nicht notwendigerweise in dem Emissionsspektrum aller Flammen zu sehen.

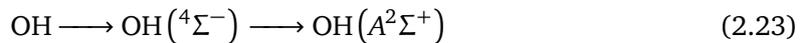
stände des OH-Radikals sind in Abbildung 2.4 gezeigt. Zu sehen sind die Potentialkurven des Grundzustandes $X^2\Pi$ und des angeregten Zustandes $A^2\Sigma^+$, für die auch einige Vibrationsniveaus eingezeichnet sind, sowie die Potentialkurven des $B^2\Sigma^+$ - und $C^2\Sigma^+$ -Zustandes. Bei den $^2\Sigma^-$ - und $^4\Sigma^-$ -Zuständen handelt es sich prädissoziative Zustände.

Die Emission von chemilumineszentelem OH^* kann bei unterschiedlichen Wellenlängen detektiert werden. Dabei werden in der Literatur zwei verschiedene Systeme unterschieden. Es sind Vibrations-Rotations-Banden ausgehend vom Grundzustand $X^2\Sigma$ möglich, diese sind aber oft, wie anhand von Abbildung 2.3 zu sehen ist, durch H_2O oder CO_2 maskiert. Sehr charakteristische Emission von OH kann um 306.4 nm beobachtet werden, es handelt sich hierbei um unterschiedliche Übergänge zwischen dem $A^2\Sigma^+$ - und dem $X^2\Pi$ -Niveau. Ein beispielhaftes, simuliertes Spektrum dieser Übergänge ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Für die Simulation wurde ein Druck von $p = 50$ mbar und eine thermische Besetzungsverteilung bei $T = 2000$ K gewählt. Die intensiveren Signale in dem Bereich $31000\text{--}33000\text{ cm}^{-1}$ stammen von Übergängen mit $\Delta v = 0$, die Signale um 35000 cm^{-1} von Übergängen mit $\Delta v = 1$.^[79]

Für die Bildung von OH^* werden in der Literatur^[83] zwei Reaktionen vorgeschlagen, die für den Hauptanteil von gebildetem OH^* verantwortlich sein sollen, teils unter Beteiligung eines Stoßpartners M:



In der Literatur wird auch die Bildung von OH über inverse Prädissoziation diskutiert.^[84,85] Die dissoziativen Potentialkurven sind durch die elektronischen Zustände von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bedingt, entlang derer die Bildung von OH-Radikalen erfolgen kann. Durch einen strahlungslosen Übergang aus dem instabilen Zustand in die Niveaus mit $v' = 2$ und $v' = 3$ des angeregten Zustandes kann bei dem Übergang in den Grundzustand Emission beobachtet werden.



Um diese Emission im Spektrum von Flammen beobachten zu können, ist das Vorliegen einer hohen Konzentration an freien H- und O-Atomen notwendig.^[79] In Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen kann die Bildung von OH^* -Radikalen nach Reaktionsgleichung 2.22b nicht beobachtet werden, da keine kohlenstoffhaltigen Spezies vorliegen. In diesen Flammen ist die Konzentration an freien H- und O-Atomen relativ hoch. Durch Betrachtung des Emissionsspektrums kann abgeschätzt werden, ob die Bildung von OH^* nach Gleichung 2.23 erfolgt, da in diesem Fall eine höhere Intensität der Übergänge aus dem $v' = 3$ Niveau zu sehen sein sollte.^[79]

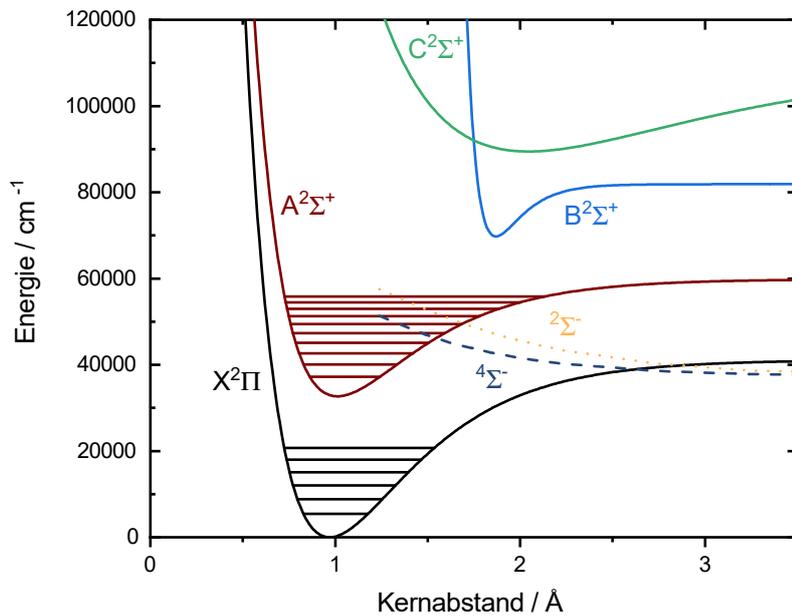


Abbildung 2.4.: Die Potentialkurven des $X^2\Pi$ - und $A^2\Sigma^+$ -Zustandes mit den jeweiligen Rotationsniveaus des OH-Radikals sowie die des $B^2\Sigma^+$ - und $C^2\Sigma^+$ -Zustandes und die Potentialkurven der prädissoziativen Zustände $^2\Sigma^-$ und $^4\Sigma^-$. Daten für die Zeichnung aus ^[86,87].

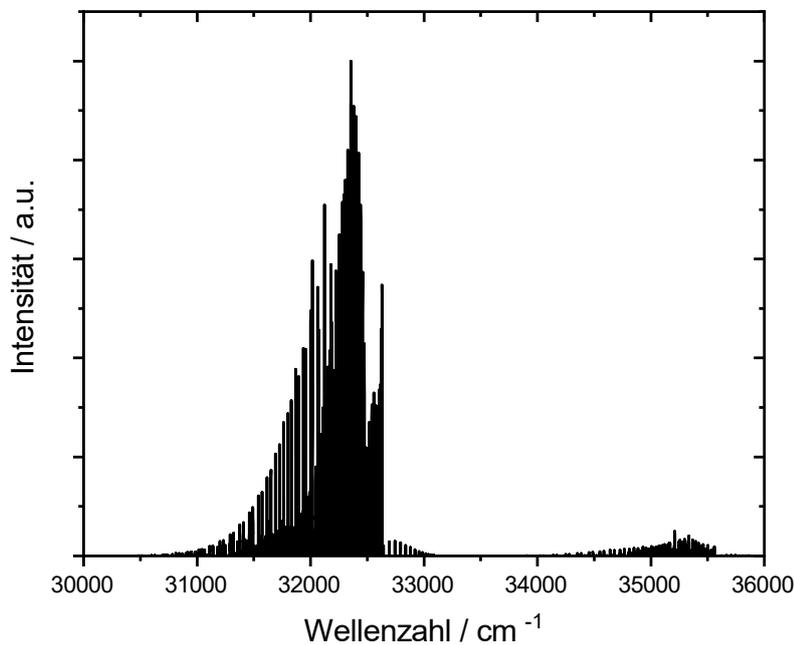


Abbildung 2.5.: Mit LIFBASE^[88] simuliertes Spektrum von OH. Es ist der Bereich $\nu = 30000\text{--}36000\text{ cm}^{-1}$ zu sehen, die intensivsten Signale sind durch (0,0)-, (1,1)-, und (2,2)-Übergänge bedingt. Die Emission um etwa 35000 cm^{-1} stammt von Übergängen mit $\Delta\nu = 1$. Für die Simulation wurde ein Druck von 50 mbar und eine thermische Besetzungsverteilung bei 2000 K gewählt. Die Auflösung der Peaks mit einer Gauss-Form beträgt 1.037 cm^{-1} .

2.2.7. Fluoreszenz und laserinduzierte Fluoreszenz

Wird ein Atom oder Molekül mit Licht einer bestimmten Wellenzahl ν bestrahlt, die genau einem Übergang entspricht, so kann eine Anregung erfolgen. Bei dem Übergang zurück aus dem angeregten Niveau in den Grundzustand kann daraufhin die Fluoreszenz in Form von elektromagnetischer Strahlung mit einer charakteristischen Wellenzahl beobachtet werden. Bei der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) erfolgt diese Anregung mit einem schmalbandigen Laser, dessen Energie ebendiesem gewünschten Übergang entspricht. Durch durchstimmbare Laser sind verschiedene Übergänge zugänglich.

Die Vorteile der laserinduzierten Fluoreszenz liegen in der hohen Selektivität, Sensitivität und dem Auflösungsvermögen der Methode. Ebenfalls ist hervorzuheben, dass diese Methode zu den nicht-invasiven Techniken zählt. Für ein System, in dem der Übergang zwischen zwei Niveaus n und m stattfindet, hängt die detektierte Fluoreszenzintensität I_{Fl} nach

$$I_{Fl} = A_{nm} h \nu_{nm} \frac{\Omega}{4\pi} V N_n \quad (2.24)$$

von dem Einsteinkoeffizienten für die spontane Emission A_{nm} , der Frequenz der emittierten Strahlung ν_{nm} , dem Raumwinkel Ω , dem Probenvolumen V und der Besetzung des angeregten Niveaus N_n ab.^[89] Bei der linearen laserinduzierten Fluoreszenz steigt die Signalintensität proportional mit der Leistung des Lasers, allerdings kann ab einer bestimmten Energie auch eine Sättigung auftreten. Das Signal steigt dann nicht weiter linear an.

Neben der linearen LIF und der Sättigungs-LIF gibt es noch weitere Techniken, die auf der laserinduzierten Fluoreszenz basieren, beispielsweise die Prädissoziations-LIF. Bei höheren Drücken tritt verstärkt eine Löschung der Fluoreszenz durch vermehrte Stöße auf. Bei der Prädissoziations-LIF wird ein prädissoziativer Zustand mit einer kurzen Lebenszeit angeregt, während dieser finden keine Stöße statt, sodass Quenching vermieden wird.^[90] Ein weiterer Spezialfall der laserinduzierten Fluoreszenz ist die planare laserinduzierte Fluoreszenz (PLIF).^[34] Bei dieser Technik wird der Laserstrahl erst zu einem Laserband aufgeweitet, anschließend erfolgt die Anregung der Probe flächig, sodass mit einem zweidimensionalen Detektor höhenaufgelöste Messergebnisse erhalten werden können.

2.2.8. Einflussfaktoren auf das Spektrum

Die Intensität der einzelnen Linien im beobachtbaren Spektrum ist neben der Temperaturabhängigkeit der Besetzung nach Boltzmann auch von den Übergangswahrscheinlichkeiten des jeweiligen Prozesses abhängig. Es ist auch zu beachten, dass durch den experimentellen Aufbau die Form einzelner Linien beeinflusst wird. Durch Reabsorption kann die Intensität einzelner Linien unterschiedlich stark abgeschwächt werden, denn das aus der Flamme emittierte Licht muss, bevor es detektiert wird, einen bestimmten Weg zurücklegen. Entlang dieses Weges kann es zur Absorption des Lichts kommen, sodass die detektierte Intensität im Ver-

gleich zum Ausgangswert verringert wurde. Mit zunehmender Weglänge und Konzentration fällt die Reabsorption, auch Selbstabsorption genannt, größer aus, einzelne Linien können von diesem Prozess allerdings unterschiedlich stark betroffen sein.^[91]

Durch verschiedene Linienverbreiterungsprozesse wird die Breite und Form der Linien verändert. Für den Übergang zwischen zwei Zuständen wird die natürliche Linienbreite durch die Lebensdauer τ des Zustandes bestimmt. Es tritt eine homogene Verbreiterung auf, die nach der Heisenbergschen Unschärferelation beschrieben werden kann.^[92] Die wichtigsten Prozesse für die Verbreiterung von Linien in dem Spektrum von Flammen sind allerdings die Doppler- und die Stoßverbreiterung.^[79]

Die Atome und Moleküle weisen im thermischen Gleichgewicht eine Geschwindigkeit nach der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung auf und bewegen sich daher mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Durch die Bewegung der emittierenden Atome oder Moleküle kommt es zu einer Frequenzverschiebung (Dopplereffekt) und damit zu einer inhomogenen Verbreiterung. Elastische Stöße von Gasteilchen führen zu einer homogenen Verbreiterung, die als Stoßverbreiterung bezeichnet wird. Da die Zahl der Stöße proportional zum Druck ist, nehmen diese mit steigendem Druck zu.^[92]

Durch die Druckverbreiterung und die natürliche Lebensdauer eines Zustandes weist die Spektrallinie ein Lorentzprofil auf. Haben das Lorentzprofil und das durch die Dopplerverbreiterung bedingte Gaussprofil^[93] vergleichbare Linienbreiten, kann die Form der resultierenden Spektrallinie durch ein Voigt-Profil beschrieben werden.^[94]

2.3. Flammentemperaturen

2.3.1. Adiabatische Flammentemperatur

Bei der Diskussion über die Temperaturen von Flammen wird oft die adiabatische Flammentemperatur betrachtet. Diese wird unter der Annahme berechnet, dass die gesamte Energie, die während der Verbrennung freigesetzt wird, zur Erwärmung des Systems verwendet wird und Wärmeverluste vernachlässigbar sind.^[77] Ebenfalls wird angenommen, dass sich die Verbrennungsgase in einem chemischen Gleichgewicht befinden.^[22] Allerdings kann nicht einfach nur davon ausgegangen werden, dass die Gase nach den Reaktionsgleichungen 2.1a und 2.1b zu den Verbrennungsprodukten wie Wasser umgesetzt werden, bei sehr hohen Temperaturen muss auch eine Dissoziation der Gase in beispielsweise OH oder einzelne Wasserstoff- oder Sauerstoffmoleküle berücksichtigt werden. Für diese Dissoziation wird viel Energie benötigt, sodass nicht die gesamte Enthalpie der Reaktion für das Aufheizen der Gase verwendet werden kann. Da die Dissoziation temperaturabhängig ist, muss folglich die Temperatur bekannt sein, um eine Einschätzung über die Dissoziation treffen zu können. Die Temperatur wiederum ist allerdings auch von der Zusammensetzung abhängig. Deshalb wird die adiabatische Temperatur durch die schrittweise Approximation erhalten.^[22] Da die adiabatische Flammentem-

peratur nur beobachtet werden kann, wenn keine Wärmeverluste durch Strahlung, Diffusion zu den Wänden oder Wärmeleitung auftreten, ist die reale Flammentemperatur in der Regel niedriger.^[22]

2.3.2. Temperaturbestimmung an Flammen

Die Temperaturbestimmung an Flammen kann über verschiedene Methoden durchgeführt werden. Die planare laserinduzierte Fluoreszenz (PLIF) ist dabei eine häufig genutzte Technik. Basis der Temperaturbestimmung ist die temperaturabhängige Besetzung von Niveaus nach Boltzmann, welche in Gleichung 2.5 beschrieben ist. Mithilfe der Gleichung

$$\frac{E_i}{k} = \ln\left(\frac{B_{12} \cdot \nu \cdot g_i}{A_S}\right) \cdot T + \ln(K) \quad (2.25)$$

mit der integrierten Signalintensität der betrachteten Rotationslinie A_S , dem Einsteinkoeffizienten für die induzierte Absorption B_{12} und einer Konstanten K , die durch die Anpassungsfunktion an die Messdaten erhalten wird, kann die Flammentemperatur T erhalten werden. Für die Temperaturbestimmung in Flammen wird in dieser Arbeit das OH-Radikal verwendet. Dieses Radikal ist an vielen Reaktionen in der Flamme beteiligt. Der Vorteil der Verwendung des OH-Radikals zur Temperaturmessung liegt darin, dass es in allen kohlenwasserstoffhaltigen und Wasserstoff-Flammen gebildet wird, die Sauerstoff als Oxidator zugesetzt haben. Andere potentiell verwendbare Spezies wie NO müssen gegebenenfalls zum Gasstrom dotiert werden. So können Beeinflussungen der Flammenchemie ausgeschlossen und *In-situ*-Messungen durchgeführt werden.

An die Übergänge, die für die Temperaturbestimmung betrachtet werden sollen, sind einige Anforderungen gestellt. Selbstverständlich müssen die gewählten Linien eine Temperatursensitivität im gewünschten Bereich aufweisen. Linien des (0,0)-Übergangs sind stark von Reabsorption betroffen, diese Absorption fällt in dem (1,0)-Übergang geringer aus. Für die lineare Anpassung an die Messdaten nach Gleichung 2.25 ist es vorteilhaft, wenn die gewählten Linien einen möglichst großen Energieabstand zueinander aufweisen, damit die Anpassung durch Punkte verläuft, die über einen großen Bereich verteilt sind. Da für die Bestimmung der Signalintensität das Integral der Rotationslinie genutzt wird, sollen Linien möglichst isoliert vorliegen und sich nicht überlagern. In Abbildung 2.5 wurde bereits ein beispielhaftes simuliertes Spektrum von OH gezeigt. Der Bereich von 35300 bis 35400 cm^{-1} des (1,0)-Übergangs ist in Abbildung 2.6 vergrößert dargestellt, sodass die Verteilung und die Form einzelner Rotationslinien deutlicher zu erkennen ist. Die drei Rotationslinien um 35374 bis 35381 cm^{-1} (von links nach rechts: $R_1(14)$, $P_1(02)$ und $R_2(13)$) erfüllen die zuvor genannten Kriterien.^[95] Die Linien sind deutlich separiert und liegen auch in einem ähnlichen Wellenzahlbereich, sodass der gesamte Bereich in einem Messintervall erfasst werden kann.

Mittels PLIF unter Verwendung der oben genannten Rotationslinien kann somit ein Temperaturprofil von Flammen erhalten werden. Dieses Profil ist auch für die Analyse von Daten und

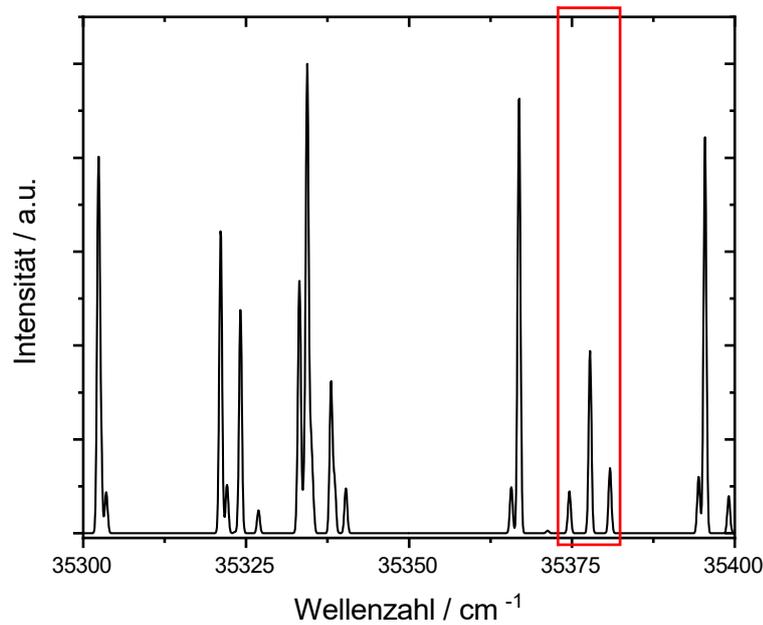


Abbildung 2.6.: Mit LIFBASE^[88] simuliertes Spektrum des Hydroxyl-Radikals OH in einem Bereich von 35300 bis 35400 cm^{-1} . Die drei mithilfe des roten Kastens hervorgehobenen Rotationslinien $R_1(14)$, $P_1(02)$ und $R_2(13)$ (von links nach rechts) werden für die Temperaturbestimmung in Flammen genutzt. Für die Simulation wurde ein Druck von 50 mbar und eine thermische Besetzungsverteilung bei 2000 K gewählt. Die Auflösung der Peaks mit einer Gauss-Form beträgt 0.5 cm^{-1} .

sich anschließenden Simulationen von Bedeutung. Eine Methode, die detaillierte Informationen über die vorhandenen Spezies liefern kann, ist die Molekularstrahl-Massenspektrometrie (*molecular beam mass spectrometry*, MBMS). Hier werden die Molenbrüche von Spezies in der Flamme durch die Probenahme und anschließender Analyse der Zusammensetzung über Massenspektrometrie erhalten.^[96] Durch die Probenahme mit der Düse und der anschließenden zweistufigen Expansion über die Zwischenkammer mit einem Druck von etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mbar in das Ionisationsvolumen mit einem Druck von 10^{-6} mbar wird ein Molekularstrahl ausgebildet. In diesem ist die mittlere freie Weglänge zwischen den Teilchen erhöht, sodass nahezu keine Stöße mehr stattfinden und sich die Probenzusammensetzung nicht weiter verändern kann.

Durch das Einbringen der Düse in die Flamme wird die MBMS zu den invasiven Techniken gezählt, da es zum Beispiel zu Störungen des Temperaturfeldes und einer Kühlung der Flamme durch die Düse kommt.^[16–19] Um diese Effekte zu berücksichtigen, wird ein Temperaturprofil, das diese Störungseffekte wiedergibt, berechnet. Dieses wird über den Zusammenhang zwischen der Probenahmerate \dot{N} und dem Druck in der Zwischenkammer p_{zw} nach

$$\dot{N} \propto FKT \propto p_{zw} = C \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{\bar{M} \cdot T}} \cdot \left[\frac{2}{\gamma + 1} \right]^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}} \quad (2.26)$$

beschrieben. Hierbei entspricht FKT einer temperatur- und damit ortsabhängigen Gerätefunktion, \bar{M} der mittleren molaren Masse, γ dem Verhältnis von C_V/C_P , also der Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V und der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_P .^[17] Die Größe C ist eine gerätespezifische Konstante, die bei einer definierten Position über dem Brenner und bekannter Temperatur und Zusammensetzung berechnet wird. Gewöhnlich wird hierfür ein Punkt im Abgas genutzt, da dort die Zusammensetzung sehr gut bekannt ist und keine genaue Ortsauflösung notwendig ist. Die Messung der Temperatur kann beispielsweise über laserinduzierte Fluoreszenz erfolgen und die im Abgas gemessene Flammentemperatur ohne Störungen und Beeinflussungen für die Berechnung des gestörten Temperaturprofils verwendet werden.

2.4. Wärmetransferprozesse

Für den Transport der während der Verbrennung entstehenden Wärme gibt es drei mögliche Prozesse. Die Wärmeleitung (*conduction*), den Strömungstransport (*convection*) und die thermische Strahlung (*thermal radiation*). Bei der Wärmeleitung basiert der Transport in Gasen oder Flüssigkeiten auf Stößen zwischen Molekülen, bei dem Strömungstransport werden Moleküle mit einer höheren Temperatur, entsprechend auch einer höheren kinetischen Energie, durch die Strömung nach oben transportiert und Moleküle mit einer geringeren kinetischen Energie strömen nach. Für die Wärmeleitung wird die Temperaturabhängigkeit der Wärmestromdichte in x -Richtung q_x nach

$$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.27)$$

mit dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten k beschrieben. Die durch den Strömungsprozess bedingte Wärmestromdichte q wird mit

$$q = h(T - T_\infty), \quad (2.28)$$

dem Koeffizienten h und der Bezugstemperatur T_∞ beschrieben.^[97]

Der dritte Prozess, die thermische Strahlung, unterscheidet sich in einigen Punkten von diesen beiden Übertragungsmechanismen. Für die Wärmeleitung und den Strömungstransport wird ein Medium benötigt, die Abgabe über Strahlung erfolgt hingegen über Photonen. Die Temperaturabhängigkeit des Wärmestroms skaliert mit T^4 nach:

$$q \propto T^4 - T_\infty^4 \quad (2.29)$$

Die thermische Strahlung wird zu einem Grad r reflektiert, a absorbiert oder passiert das Molekül mit dem Transmissionsgrad τ . Die Summe dieser Koeffizienten ergibt immer Eins:

$$r + a + \tau = 1 \quad (2.30)$$

Der schwarze und diatherme Körper sowie der ideale Spiegel stellen die Extremfälle dieser Prozesse da. Ein diathermer Körper lässt alle Strahlung passieren, ein idealer Spiegel reflektiert die gesamte Strahlung. Moleküle wie Kohlenstoffdioxid oder Wasser sind selektive Strahler, sie emittieren nur bei bestimmten Wellenlängen.^[98]

Der schwarze Strahler ist ein idealisierter Körper, der alle Strahlung gleichmäßig bei allen Wellenlängen absorbiert und emittiert. Die spektrale Energieverteilung $E(\lambda)$ wird durch die Planck-Verteilung nach

$$dE = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} d\lambda \quad (2.31)$$

mit der Wellenlänge λ beschrieben.^[80] Zur Verdeutlichung der Veränderung der Strahlung mit der Temperatur sind in Abbildung 2.7 die Intensitätsverläufe eines schwarzen Strahlers bei verschiedenen Temperaturen zwischen 500 und 2500 K gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Strahlungsdichte mit zunehmender Temperatur ansteigt und sich auch das Maximum der Kurve λ_{max} mit der Temperatur zu geringeren Wellenlängen verschiebt. Dieser Zusammenhang wird durch das Wiensche Verschiebungsgesetz nach

$$\lambda_{max} = \frac{2.89 \cdot 10^7 \text{Å} \cdot \text{K}}{T} \quad (2.32)$$

beschrieben. Die gesamte emittierte Leistung P bei einer Temperatur T ist durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (2.33)$$

mit σ , der Stefan-Boltzmann-Konstanten und der Oberfläche A des betrachteten Körpers gegeben.^[22] Absorbiert ein Körper die Strahlung nicht vollständig, hat also einen Emissionskoeffizienten über den gesamten Wellenlängenbereich kleiner 1, so wird dieser als grauer Körper bezeichnet. Durch die Bildung von heißen Rußpartikeln und den in Flammen vorherrschenden Temperaturen von bis zu 2500 K kann auch in den Emissionsspektren von Flammen ein Schwarzkörperspektrum beobachtet werden. Allerdings variiert die Emissivität auch für leuchtstarke Flammen, in denen Rußpartikel gebildet werden, mit der Wellenlänge.^[22]

In Unterabschnitt 2.3.1 wurde bereits erwähnt, dass die Temperaturen in Flammen durch Wärmeverluste über verschiedene Prozesse im Vergleich zur theoretisch maximal möglichen Temperatur, der adiabatischen Flammentemperatur, erniedrigt sind. Neben den drei bislang betrachteten Prozessen sind auch weitere experimentelle Randbedingungen zu beachten. Die Stabilisierung von Flammen im Labormaßstab erfolgt oft mithilfe von gekühlten Brennern, die, je nach Aufbau des Experiments, in einer Brennerkammer untergebracht sind. Durch die Wärmeabfuhr über das Kühlwasser^[39,40] und die Wände der Brennerkammer sind damit weitere Wege gegeben, über die Wärme abgeführt werden kann. Der Netto-Strahlungsaustausch R_1

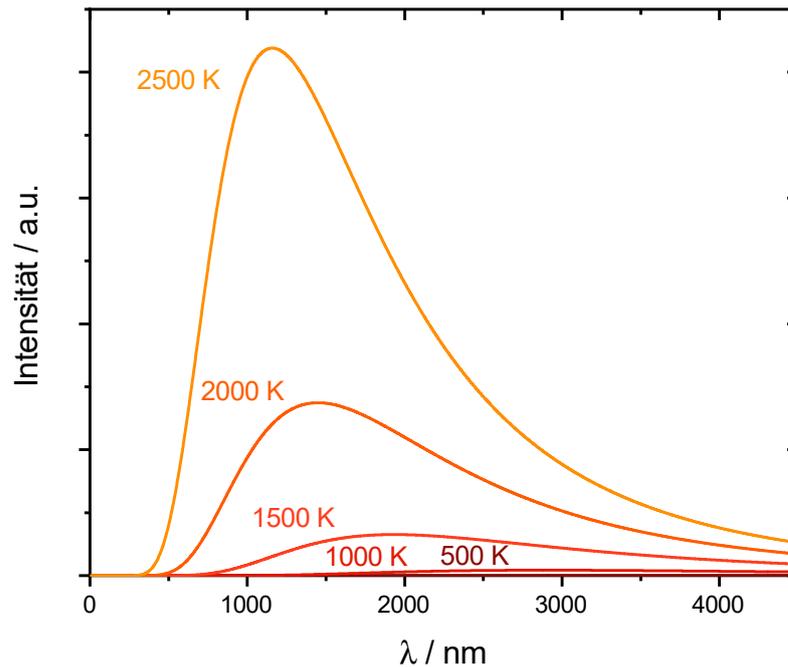


Abbildung 2.7.: Intensitätsverlauf eines schwarzen Strahlers in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei unterschiedlichen Temperaturen nach dem Planckschen Strahlungsgesetz (Gleichung 2.31).

zwischen nicht-leuchtenden Gasen und einer Wand kann nach

$$R_1 = \frac{1}{2} \sigma (1 + \varepsilon_w) \cdot (\varepsilon_g \cdot T_g^4 - \alpha_g \cdot T_{w1}^4) \quad (2.34)$$

mit dem Emissionsfaktor der Wand ε_w , dem Emissionsfaktor des Gases ε_g bei der Gastemperatur T_g und dem Absorptionsfaktor des Gases α_g bei der Wandtemperatur T_{w1} berechnet werden.^[98]

2.5. Absorptionsspektroskopie

Die Bestimmung der Absorption einer Probe basiert auf der Messung der Lichtintensität nach Probendurchtritt I im Verhältnis zur Intensität des eingestrahnten Lichts I_0 . Die Absorption A wird durch das Gesetz von Lambert-Beer nach

$$A = c \cdot \varepsilon \cdot d = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg(T) \quad (2.35)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten ε , der Konzentration c , dem Absorptionsweg d und der Transmission T beschrieben und ist abhängig von der Wellenlänge.^[81] Mithilfe der Absorptionsspektroskopie können beispielsweise Informationen über die Konzentration von Molekülen oder die Struktur von Partikeln erhalten werden.

2.5.1. Die optische Bandlücke

Durch die optische Bandlücke ändern sich die elektronischen und optischen Eigenschaften von Festkörpern. Diese werden abhängig von ihrer elektrischen Leitfähigkeit in Leiter, Halbleiter, Nichtleiter beziehungsweise Isolatoren und Supraleiter unterteilt. Ein Supraleiter kann elektrischen Strom ohne Widerstand leiten, ein Nichtleiter ist durch eine sehr geringe Leitfähigkeit gekennzeichnet. Bei einem metallischen Leiter nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab, während diese bei einem Halbleiter mit steigender Temperatur zunimmt.^[80]

Für die Beschreibung der Verteilung der Elektronen und der Bindung in Festkörpern wird die Bändertheorie genutzt. In dem Valenzband befinden sich die Valenzelektronen, das energetisch höher liegende unbesetzte Band wird als Leitungsband bezeichnet. Zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband liegt ein Bereich vor, in dem der Aufenthalt von Elektronen verboten ist. Dieser Energieunterschied zwischen den beiden Bändern wird als Bandlücke (*band gap*) bezeichnet. Die Elektronen eines Systems werden nach dem Pauli-Prinzip auf die möglichen Zustände von der niedrigsten Energie bis zu höchsten verteilt. Die höchste Energie, die bei der Verteilung erreicht wird, ist die Fermi-Energie. Diese gibt bei einer Temperatur von 0 K die Grenze zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen an. Bei Metallen liegt das Fermi-Niveau innerhalb eines Bandes, bei Isolatoren oder Halbleitern in der Bandlücke.^[99]

In der Festkörperphysik wird oft das Konzept des reziproken Gitters genutzt. Im Ortsraum hat jede Kristallstruktur ein direktes Gitter, im reziproken Raum, dem k -Raum, ein reziprokes Gitter, welche miteinander verknüpft sind. Die erste Brillouin-Zone ist eine Zelle im reziproken Gitter, die die gesamte Symmetrie des Gitters umfasst.^[99] Für die Ermittlung der Energiebänder werden zwei Näherungen genutzt, die Näherung für quasi-freie Elektronen und für quasi-gebundene Elektronen. Beide führen zu Energiebändern in Festkörpern, die durch Energie-lücken getrennt sind. Diese Energiebänder $E(k)$ ergeben sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für jeden erlaubten k -Wert in der 1. Brillouin-Zone. Da diese Werte periodisch im k -Raum sind, genügt es, die Werte für die erste Brillouin-Zone zu betrachten.^[99] Eine solche schematische Auftragung der Energien der Bandstrukturen als Funktion des reduzierten Wellenvektors ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Bei einem direkten Übergang (links) zwischen zwei Bändern liegen das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes bei dem gleichen Wellenvektor. Durch die Absorption von Licht wird ein Elektron angeregt, das einen unbesetzten Zustand, auch „Loch“ genannt, zurücklässt. Bei einem indirekten Übergang (rechts) befinden sich die Extrema von Valenz- und Leitungsband an Stellen mit unterschiedlichen Wellenvektoren. Für den Übergang ist ein Phonon nötig, um die Impulserhaltung zu gewährleisten. Damit ist die Absorptionsstärke bei indirekten Halbleitern geringer, da die Wahrscheinlichkeit des Prozesses durch die Beteiligung von drei Teilchen verringert ist.^[99] Die Größe der Bandlücke zeigt eine Temperaturabhängigkeit, einerseits durch die temperaturabhängige Verschiebung des Kristallgitters und damit verbunden eine Änderung der Lage des Leitungs- und Valenzbandes, und auch durch den Einfluss der Gitterschwingungen auf die Größe der Bandlücke.^[100] Diese quadratische, teils lineare Temperaturabhängigkeit kann mit-

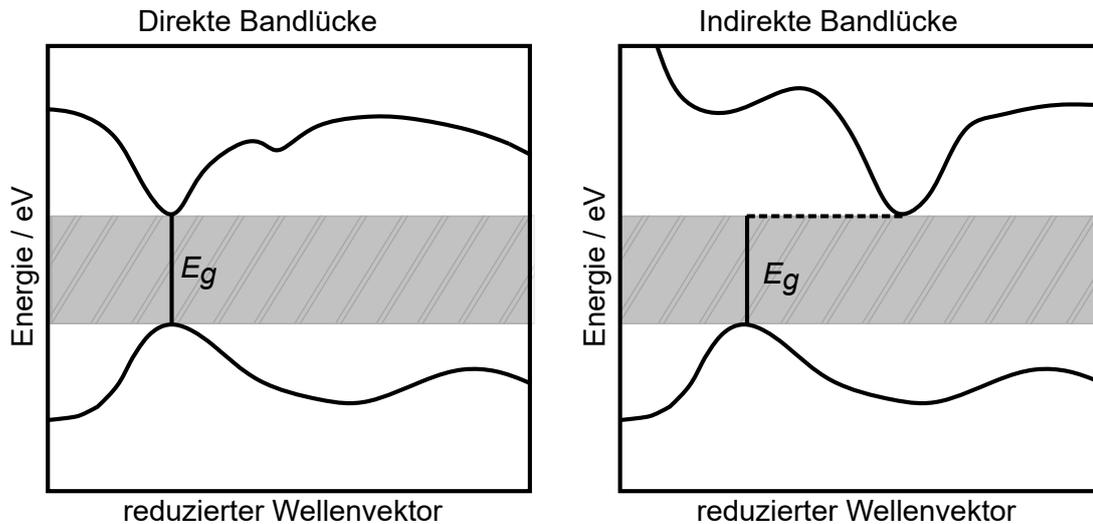


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung eines beliebigen Valenz- und Leitungsband als Funktion des Wellenvektors sowie der Bandlücke (E_g) bei den verschiedenen Arten des Übergangs. Bei einer direkten Bandlücke (links) liegen das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes bei dem gleichen Wellenvektor, bei einer indirekten Bandlücke (rechts) befinden sich die Maxima bei unterschiedlichen Wellenvektoren, für den Übergang ist der Beitrag eines Phonons notwendig.

hilfe von Fitfunktionen aus der Literatur beschrieben werden.^[101,102]

Zur Bestimmung der Bandlücke eignet sich neben der Messung des Hall-Effekts^[99] auch die Messung der Absorption A der Probe. Das Absorptionsspektrum der Probe wird mithilfe der Tauc-Analyse ausgewertet. Zur Bestimmung der Bandlücke müssen die Informationen aus dem Absorptionsspektrum in folgender Form

$$(ah\nu)^{1/r} = B(h\nu - E_g) \quad (2.36)$$

mit der Absorptionskonstanten α und der Konstanten B , die sich aus dieser Anpassung ergibt, aufgetragen werden. Hierbei ist ein linearer Bereich erkennbar, die Bandlücke E_g kann über eine Anpassung an den linearen Bereich und eine Extrapolation auf einen x -Wert von Null bestimmt werden.^[103,104] Der Wert von r ist dabei von der Art der Bandlücke abhängig, für eine direkte, erlaubte Bandlücke beträgt $r = 1/2$, für eine verbotene $r = 3/2$, für eine indirekte, erlaubte Bandlücke ist $r = 2$, für eine indirekte, verbotene hingegen $r = 3$.^[105]

3 | Experimentelle Aufbauten

In diesem Kapitel werden die verwendeten Brennersysteme und optischen Aufbauten vorgestellt. Beide Brenner dienen der Stabilisierung von laminaren vorgemischten Flammen. Mit einem Brennersystem können Flammen im Niederdruck untersucht werden, die an diesem Flammentyp durchgeführten Temperaturmessungen mittels OH-PLIF werden hier vorgestellt. Das dazu verwendete Lasersystem wird beschrieben und die verwendeten Flammenbedingungen aufgeführt. Von diesem Flammentyp werden auch die Emissionen im infraroten Spektralbereich betrachtet. Dazu werden zwei Ansätze vorgestellt, basierend auf einer Fotodiode und einem Fotowiderstand, deren konstruierten Auslesesysteme an unterschiedlichen Flammen getestet werden. Detaillierte Informationen über die emittierte Strahlung wird durch das Einkoppeln dieser in ein FTIR-Spektrometer erhalten. Die so analysierten Flammenbedingungen sind hier ebenfalls aufgeführt.

Das zweite verwendete Brennersystem dient der Stabilisierung von laminaren vorgemischten Flammen bei Atmosphärendruck und der Untersuchung der Rußbildung. Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Bandlücke der erzeugten Rußpartikel in diesem Flammentyp wird hier beschrieben.

3.1. Brennersystem I: Laminar vorgemischte Flammen im Niederdruck

Die laminar vorgemischten Flammen im Niederdruck werden auf Matrix-Brennern vom Typ McKenna mit einem Durchmesser von $\varnothing = 6.4$ cm oder 6.5 cm stabilisiert. Diese Brennermatrix ist in einer Brennerkammer untergebracht, in welcher der Druck mithilfe der elektronischen Steuereinheit (600 Series Pressure Controller, MKS Instruments Deutschland) mit Schmetterlingsventil (253B-1-1-40-1, MKS Instruments Deutschland), Druckmesskopf (Baratron 626AX13MDE, MKS Instruments Deutschland) und durch eine Ölschieberpumpe (UNO 035D, Pfeiffer Vakuum GmbH) eingestellt werden kann. Über zwei Schrittmotoren ist der Brenner sowohl horizontal (103H7823-1740, Sanyo Denki), als auch vertikal (VEXTA, Modell PK299-E4.58, Oriental Motor) verschiebbar. Die Temperatur der Kühlung des Brenners selbst, als auch die des Deckels, ist über zwei getrennte Thermostate (N3, Haake) einstellbar. Der Fluss des Kühlwassers kann durch ein Rotameter (RGC1252, Rota Yokogawa) gemessen und gegebenenfalls begrenzt werden.

Der Fluss der benötigten Gase wird durch Massendurchflussregler (Tylan, 2900er Serie; Area,

FC-7710CU) geregelt. Deren Volumenfluss wurde zuvor mit einem Volumenmessgerät (Defender 520, Bios) und Stickstoff als Kalibriergas gemessen und ist durch die Konversionsfaktoren für das jeweilige Gas berechenbar. Verdünnungsgas, Oxidator und Brennstoff beziehungsweise Brennstoffe, sollten diese gasförmig sein, treffen direkt nach den Massenflussreglern aufeinander und werden so vorgemischt über Schläuche zum Brenner geleitet. Bei Raumtemperatur flüssige Brennstoffe werden dem Brenner über ein Verdampfungssystem zugeführt, welches die Verdampfung von maximal zwei flüssigen Komponenten ermöglicht. An dem System ist die gewünschte Flussrate einstellbar und wurde durch Wullenkord^[106] so konstruiert, dass Inhomogenitäten während der Verdampfung gering sind. Vertiefende Details zur Konstruktion dieses Systems sind in der Literatur zu finden.^[106] Zur Optimierung der Verdampfung wird bei einigen Flammen ein Teil des Flusses des Verdünnungsgases durch den Verdampfer geleitet.

3.2. Das Lasersystem

Der schematische Aufbau zur Messung der Flammentemperaturen mit OH-PLIF ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Das Lasersystem besteht aus einem Nd:YAG-Laser (Quanta-Ray LAB-150-10, Spectra-Physics) und einem Farbstofflaser (ScanMate Pro, Lambda PHYSIK). Durch den Nd:YAG-Laser wird ein Puls mit einer Rate von 10 Hz bei einer Fundamentalwellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ generiert und durch eine Frequenzverdopplungseinheit die zweite Harmonische des Lasers mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ erhalten. Diese weist eine Energie von etwa 270 mJ pro Puls auf (gemessen mit Scientech 362 power energy meter mit Scientech Modell NO 380101) und pumpt den Farbstofflaser. In dem Farbstofflaser befinden sich eine Küvette, welche gleichzeitig als Oszillator und Vorverstärker genutzt wird, sowie eine weitere Küvette, die als Hauptverstärker dient. Als Farbstoff wird Rhodamin 6G gelöst in Ethanol verwendet, der in diesem Pumpbereich einen zugänglichen Wellenlängenbereich von 556 bis 582 nm aufweist.^[107] Für die Oszillator/Vorverstärker-Küvette beträgt die Rhodamin-Konzentration 90 mg L^{-1} , in der Hauptverstärkerküvette liegt die Konzentration bei 30 mg L^{-1} .

Die jeweilige Wellenlänge wird durch Verkippen des Gitters mithilfe der Konsole oder über das Programm Sirah Control^[108] eingestellt. Die Strahlung gelangt in eine Frequenzverdopplungseinheit (*second harmonic generation*, SHG). In dieser wird ein Kristall aus β -Barium-Borat (BBO) zur Erzeugung der UV-Strahlung genutzt, ein Kompensator korrigiert den durch den Kristall bedingten Versatz. Zur Separation der Fundamentalen des Farbstofflasers von der UV-Strahlung ist in der SHG-Einheit eine Anordnung bestehend aus vier Pellin-Broca-Prismen im Brewster-Winkel und Blechen installiert. Die Position des Verdopplungskristalls wird über Messung der Intensität (gemessen mit EDH-20K, Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH) bei verschiedenen Wellenlängen optimiert und in dem Programm Sirah Control^[108] als Kalibrationsdatei hinterlegt. Zwei 90° -Prismen lenken den Strahl in die Richtung der Brennerkammer um. Der Strahl wird durch zwei Linsen (L1: $f = -100 \text{ mm}$, L2: $f = +500 \text{ mm}$) aufgeweitet und durch zwei darauffolgende Zylinderlinsen (Z1: $f = +156 \text{ mm}$, Z2: $f = +41 \text{ mm}$) wird das

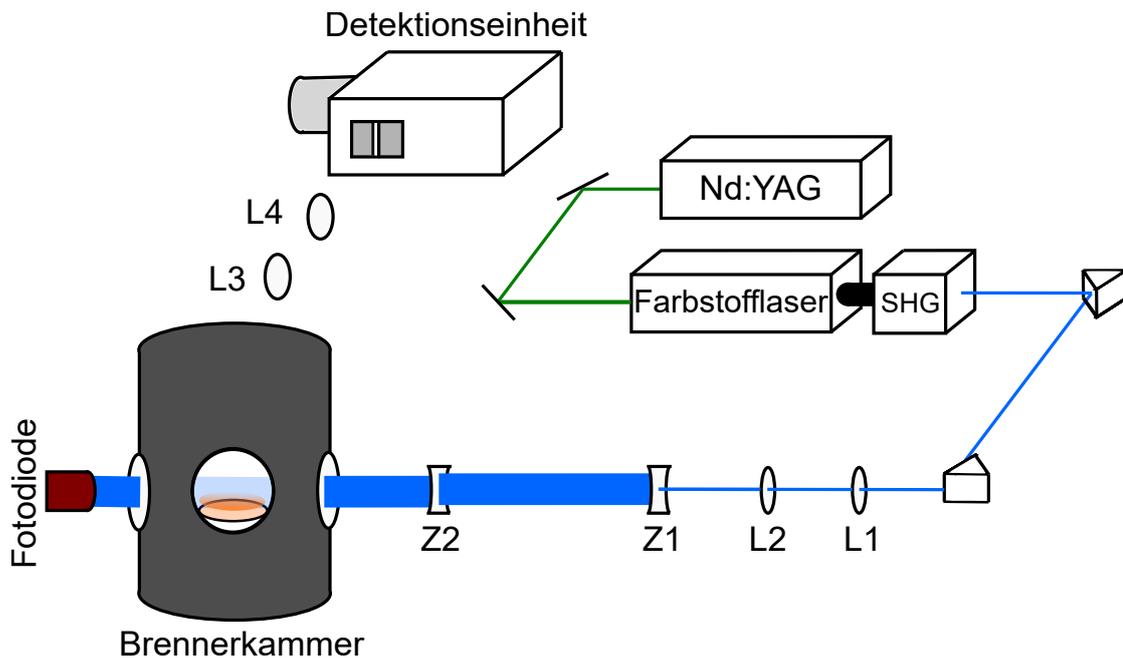


Abbildung 3.1.: Schemazeichnung des Aufbaus zur Bestimmung der Flammentemperatur mit OH-PLIF. Der Nd:YAG-Laser pumpt den Farbstofflaser, dessen Strahlung frequenzverdoppelt (*second-harmonic-generation*, SHG) wird, um die benötigte UV-Strahlung zu erhalten. Durch die Kombination von Linzen (L1: $f = -100$ mm, L2: $f = +500$ mm, Z1: $f = +156$ mm, Z2: $f = +41$ mm) wird diese zum Lichtband aufgeweitet und für die Anregung der OH-Radikale der in der Brennerkammer stabilisierten Flamme verwendet. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgt mithilfe der Linzen (L3: $f = +500$ mm, L4: $f = +200$ mm) und des Spektrographen mit Kamera. Die Fotodiode hinter der Brennerkammer dient der Protokollierung der Laserenergie.

gewünschte Laserband erzeugt. Dieses kann die Brennerkammer passieren, wo es auf das Untersuchungsobjekt, die Flamme, trifft. Nach dem Durchgang durch die Brennerkammer trifft das Lichtband auf eine Fotodiode, welche die Intensität misst und speichert, um die Schwankungen der Laserenergie während einer Messung in der Auswertung korrigieren zu können. Die Messung der Fluoreszenz erfolgt im 90° -Winkel zur Anregungsachse mit zwei Linzen (L3: $f = +500$ mm, L4: $f = +200$ mm). Diese bilden das Licht auf den Spalt (Spaltöffnung $150 \mu\text{m}$) des Spektrographen (SpectraPro 300i, Acton Research) ab. Der Spektrograph ist über das Programm Monochromator Control^[109] steuerbar, es wird ein Gitter mit $600 \text{ Strichen} \cdot \text{mm}^{-1}$ bei einer Zentralwellenlänge von 310 nm verwendet. Die Aufnahme der wellenlängenaufgelösten Signale erfolgt mit einer intensivierten CCD-Kamera (iStar DH734, ANDOR Technology), deren Steuerung über das Programm Andor SOLIS^[110] erfolgt. Der Chip der Kamera wird über ein Peltier-Element zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses auf -25°C gekühlt. Für die Synchronisation zwischen den Lasern und dem Kamerasystem wird das bestehende Triggerschema genutzt, welches in der Literatur beschrieben ist.^[111] Die Messung der OH*-Chemilumineszenz zur Bestimmung der Flammenposition erfolgt ebenfalls an diesem Aufbau. Hierfür wird der Laserstrahl blockiert und ein Bild des Eigenleuchtens aufgenommen.

3.2.1. Untersuchte Flammenbedingungen

Es wurden die Temperaturen von unterschiedlichen laminaren vorgemischten Flammen im Niederdruck bestimmt. Die eingestellten Flammen mit den Flüssen der jeweiligen Brenngase, des Oxidators Sauerstoffs und des Verdünnungsgases Argon sowie der Gesamtfluss der Gase, die resultierende Stöchiometrie ϕ und der eingestellte Druck sind in den folgenden Tabellen 3.1 und 3.2 zu finden. In Tabelle 3.1 sind die Bedingungen der Flammen gelistet, bei denen nur ein Brennstoff vorlag und einzeln untersucht wurde. In Tabelle 3.2 sind die Bedingungen der Flammen zu finden, die sowohl als einzelne Brennstoffe, als auch als Mischungen mit einem weiteren Brennstoff untersucht worden sind. Zur leichteren Zuordnung wurde jeder Flammenbedingung eine Bezeichnung zugeordnet.

Tabelle 3.1.: Übersicht der Bedingungen der eingestellten Flammen deren Temperatur mittels OH-PLIF bestimmt worden ist. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die mit ^a gekennzeichneten Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.4 cm Durchmesser stabilisiert, die übrigen Flammen auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser.

Bezeichnung	Brenngas	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamt- fluss	ϕ	Druck
Einheit		slm	slm	slm	slm		mbar
Ethylen (C₂H₄)							
Ethylen-1.7 ^a	Ethylen	1.05	1.86	0.97	3.88	1.70	40
n-Butan (C₄H₁₀)							
Butan-0.5Ar-4.55-40-1.0	n-Butan	0.30	1.97	2.28	4.55	1.00	40
Butan-0.5Ar-4.55-20-1.0	n-Butan	0.30	1.97	2.28	4.55	1.00	20
Butan-0.5Ar-2.28-40-1.0	n-Butan	0.15	0.99	1.14	2.28	1.00	40
Butan-2.28-20-1.0	n-Butan	0.21	1.38	0.68	2.27	1.00	20
Butan-0.5Ar-2.28-20-1.0	n-Butan	0.15	0.99	1.14	2.28	1.00	20
Butan-2-110mbar	n-Butan	0.47	3.05	1.17	4.69	1.00	110
Butan-2-130mbar	n-Butan	0.47	3.05	1.17	4.69	1.00	130
Butan-2-140mbar	n-Butan	0.47	3.05	1.17	4.69	1.00	140
Butan-2-150mbar	n-Butan	0.47	3.05	1.17	4.69	1.00	150
Butan-3-0.5	n-Butan	0.16	2.11	2.28	4.55	0.50	40
Butan-3-0.7	n-Butan	0.22	2.05	2.28	4.55	0.70	40

Tabelle 3.1.: Übersicht der Bedingungen der eingestellten Flammen deren Temperatur mittels OH-PLIF bestimmt worden ist. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die mit ^a gekennzeichneten Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.4 cm Durchmesser stabilisiert, die übrigen Flammen auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser.

Bezeichnung	Brenngas	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamt- fluss	ϕ	Druck
Einheit		slm	slm	slm	slm		mbar
Butan-3-1.3	<i>n</i> -Butan	0.38	1.89	2.28	4.55	1.30	40
Butan-3-1.5	<i>n</i> -Butan	0.43	1.85	2.27	4.55	1.50	40
Butan-4-2.00	<i>n</i> -Butan	0.20	1.30	0.50	2.00	1.00	50
Butan-4-6.00	<i>n</i> -Butan	0.60	3.90	1.50	6.00	1.00	50
Butan-4-8.00	<i>n</i> -Butan	0.80	5.20	2.00	8.00	1.00	50
Butan-5-40mbar	<i>n</i> -Butan	0.38	2.44	0.94	3.76	1.00	40
Butan-5-60mbar	<i>n</i> -Butan	0.56	3.67	1.41	5.64	1.00	60
Butan-5-80mbar	<i>n</i> -Butan	0.75	4.88	1.88	7.51	1.00	80
Butan-6-0	<i>n</i> -Butan	0.27	1.73	0.00	2.00	1.00	50
Butan-6-10	<i>n</i> -Butan	0.27	1.73	0.22	2.22	1.00	50
Butan-6-20	<i>n</i> -Butan	0.27	1.73	0.50	2.50	1.00	50
Butan-6-30	<i>n</i> -Butan	0.27	1.73	0.86	2.86	1.00	50
Butan-6-40	<i>n</i> -Butan	0.27	1.73	1.33	3.33	1.00	50
Butan-6-50	<i>n</i> -Butan	0.27	1.73	2.00	4.00	1.00	50

Tabelle 3.1.: Übersicht der Bedingungen der eingestellten Flammen deren Temperatur mittels OH-PLIF bestimmt worden ist. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die mit ^a gekennzeichneten Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.4 cm Durchmesser stabilisiert, die übrigen Flammen auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser.

Bezeichnung	Brenngas	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamt- fluss	ϕ	Druck
Einheit		slm	slm	slm	slm		mbar
Dimethylether, DME (C₂H₆O)							
DME-2.0 ^a	Dimethylether	1.19	1.79	0.99	3.97	2.00	40
2-Pentanon (C₅H₁₀O)							
Pentanon-1.6	2-Pentanon	0.44	1.91	2.35	4.70	1.60	40
Di-<i>n</i>-butylether, DBE (C₈H₁₈O)							
DBE-0.8	Di- <i>n</i> -butylether	0.12	1.81	1.93	3.86	0.80	40
DBE-1.5	Di- <i>n</i> -butylether	0.21	1.71	1.93	3.85	1.50	40

Tabelle 3.2.: Übersicht der Bedingungen der eingestellten Flammen deren Temperatur mittels OH-PLIF bestimmt worden ist. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen, die den/die jeweiligen Brennstoff/e und Charakteristika wie die Stöchiometrie wiedergibt. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse der Brenngase (BG), Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert.

Bezeichnung	BG I	Fluss BG I	BG II	Fluss BG II	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamt- fluss	ϕ	Druck
Einheit		slm		slm	slm	slm	slm		mbar
Ethylen (C₂H₄) + Wasser (H₂O)									
Ethylen-1.6	Ethylen	0.82			1.53	2.35	4.70	1.60	40
Ethylen-30Wasser-1.6	Ethylen	0.82	Wasser	1.41	1.53	0.94	4.70	1.60	40
Ethylen-20Wasser-1.6	Ethylen	0.82	Wasser	0.94	1.53	1.41	4.70	1.60	40
Ethylen-10Wasser-1.6	Ethylen	0.82	Wasser	0.47	1.53	1.88	4.70	1.60	40
Ethylen (C₂H₄) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)									
MC-1.6	Methylcrotonat	0.74			2.78	1.17	4.69	1.60	40
MC-0.5Ar-1.6	Methylcrotonat	0.49			1.85	2.35	4.69	1.60	40
MB-1.6	Methylbutyrat	0.70			2.83	1.17	4.70	1.60	40
MB-0.5Ar-1.6	Methylbutyrat	0.46			1.88	2.35	4.69	1.60	40
0.5MC-0.5Ethylen-1.6	Methylcrotonat	0.31	Ethylen	0.31	1.73	2.35	4.70	1.60	40
0.5MB-0.5Ethylen-1.6	Methylbutyrat	0.30	Ethylen	0.30	1.76	2.35	4.71	1.60	40
iso-Buten (C₄H₈) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)									
iButen-1.6	iso-Buten	0.74			2.78	1.17	4.69	1.60	40

Tabelle 3.2.: Übersicht der Bedingungen der eingestellten Flammen deren Temperatur mittels OH-PLIF bestimmt worden ist. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen, die den/die jeweiligen Brennstoff/e und Charakteristika wie die Stöchiometrie wiedergibt. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse der Brenngase (BG), Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert.

Bezeichnung	BG I	Fluss BG I	BG II	Fluss BG II	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamt- fluss	ϕ	Druck
Einheit		slm		slm	slm	slm	slm		mbar
0.5iButen-0.5MC-1.6	<i>iso</i> -Buten	0.37	Methylcrotonat	0.37	2.78	1.17	4.69	1.60	40
0.5MB-0.5iButen-1.6	Methylbutyrat	0.36	<i>iso</i> -Buten	0.36	2.80	1.17	4.69	1.60	40
1-Buten (C₄H₈) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)									
1-Buten-1.6	1-Buten	0.74			2.78	1.17	4.69	1.60	40
0.5MC-0.5-1Buten-1.6	Methylcrotonat	0.37	1-Buten	0.37	2.78	1.17	4.69	1.60	40
0.5-1Buten-0.5MB-1.6	1-Buten	0.36	Methylbutyrat	0.36	2.80	1.17	4.69	1.60	40
<i>n</i>-Pentan (C₅H₁₂) + Ethanol (C₂H₅OH) / Dimethylether, DME (C₂H₆O)									
<i>n</i> Pentan-1.7	<i>n</i> -Pentan	0.34			1.59	1.93	3.86	1.70	40
0.5EtOH-0.5Pentan-1.7	Ethanol	0.23	<i>n</i> -Pentan	0.23	1.48	1.93	3.87	1.70	40
0.75EtOH-0.25Pentan-1.7	Ethanol	0.46	<i>n</i> -Pentan	0.12	1.36	1.93	3.87	1.70	40
EtOH-1.7	Ethanol	0.70			1.23	1.93	3.86	1.70	40
0.5Pentan-0.5DME-1.7	<i>n</i> -Pentan	0.23	Dimethylether	0.23	1.48	1.93	3.87	1.70	40
0.25Pentan-0.75.DME-1.7	<i>n</i> -Pentan	0.12	Dimethylether	0.46	1.36	1.93	3.87	1.70	40
DME-1.7	Dimethylether	0.70			1.23	1.93	3.86	1.70	40

Tabelle 3.2.: Übersicht der Bedingungen der eingestellten Flammen deren Temperatur mittels OH-PLIF bestimmt worden ist. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen, die den/die jeweiligen Brennstoff/e und Charakteristika wie die Stöchiometrie wiedergibt. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse der Brenngase (BG), Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert.

Bezeichnung	BG I	Fluss BG I	BG II	Fluss BG II	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamt- fluss	ϕ	Druck
Einheit		slm		slm	slm	slm	slm		mbar
iso-Oktan (C₈H₁₈) + Wasser (H₂O)									
i-Oktan-1.7	iso-Oktan	0.23			1.70	1.93	3.86	1.70	40
i-Oktan-Wasser-1.7	iso-Oktan	0.23	Wasser	0.23	1.70	1.70	3.86	1.70	40
i-Oktan-15.18%Wasser-1.7	iso-Oktan	0.23	Wasser	0.59	1.70	1.35	3.87	1.70	40
i-Oktan-18.98%Wasser-1.7	iso-Oktan	0.23	Wasser	0.73	1.70	1.20	3.86	1.70	40
i-Oktan-22.77%Wasser-1.7	iso-Oktan	0.23	Wasser	0.88	1.70	1.05	3.86	1.70	40
i-Oktan-26.57%Wasser-1.7	iso-Oktan	0.23	Wasser	1.03	1.70	0.91	3.87	1.70	40
i-Oktan-1.4	iso-Oktan	0.19			1.71	1.90	3.80	1.40	40
i-Oktan-0.7Wasser-1.4	iso-Oktan	0.19	Wasser	0.85	1.71	1.05	3.80	1.40	40
i-Oktan-0.6Wasser-1.4	iso-Oktan	0.19	Wasser	0.73	1.71	1.17	3.80	1.40	40
i-Oktan-0.5Wasser-1.4	iso-Oktan	0.19	Wasser	0.61	1.71	1.29	3.80	1.40	40
i-Oktan-0.4Wasser-1.4	iso-Oktan	0.19	Wasser	0.49	1.71	1.41	3.80	1.40	40

3.3. Konstruktion von Detektoren

Es sollte der schnelle und vergleichsweise einfache experimentelle Nachweis der Emission von Flammen im infraroten Spektralbereich erfolgen. Da für den gewünschten Spektralbereich kein Detektor verfügbar war, wurde eine geeignete und kostengünstige Nachweismethode entwickelt. Hierzu wurden zwei unterschiedlich auf Lichtintensität sensitiv reagierende Bauteile gewählt. Einerseits wurde eine Fotodiode für den Nachweis von Strahlung im Bereich von 500 nm bis 1.65 μm gewählt, andererseits ein Fotowiderstand für den Nachweis von Emission im Bereich von 1 μm bis 4.7 μm . Die Spezifikationen der beiden Bauteile sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 aufgeführt. Die Schaltpläne und Eigenschaften des jeweiligen Bauteils werden im Folgenden erläutert.

3.3.1. Fotodiode

Das Funktionsprinzip von Fotodioden beruht auf der Freisetzung von Ladungsträgern durch Licht. Der Strom steigt mit der Lichtintensität an. Für den Wellenlängenbereich im sichtbaren Spektralbereich von 500 nm bis in den niedrigen infraroten Bereich von 1650 nm wurde eine ungekühlte Fotodiode (IG17X1000S4i, Laser Components GmbH) aus Indiumgalliumarsenid (InGaAs) gewählt. Der Durchmesser der gewählten Diode beträgt 1000 μm , die Peak-Wellenlänge (1.55 ± 0.1) μm , die 50 % Cut-off-Wellenlänge (1.65 ± 0.1) μm .^[112]

Um das Signal auszulesen und verstärken zu können, wurde ein Schaltplan erstellt, der durch die elektronische Werkstatt an der Universität Bielefeld umgesetzt worden ist. Die Schaltung ist in Abbildung 3.2a und ein Foto der verwendeten Diode in Abbildung 3.2b zu sehen. Die Fotodiode (PD) ist durch das entsprechende Ersatzschaltbild dargestellt. Das Signal aus der Diode wird durch zwei Operationsverstärker geleitet. Durch Variation des Widerstands von R3 zwischen 0 und 100 k Ω ist eine Einstellung der Frequenz möglich, ab der eine Dämpfung erfolgt. Durch das Verhältnis der Widerstände R4 und R5, die zwischen 0 und 10 k Ω über Potentiometer einstellbar sind, kann die Verstärkung des Signals eingestellt werden. Die Kennzeichnungen der Widerstände mit den Zahlen 1–3 entspricht der Benennung der Drehknöpfe in der finalen Konstruktion. Die Aufnahme des Signals erfolgt über einen AD-Wandler (RedLab 1208ES, Meilhaus Electronics) und dem Programm TracerDAQ^[113]. In Abbildung 3.2c ist ein Foto der finalen Konstruktion zu sehen. Die Schaltung ist in einer Kunststoffbox untergebracht. Die Diode befindet sich in einer Aussparung im Deckel, die Drehknöpfe der Potentiometer zur Regelung der Widerstände in der Schaltung sind ebenfalls von außen zugänglich. An der Box ist eine Stange zur Halterung befestigt. Die Stromversorgung erfolgt über zwei 9 Volt-Batterien.

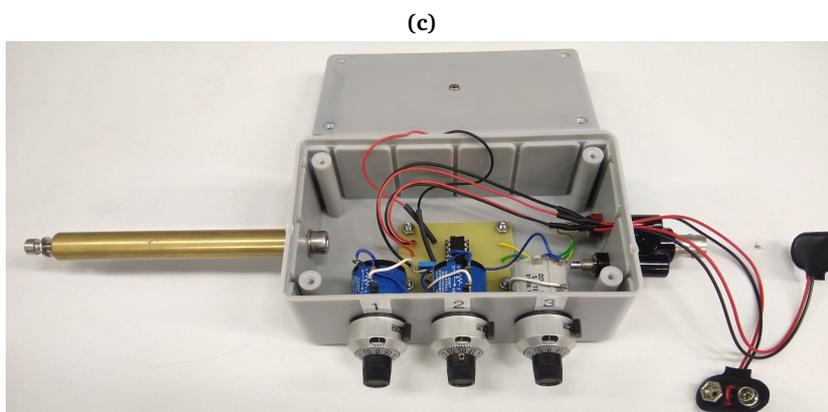
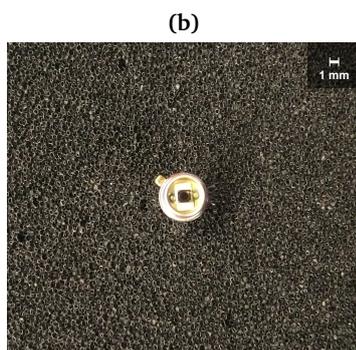
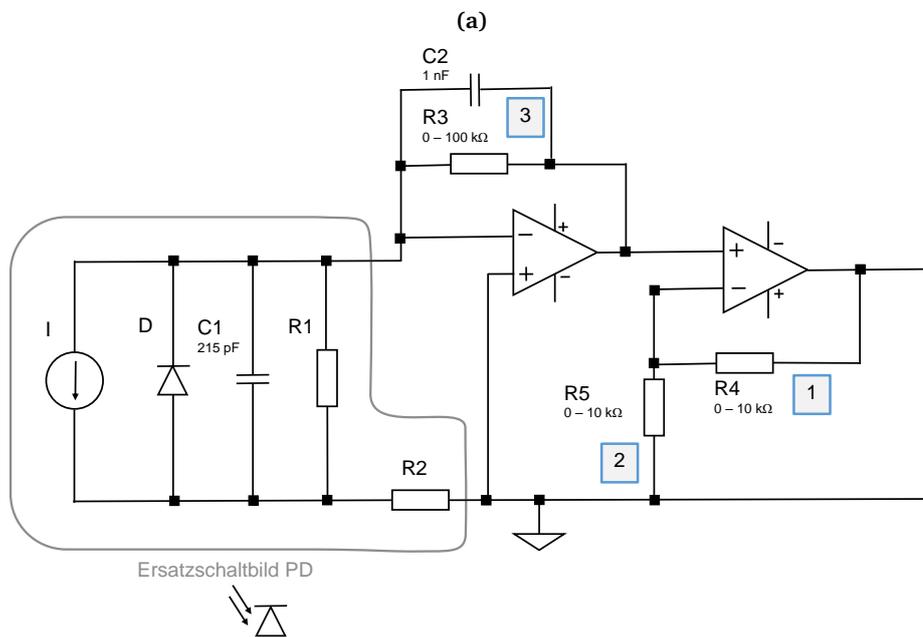


Abbildung 3.2.: (a) Schaltplan für das Auslesen und Verstärken des Signals der Fotodiode (PD). Die Zahlen 1, 2 und 3 entsprechen den Beschriftungen der Drehpotentiometer (von links nach rechts) aus Abbildung (c). (b) Foto der verwendeten Diode. (c) Foto der Konstruktion für den Betrieb der Diode.

Tabelle 3.3.: Eigenschaften der Fotodiode IG17X1000S4i.^[112]

Durchmesser μm	50 % Cut-off-Wellenlänge μm	Peak-Wellenlänge μm
1000	1.65 ± 0.1	1.55 ± 0.1

Tabelle 3.4.: Eigenschaften des Fotowiderstandes PB45S30309S.^[114]

Größe mm	20 % Cut-off-Wellenlänge μm	Peak-Wellenlänge μm
3.0×3.0	4.7	4.0

3.3.2. Fotowiderstand

Bei Fotowiderständen sinkt der elektrische Widerstand mit zunehmender Bestrahlung. Es wurde ein Fotowiderstand (PB45S30309S, Laser Components GmbH) aus Bleiselenid (PbSe) gewählt, der auf Licht zwischen 1000 und 4700 nm sensitiv reagiert.^[114] Entscheidend für die Wahl dieses Fotowiderstandes war neben dem Wellenlängenbereich auch, dass keine Kühlung notwendig ist. Die aktive Fläche des Fotowiderstands ist mit 3.0×3.0 mm auch größer als die Fotodiode mit einem Durchmesser von 1 mm.

Der Schaltplan für die Spannungsversorgung und das Auslesen des Fotowiderstands ist in Abbildung 3.3a gezeigt. Die Umsetzung des Schaltplans erfolgte eigenständig. Um für die Spannungsversorgung eine Wechselspannung zu erhalten, wird ein Schwingkreis, links im Schaltkreis zu sehen, genutzt. Über den veränderbaren Widerstand R1' im Schwingkreis kann die Frequenz angepasst werden. Das Signal des Fotowiderstands kann durch den weiteren Schaltkreis über das Verhältnis der Widerstände R3 und R4 verstärkt werden. Auch hier erfolgt die Aufnahme und das Auslesen des Signals über einen AD-Wandler (RedLab 1208ES, Meilhaus Electronics) und dem Programm TracerDAQ^[113]. Ein Foto des Fotowiderstands ist in Abbildung 3.3b zu sehen und die finale Konstruktion in Abbildung 3.3c gezeigt. Auch hier wird die Schaltung wieder in einer Kunststoffbox untergebracht, während sich der Fotowiderstand in einer Aussparung im Deckel befindet. Die Potentiometer sind von außen über die Knöpfe einstellbar. Ebenfalls ist wieder eine Stange an der Box befestigt und die Stromversorgung erfolgt über zwei 9 Volt-Batterien.

3.3.3. Anwendung

Mit den so konstruierten Detektoren wurde die Emission von laminar vorgemischten Flammen im Niederdruck untersucht. Hierzu wurde an der Brennerkammer ein Fenster aus Calciumfluorid (CaF_2 , $\varnothing = 50$ mm, Dicke = 5 mm, Korth Kristalle) angebracht, da die ansonsten verwen-

3. Experimentelle Aufbauten

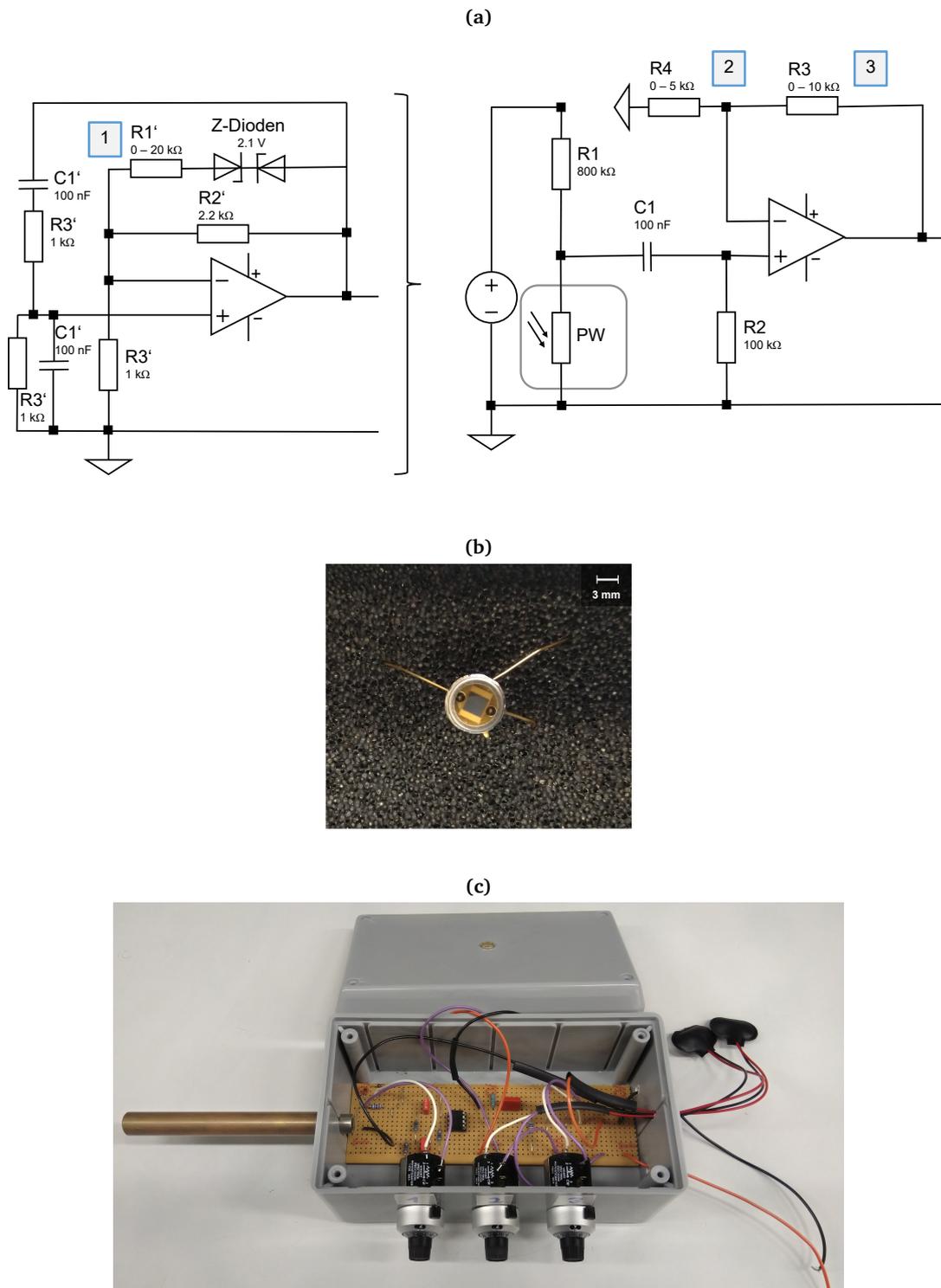


Abbildung 3.3.: (a) Schaltplan für das Auslesen und Verstärken des Signals des Fotowiderstands (PW), die Zahlen 1, 2 und 3 entsprechen den Beschriftungen der Drehpotentiometer (von links nach rechts) aus Abbildung (c). (b) Foto des verwendeten Widerstands und (c) Foto der Konstruktion für den Betrieb des Widerstands.

deten Fenster nicht für den infraroten Spektralbereich transparent sind. Das emittierte Licht wird mit einem System aus einer CaF_2 -Linse ($f = +250$ mm) gesammelt und einer weiteren CaF_2 -Linse ($f = +100$ mm) auf den Detektor abgebildet. Zur Abschirmung von Umgebungslicht wurde ein Kasten für die Unterbringung der Optik konstruiert, der zur Minimierung des Einflusses von Umgebungsluft auch mit Argon oder Stickstoff gespült werden kann.

Die Verstärkung der Fotodiode wurde im Vorfeld so gewählt, dass keine Sättigung des Detektorsignals zu erwarten war. In diesem Fall wurden die Widerstände wie folgt eingestellt: Potentiometer 1: 9.08 k Ω , Potentiometer 2: 2.530 k Ω , Potentiometer 3: 90.6 k Ω . So ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von 4.59 und eine Grenzfrequenz von $f_g = 1.76$ MHz. Es wurde jeweils ein konstantes Messsignal abgewartet.

Die Verstärkung des Fotowiderstands wurde so eingestellt, dass mit einem Feuerzeug direkt über dem Fotowiderstand keine Sättigung des Signals zu erreichen war. Die Potentiometer wurden wie folgt eingestellt: Potentiometer 1: 4.18 k Ω , Potentiometer 2: 1.145 k Ω , Potentiometer 3: 9.41 k Ω . Der Verstärkungsfaktor beträgt damit 9.22. Der Signalverlauf wurde über einen Zeitraum von mindestens 15 Sekunden aufgenommen.

3.4. FTIR-Messungen

Um spektral aufgelöste Informationen über die Flammenemission im infraroten Spektralbereich zu erhalten, wird die Emission in ein Fourier-Transformation-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) eingekoppelt. Der Aufbau hierzu ist in Abbildung 3.4a schematisch dargestellt, ein Foto des Aufbaus ist in Abbildung 3.4b zu finden. An der Brennerkammer ist ein IR-transparentes Fenster aus Calciumfluorid (CaF_2) angebracht. Das emittierte Licht wird aus einer Kombination von drei Calciumfluorid-Linsen (L1: $f = +100$ mm, L2: $f = +100$ mm und L3: $f = +100$ mm) auf den oberen Goldspiegel eines Periskops umgelenkt. Der zweite Goldspiegel des Periskops befindet sich in dem Strahlengang des FTIR-Spektrometers (Tensor 27, Bruker GmbH). Zur Befestigung der Optik liegt auf dem Spektrometer eine Platte aus Aluminium mit einer Aussparung auf. Für den Ausgleich des Winkels, der durch das Spektrometer bedingt ist, wird ein Keil auf die Platte gelegt. Die Optik kann dann auf einer ebenen Fläche befestigt werden und der untere Goldspiegel des Periskops durch ein Loch im Keil in das Spektrometer eingebracht werden. Statt dem sonst verwendeten Licht der Lichtquelle des Spektrometers wird so die Flammenemission eingekoppelt. In dem Interferometer trifft das Licht auf einen Strahlteiler, ein Teil des Lichts wird auf einen festen, der andere Teil auf einen beweglichen Spiegel gelenkt. Nach Fourier-Transformation wird aus dem gemessenen Interferogramm das Spektrum erhalten. Die Detektion erfolgt mit einem DTGS-Detektor, die Aufnahme der Daten erfolgt mit dem Programm OPUS.^[115] Da die Position des Brenners in der Höhe verstellbar ist, kann die Emission an unterschiedlichen Stellen betrachtet werden.

Zur Minimierung des Einflusses von Umgebungsluft durch zum Beispiel Absorption der Flammenemissionen wird der gesamte Aufbau außerhalb der Brennerkammer mit Stickstoff ge-

spült. Die CaF_2 -Linsen befinden sich in einem Kunststoffkasten, in dem Stickstoff eingeleitet werden kann, ebenso wird ein Teil des Stickstoffstroms direkt in das Spektrometer geleitet. Da der Keil eine Aussparung für das Einbringen des Goldspiegels aufweist, wird der Bereich zwischen dem Kasten mit den Linsen und dem Spektrometer durch eine Kunststofffolie abgedichtet, wie es in Abbildung 3.4b zu sehen ist. Die Spülung erfolgt zunächst mit etwa 10 Litern pro Minute und wird nach Erreichen eines konstanten Absorptionslevels auf 5 Liter pro Minute reduziert.

3.4.1. Untersuchte Flammenbedingungen

Die Bedingungen der Flammen, deren Emissionen mittels FTIR-Spektrometrie untersucht worden sind, sind in der folgenden Tabelle 3.5 aufgeführt. Die Flammen, deren Emissionen unter Verwendung der Fotodiode und des Fotowiderstands mindestens an einem Punkt im Abgas betrachtet wurden, sind in der Tabelle durch ein ^D (Fotodiode) beziehungsweise ^W (Fotowiderstand) gekennzeichnet. Die Bezeichnungen der Flammen sind an jene angelehnt, die auch in ^[38] verwendet worden sind. Neben den hier aufgeführten Flammenbedingungen sind auch die Butan-Serien Butan-2, Butan-3, Butan-4 und Butan-6 betrachtet worden. Die Bedingungen sind bereits in Tabelle 3.1 aufgeführt und deshalb nicht in der folgenden Tabelle aufgelistet.

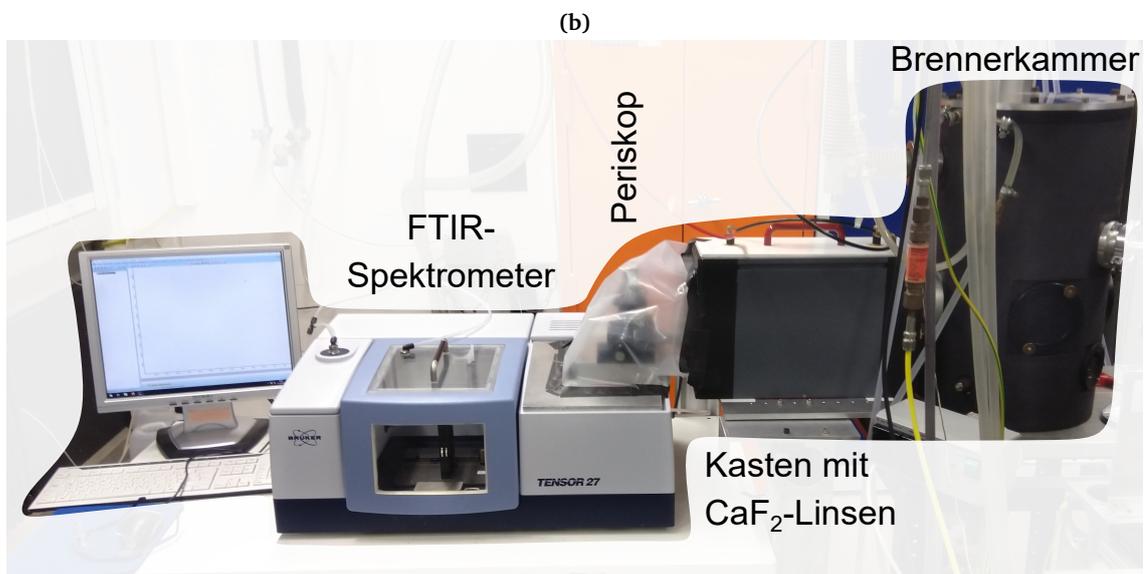
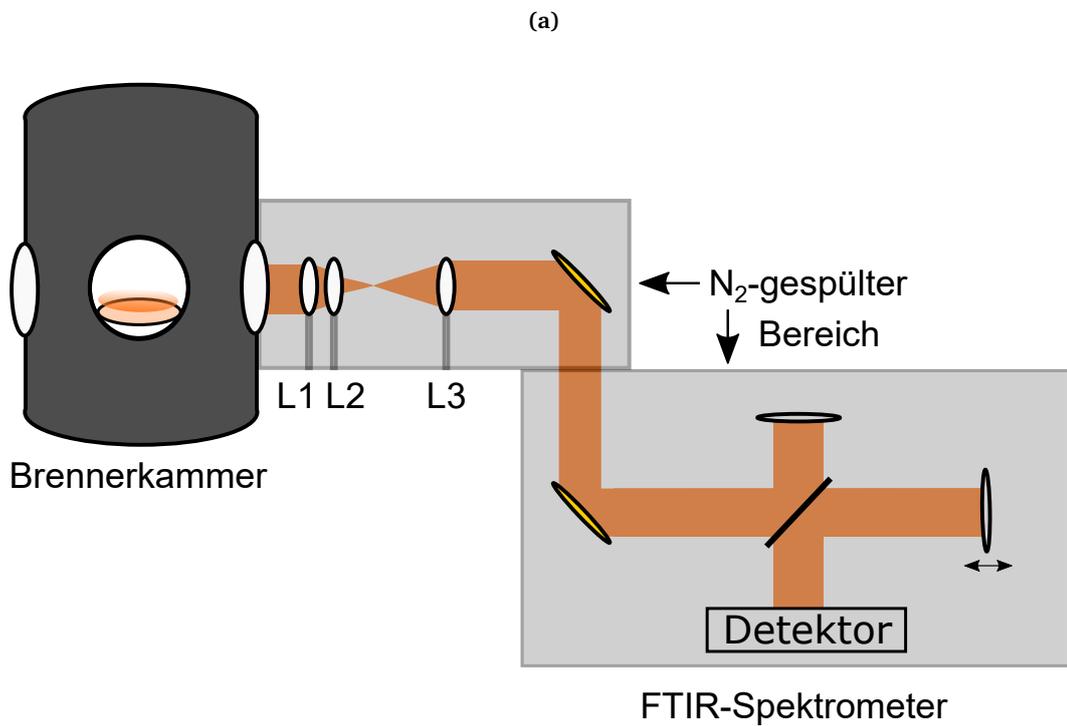


Abbildung 3.4.: (a) Schemazeichnung des Aufbaus zur Messung der Flammenemissionen mittels FTIR-Spektroskopie. Die Emission wird über eine Kombination aus drei CaF_2 -Linsen (L1: $f = +100$ mm, L2: $f = +100$ mm, L3: $f = +100$ mm) auf den Goldspiegel eines Periskops umgelenkt. Der zweite Goldspiegel des Periskops befindet sich im Strahlengang des FTIR-Spektrometers, sodass die Emission direkt eingekoppelt wird. Zur Minimierung der Absorption der Atmosphäre wird der Bereich außerhalb der Brennerkammer mit Stickstoff gespült. (b) Fotografie des verwendeten Aufbaus mit Kennzeichnung einiger Bestandteile.

Tabelle 3.5.: Bedingungen der Flammen deren Emissionen mittels FTIR-Spektroskopie betrachtet worden sind. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Das Brenngas/die Brenngase sind der Bezeichnung zu entnehmen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases beziehungsweise der Brenngase, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert. Die Flammen, deren Emission zusätzlich unter Verwendung der Fotodiode und/oder dem Fotowiderstand untersucht worden sind, sind mit ^D beziehungsweise ^W gezeichnet.

Bezeichnung	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamtfluss	ϕ	Druck
Einheit	slm	slm	slm	slm		mbar
Methan (CH₄)						
Methan-1-25mbar	1.17	2.35	1.17	4.69	1.0	25
Methan-1-30mbar ^{D,W}	1.17	2.35	1.17	4.69	1.0	30
Methan-1-40mbar ^{D,W}	1.17	2.35	1.17	4.69	1.0	40
Methan-1-60mbar ^{D,W}	1.17	2.35	1.17	4.69	1.0	60
Methan-1-70mbar ^{D,W}	1.17	2.35	1.17	4.69	1.0	70
Methan-1-80mbar ^{D,W}	1.17	2.35	1.17	4.69	1.0	80
Methan-1-90mbar ^{D,W}	1.17	2.35	1.17	4.69	1.0	90
Methan-3-0.6 ^W	0.81	2.71	1.17	4.69	0.6	50
Methan-3-0.7 ^W	0.91	2.61	1.17	4.69	0.7	50
Methan-3-0.8 ^{D,W}	1.01	2.51	1.17	4.69	0.8	50
Methan-3-0.9 ^{D,W}	1.09	2.43	1.17	4.69	0.9	50
Methan-3-1.0 ^{D,W}	1.17	2.35	1.17	4.69	1.0	50
Methan-3-1.1 ^{D,W}	1.25	2.27	1.17	4.69	1.1	50

Tabelle 3.5.: Bedingungen der Flammen deren Emissionen mittels FTIR-Spektroskopie betrachtet worden sind. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Das Brenngas/die Brenngase sind der Bezeichnung zu entnehmen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases beziehungsweise der Brenngase, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert. Die Flammen, deren Emission zusätzlich unter Verwendung der Fotodiode und/oder dem Fotowiderstand untersucht worden sind, sind mit ^D beziehungsweise ^W gezeichnet.

Bezeichnung	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamtfluss	ϕ	Druck
Einheit	slm	slm	slm	slm		mbar
Methan-3-1.2 ^{D,W}	1.32	2.20	1.17	4.69	1.2	50
Methan-3-1.3 ^{D,W}	1.39	2.13	1.17	4.69	1.3	50
Methan-3-1.4 ^{D,W}	1.45	2.07	1.17	4.69	1.4	50
Methan-3-1.5 ^{D,W}	1.51	2.01	1.17	4.69	1.5	50
Methan-3-1.6 ^{D,W}	1.56	1.95	1.17	4.68	1.6	50
Methan-3-1.7 ^{D,W}	1.62	1.90	1.17	4.69	1.7	50
Methan-3-1.8 ^{D,W}	1.67	1.85	1.17	4.69	1.8	50
Methan-3-1.9	1.72	1.81	1.17	4.70	1.9	50
Methan-4-50 ^{D,W}	0.78	1.56	2.35	4.69	1.0	50
Methan-4-40 ^{D,W}	0.94	1.88	1.88	4.70	1.0	50
Methan-4-30 ^{D,W}	1.09	2.19	1.41	4.69	1.0	50
Methan-4-20 ^{D,W}	1.25	2.50	0.94	4.69	1.0	50
Methan-7-0 ^{D,W}	0.67	1.33	0.00	2.00	1.0	50
Methan-7-10 ^{D,W}	0.67	1.33	0.22	2.22	1.0	50

Tabelle 3.5.: Bedingungen der Flammen deren Emissionen mittels FTIR-Spektroskopie betrachtet worden sind. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Das Brenngas/die Brenngase sind der Bezeichnung zu entnehmen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases beziehungsweise der Brenngase, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert. Die Flammen, deren Emission zusätzlich unter Verwendung der Fotodiode und/oder dem Fotowiderstand untersucht worden sind, sind mit ^D beziehungsweise ^W gezeichnet.

Bezeichnung	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamtfluss	ϕ	Druck
Einheit	slm	slm	slm	slm		mbar
Methan-7-20 ^{D,W}	0.67	1.33	0.50	2.50	1.0	50
Methan-7-25 ^{D,W}	0.67	1.33	0.67	2.67	1.0	50
Methan-7-30 ^{D,W}	0.67	1.33	0.86	2.86	1.0	50
Methan-7-40 ^{D,W}	0.67	1.33	1.33	3.33	1.0	50
Methan-7-50 ^{D,W}	0.67	1.33	2.00	4.00	1.0	50
Methan-7-60 ^{D,W}	0.67	1.33	3.00	5.00	1.0	50
Methan-7-70 ^{D,W}	0.67	1.33	4.66	6.66	1.0	50
Wasserstoff (H₂)						
H ₂ -1-0.6 ^W	1.92	1.60	1.17	4.69	0.6	50
H ₂ -1-0.8 ^W	2.17	1.35	1.17	4.69	0.8	50
H ₂ -1-1.0 ^{D,W}	2.35	1.17	1.17	4.69	1.0	50
H ₂ -1-1.2 ^{D,W}	2.49	1.04	1.17	4.70	1.2	50
H ₂ -1-1.4 ^{D,W}	2.59	0.93	1.17	4.69	1.4	50
H ₂ -1-1.6 ^{D,W}	2.68	0.84	1.17	4.69	1.6	50

Tabelle 3.5.: Bedingungen der Flammen deren Emissionen mittels FTIR-Spektroskopie betrachtet worden sind. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Das Brenngas/die Brenngase sind der Bezeichnung zu entnehmen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases beziehungsweise der Brenngase, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert. Die Flammen, deren Emission zusätzlich unter Verwendung der Fotodiode und/oder dem Fotowiderstand untersucht worden sind, sind mit ^D beziehungsweise ^W gezeichnet.

Bezeichnung	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamtfluss	ϕ	Druck
Einheit	slm	slm	slm	slm		mbar
H ₂ -1-1.8 ^W	2.76	0.77	1.17	4.70	1.8	50
H ₂ -2-30mbar ^{D,W}	2.35	1.17	1.17	4.69	1.0	30
H ₂ -2-40mbar ^{D,W}	2.35	1.17	1.17	4.69	1.0	40
H ₂ -2-60mbar ^{D,W}	2.35	1.17	1.17	4.69	1.0	60
H ₂ -3-0.7 ^W	2.05	1.47	1.17	4.69	0.7	50
H ₂ -3-0.9 ^W	2.26	1.26	1.17	4.69	0.9	50
H ₂ -3-1.1 ^W	2.42	1.10	1.17	4.69	1.1	50
H ₂ -3-1.3 ^W	2.54	0.98	1.17	4.69	1.3	50
H ₂ -3-3.00 ^W	1.50	0.75	0.75	3.00	1.0	50
H ₂ -3-6.00 ^W	3.00	1.50	1.50	6.00	1.0	50
H ₂ -3-10	2.82	1.41	0.47	4.70	1.0	30
H ₂ -3-30 ^W	2.19	1.10	1.41	4.70	1.0	50
H ₂ -3-50 ^W	1.56	0.78	2.35	4.69	1.0	50
H ₂ -4-0.5 ^W	1.76	1.76	1.17	4.69	0.5	40

Tabelle 3.5.: Bedingungen der Flammen deren Emissionen mittels FTIR-Spektroskopie betrachtet worden sind. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Das Brenngas/die Brenngase sind der Bezeichnung zu entnehmen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases beziehungsweise der Brenngase, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert. Die Flammen, deren Emission zusätzlich unter Verwendung der Fotodiode und/oder dem Fotowiderstand untersucht worden sind, sind mit ^D beziehungsweise ^W gezeichnet.

Bezeichnung	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamtfluss	ϕ	Druck
Einheit	slm	slm	slm	slm		mbar
H ₂ -4-0.55 ^W	1.84	1.68	1.17	4.69	0.55	40
H ₂ -4-0.65 ^W	1.99	1.53	1.17	4.69	0.65	40
H ₂ -4-0.75 ^W	2.11	1.41	1.17	4.69	0.75	40
H ₂ -4-0.85 ^W	2.22	1.30	1.17	4.69	0.85	40
H ₂ -4-0.95 ^W	2.31	1.21	1.17	4.69	0.95	40
H ₂ -4-1.05 ^W	2.39	1.14	1.17	4.70	1.05	40
Methan (CH₄) + Wasserstoff (H₂)						
50%CH ₄ -50%H ₂ -1.0	CH ₄ : 0.79, H ₂ : 0.79	1.96	1.17	4.71	1.0	50
70%CH ₄ -30%H ₂ -1.0	CH ₄ : 0.97, H ₂ : 0.41	2.14	1.17	4.69	1.0	50
80%CH ₄ -20%H ₂ -1.0	CH ₄ : 1.04, H ₂ : 0.27	2.21	1.17	4.69	1.0	50
90%CH ₄ -10%H ₂ -1.0	CH ₄ : 1.10, H ₂ : 0.13	2.29	1.17	4.69	1.0	50

Tabelle 3.5.: Bedingungen der Flammen deren Emissionen mittels FTIR-Spektroskopie betrachtet worden sind. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Das Brenngas/die Brenngase sind der Bezeichnung zu entnehmen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases beziehungsweise der Brenngase, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert. Die Flammen, deren Emission zusätzlich unter Verwendung der Fotodiode und/oder dem Fotowiderstand untersucht worden sind, sind mit ^D beziehungsweise ^W gezeichnet.

Bezeichnung	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamtfluss	ϕ	Druck
Einheit	slm	slm	slm	slm		mbar
Ethan (C₂H₆)						
Ethan-0.8	0.66	2.87	1.17	4.70	0.8	50
Ethan-1.0	0.78	2.74	1.17	4.69	1.0	50
Ethan-1.2	0.90	2.62	1.17	4.69	1.2	50
Ethan-1.5	1.06	2.46	1.17	4.69	1.5	50
Propen (C₃H₆)						
Propen-1-0.8	0.53	2.99	1.17	4.69	0.8	50
Propen-1-1.0	0.64	2.88	1.17	4.69	1.0	50
Propen-1-1.2	0.74	2.78	1.17	4.69	1.2	50
Propen-1-1.4	0.84	2.69	1.17	4.70	1.4	50
Propen-1-1.5	0.88	2.64	1.17	4.69	1.5	50
Propen-1-1.6	0.92	2.60	1.17	4.69	1.6	50
Propen-1-1.8	1.01	2.51	1.17	4.69	1.8	50
Propen-1-2.0	1.08	2.44	1.17	4.69	2.0	50

Tabelle 3.5.: Bedingungen der Flammen deren Emissionen mittels FTIR-Spektroskopie betrachtet worden sind. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Das Brenngas/die Brenngase sind der Bezeichnung zu entnehmen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases beziehungsweise der Brenngase, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert. Die Flammen, deren Emission zusätzlich unter Verwendung der Fotodiode und/oder dem Fotowiderstand untersucht worden sind, sind mit ^D beziehungsweise ^W gezeichnet.

Bezeichnung	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamtfluss	ϕ	Druck
Einheit	slm	slm	slm	slm		mbar
Propen-1-2.2	1.16	2.36	1.17	4.69	2.2	50
Propen-2-30mbar	0.64	2.88	1.17	4.69	1.0	30
Propen-2-40mbar	0.64	2.88	1.17	4.69	1.0	40
Propen-2-60mbar	0.64	2.88	1.17	4.69	1.0	60
Propen-2-80mbar	0.64	2.88	1.17	4.69	1.0	80
<i>n</i>-Butan (C₄H₁₀)						
Butan-1-0.6	0.30	3.22	1.17	4.69	0.6	50
Butan-1-0.8	0.39	3.13	1.17	4.69	0.8	50
Butan-1-1.0	0.47	3.05	1.17	4.69	1.0	50
Butan-1-1.2	0.55	2.97	1.17	4.69	1.2	50
Butan-1-1.4	0.62	2.89	1.17	4.68	1.4	50
Butan-1-1.5	0.66	2.86	1.17	4.69	1.5	50
Butan-1-1.6	0.70	2.82	1.17	4.69	1.6	50
Butan-1-1.8	0.76	2.75	1.17	4.68	1.8	50

Tabelle 3.5.: Bedingungen der Flammen deren Emissionen mittels FTIR-Spektroskopie betrachtet worden sind. Jeder Flamme wurde zur leichteren Zuordnung eine Bezeichnung zugewiesen. Das Brenngas/die Brenngase sind der Bezeichnung zu entnehmen. Ebenfalls aufgeführt sind die Flüsse des Brenngases beziehungsweise der Brenngase, Sauerstoff und Argon sowie der Gesamtfluss in Standardlitern pro Minute (slm), die Stöchiometrie ϕ und der Druck in der Brennerkammer. Die Flammen wurden auf einem Brenner mit 6.5 cm Durchmesser stabilisiert. Die Flammen, deren Emission zusätzlich unter Verwendung der Fotodiode und/oder dem Fotowiderstand untersucht worden sind, sind mit ^D beziehungsweise ^W gezeichnet.

Bezeichnung	Fluss Brenngas	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Gesamtfluss	ϕ	Druck
Einheit	slm	slm	slm	slm		mbar
Butan-1-2.0	0.83	2.69	1.17	4.69	2.0	50
Butan-2-30mbar	0.47	3.05	1.17	4.69	1.0	30
Butan-2-40mbar	0.47	3.05	1.17	4.69	1.0	40
Butan-2-60mbar	0.47	3.05	1.17	4.69	1.0	60
Butan-2-80mbar	0.47	3.05	1.17	4.69	1.0	80
Butan-2-90mbar	0.47	3.05	1.17	4.69	1.0	90
Butan-2-100mbar	0.47	3.05	1.17	4.69	1.0	100
Butan-2-120mbar	0.47	3.05	1.17	4.69	1.0	120

3.5. Brennersystem II: Laminar vorgemischte Flammen zur Rußerzeugung

Neben dem bereits in Kapitel 3.1 beschriebenen Brennersystem für die laminaren vorgemischten Flammen im Niederdruck wird ein weiteres Brennersystem für die Stabilisierung von laminar vorgemischten Flammen bei Atmosphärendruck zur Rußerzeugung verwendet. Ein Foto des verwendeten Brenners ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Dieser Brenner wurde in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I bereits zur Erzeugung und Abscheidung von Rußpartikeln verwendet.^[116,117] Durch Ruwe wurde die Höheneinstellung verändert und die Stagnationsplatte weiterentwickelt, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Mit der veränderten Höheneinstellung ist eine präzise Einstellung von (± 0.5 mm) möglich.^[118]

Dieses Brennersystem besteht aus einer Brennermatrix mit einem Durchmesser von $\varnothing = 5.3$ cm über der eine Stagnationsplatte angebracht ist. Der Brenner besitzt einen weiteren ringförmigen Auslass um die Brennerfläche herum (*Co-flow*) durch den ein Schutzgas, in diesem Fall Stickstoff, strömen kann, um die zu untersuchende Flamme gegen die Außenluft abzusichern. Der Fluss der Gase wird auch hier durch zuvor kalibrierte Massendurchflussregler gesteuert. Die Zuleitungen von Verdünnungsgas, Brennstoff und Oxidator treffen nach den Massenflussreglern aufeinander und die Gase werden vorgemischt über eine Edelstahlleitung zum Brenner geführt, das Schutzgas Stickstoff wird über einen separaten Kunststoffschlauch zugeführt.

Die Temperatur des Kühlwassers des Brenners und der Stagnationsplatte wird über zwei separate Thermostate (N3, Haake) auf 60°C geregelt. Über eine Handkurbel ist der Brenner vertikal verfahrbar, die Position kann mithilfe des Messschiebers abgelesen werden. Da die Flammen bei Atmosphärendruck stabilisiert worden sind, wurde eine Absaugeinrichtung über dem Brenner angebracht, damit entstehende Gase sich nicht im Labor ausbreiten können.

3.5.1. Absorptionsmessungen

Die Flammen werden auf dem beschriebenen Brenner stabilisiert. Eine Schemazeichnung des verwendeten Absorptionsaufbaus ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Für die Messung der Absorption wird eine Halogenlampe (64610 HLX, Osram)^[119] als Lichtquelle verwendet. Die angelegte Spannung und Stromstärke werden mit einem Netzteil (PPS 11815, Voltcraft) geregelt. Das Licht wird durch eine Linsenkombination ($L1: f = +200$ mm, $L2: f = +200$ mm) erst parallelisiert und anschließend auf die Mitte des Brenners fokussiert. Durch verschiedene Lochblenden wird der Einfluss von Umgebungslicht minimiert und der Strahldurchmesser begrenzt. Das Licht wird nach Durchtritt durch die Probe durch eine Linse ($L3: f = +100$ mm) auf den Spalt (Öffnung: $50\ \mu\text{m}$) des Spektrographen (SpectraPro-750, Acton Research Corporation) abgebildet. Mithilfe des Programms MonochromatorControl^[109] kann das gewünschte Gitter sowie die Zentralwellenlänge ausgewählt werden, es wird ein Gitter mit $150\ \text{Strichen} \cdot \text{mm}^{-1}$ verwendet. An dem Spektrographen befindet sich eine CCD-Kamera (PIXIS 256, Princeton

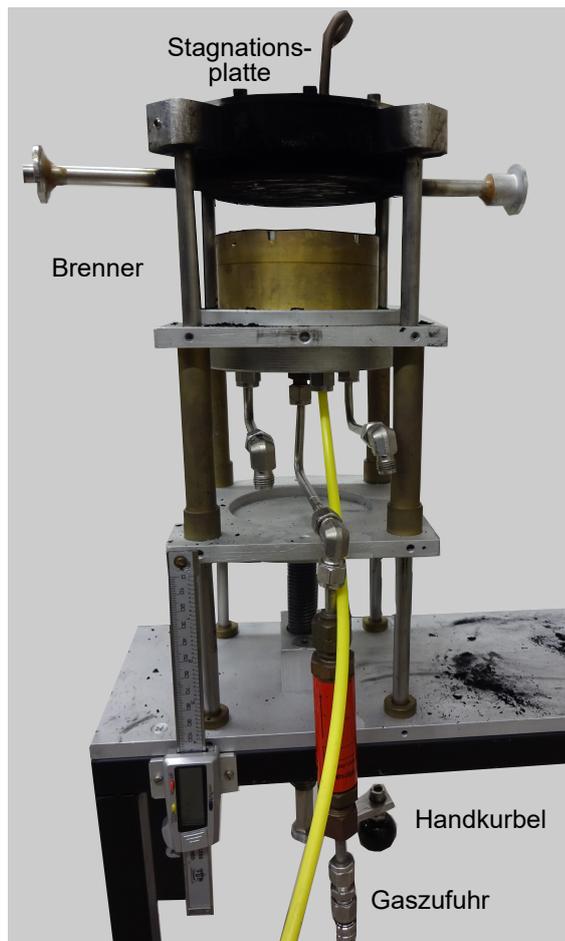


Abbildung 3.5.: Foto des verwendeten Rußbrenners. Die wichtigsten Bestandteile Stagnationsplatte, Brenner, Gaszufuhr und die Möglichkeit zur Höhenverstellung mit der Handkurbel sind in der Abbildung gekennzeichnet.

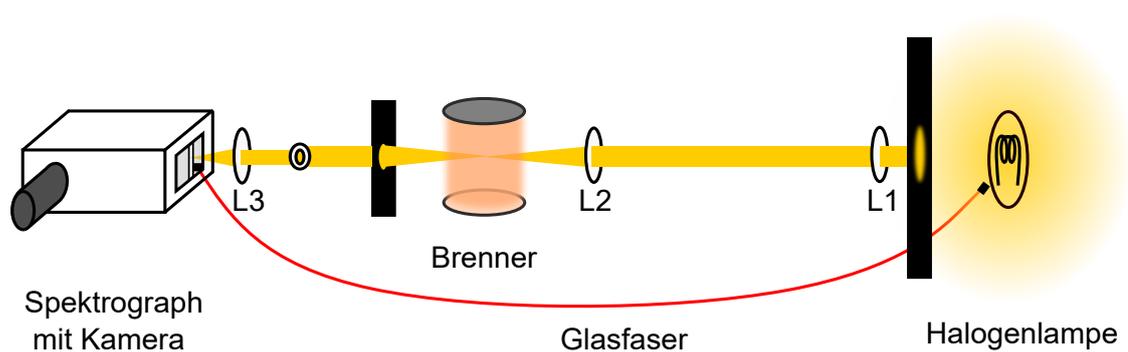


Abbildung 3.6.: Schemazeichnung des Aufbaus zur Messung der Absorption. Das Licht der Halogenlampe wird durch eine Linsencombination (L1: $f = +200$ mm und L2: $f = +200$ mm) auf die Mitte des Brenners fokussiert, auf dem die Flamme stabilisiert ist. Das Licht wird durch eine weitere Linse (L3: $f = +100$ mm) zur Detektion auf den Spalt des Spektrographen mit einer angeschlossenen Kamera abgebildet. Zur Referenzmessung der Lichtintensität wird eine Glasfaser verwendet, dieses Licht wird ebenfalls auf dem Spalt abgebildet. Durch Lochblenden verschiedener Größen wird der Einfluss von unerwünschtem Umgebungslicht minimiert.

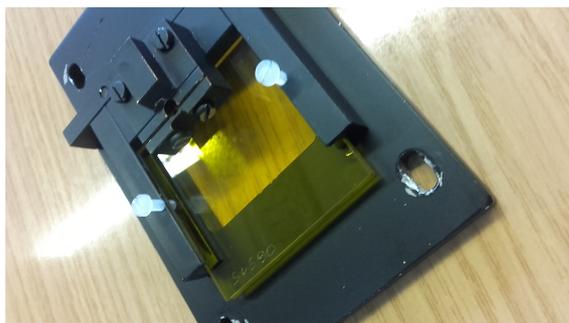


Abbildung 3.7.: Foto des neu konstruierten Filterhalters. Der Filter wird, wie in dem Bild gezeigt, mithilfe von Kunststoffschrauben fixiert, der Lichtwellenleiter wird in die Aussparung gelegt und durch die Platte in Position gehalten. Der gesamte Filterhalter wird direkt an den Monochromator geschraubt.

Instruments), die über das Programm WinSpec32^[120] gesteuert wird. Um das Auftreten von höheren Gitterordnungen zu vermeiden, werden Kantenfilter genutzt, die unterhalb einer bestimmten Wellenlänge absorbieren.

Zur Übermittlung eines Referenzstrahls wird ein Lichtwellenleiter (Oz Optics, Pigtail Style Collimator: LPC-04-488/514-100/140-M-3.6-6.2AS-40-1-3-2, Pigtail Style Focuser: LPC-01-488/514-100/140-M-9-20-2AS-40-1-3-2) genutzt. Dieser leitet das Licht der Halogenlampe vor einer Absorption durch die Probe und wird auf den Spalt abgebildet, sodass Referenzstrahl und Probensignal in einem Datenbild zu sehen sind. Damit sowohl eventuell benötigte Kantenfilter als auch der Lichtwellenleiter stabil angebracht werden können, wurde von der mechanischen Werkstatt an der Universität Bielefeld ein neuer Halter konstruiert, mit dem sowohl die Glasfaser befestigt werden kann, als auch die Kantenfilter mithilfe von Kunststoffschrauben fixiert werden können, um eine Schiefstellung des Filters zu vermeiden. Ein Foto dieses Halters ist in Abbildung 3.7 zu sehen.

Die Bilder der Chemilumineszenz über den gesamten Sichtbereich der Kamera wurden auch mit dem hier beschriebenen System aus Kamera und Monochromator aufgenommen. Das Sammeln des Lichts erfolgt hier nicht durch eine Linse, sondern durch ein UV-Objektiv (Rayfact PF 10545MF-UV, Nikon).

Die Flammenbedingungen sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Die Flamme mit einer Stöchiometrie von $\phi = 2.07$ wird in Anlehnung an Abid^[121] als C3-Flamme bezeichnet.

Tabelle 3.6.: Flammenbedingungen der untersuchten rußenden Flamme, die in Anlehnung an die vorherigen Untersuchungen^[121] als C3-Flamme bezeichnet wird und einer weiteren Flamme, die im Folgenden als Vergleichsflamme bezeichnet wird.

Bezeichnung	Fluss Ethen	Fluss Sauerstoff	Fluss Argon	Fluss Stickstoff	Stöchiometrie ϕ
Einheit	slm	slm	slm	slm	
C3-Flamme	1.40	2.04	5.13	25	2.07
Vergleichsflamme	1.40	2.35	5.13	25	1.76

4 | Kalibration und Datenauswertung

In diesem Kapitel werden die für die Auswertung der Daten notwendigen Kalibrationen erläutert. Das Vorgehen für die Auswertungen der Temperatur- und Chemilumineszenzmessungen sowie der Messungen der Emissionen im infraroten Spektralbereich der Flammen wird dargestellt und die für die Charakterisierung der Flammen verwendeten Größen vorgestellt. Ebenso wird das Vorgehen für die Berechnung der Absorptionsspektren und der Bestimmung der Bandlücken beschrieben.

4.1. Kalibration

Die aufgenommenen Rohdatenbilder für die Temperatur- und die Chemilumineszenzmessungen weisen drei Dimensionen auf. Die x - und y -Achse sind jeweils in Pixel, die dritte Dimension der Bilder ist in Intensität pro Pixel gegeben. Um diese Werte umzurechnen, ist eine Kalibration der Wellenlänge und der Höhengauflösung notwendig. Durch die Detektionseffizienz kann die veränderliche Sensitivität der Kamera bei unterschiedlichen Wellenlängen korrigiert werden. Die Vorgehensweisen für diese Umrechnungen werden im Folgenden erläutert.

4.1.1. Wellenlängenkalibration

Die x -Achse des Rohdatenbildes entspricht durch die Wellenlängenauflösung des Monochromators der Wellenlänge. Zur Kalibration wird eine Quecksilber-Lampe genutzt, deren Linienspektrum gut bekannt ist.^[122, 123] Die Emission einer Quecksilberdampfampe (L.O.T. Ori-el) wird bei unterschiedlichen Zentralwellenlängen des Monochromators $\lambda_{Zentral}$ aufgenommen. Mithilfe des Programms SUAP^[124] werden horizontale Profile erstellt und die Signale in Origin^[125] mit einer Gaußfunktion angepasst. Jedem gemessenen Peak wird ein Signal aus der Literatur zugeordnet. Der Literaturwert für das Signal wird gegen die Position x im gemessenen Spektrum aufgetragen und mit einer Funktion der Form

$$\lambda = A + B \cdot (x[\text{px}] - 512) + C \cdot (x[\text{px}] - 512)^2 \quad (4.1)$$

angepasst. Die Werte für A , B und C werden aus der Anpassung erhalten. Von dem Pixelwert wird die halbe Bildbreite von 512 Pixeln abgezogen, um die eingestellte Zentralwellenlänge auf die Mitte des Bildes zu positionieren. Mithilfe der Anpassungsfunktion kann die Pixelskala in die entsprechende Wellenlängenskala umgerechnet werden.

4.1.2. Höherauflösung

Die y -Achse des Rohdatenbildes entspricht der Höhenachse. Um eine Umrechnung der Pixel-skala in eine Skala in Millimetern vornehmen zu können, wird die Aufnahme eines Auflösungs-testbildes (Edmund Industrial Optics) genutzt. Dieses Target besitzt verschiedene Bereiche, in denen unterschiedlich viele Striche pro Millimeter aufgebracht sind, sodass alle möglichen Auflösungsbereiche abgedeckt werden können. Von dem aufgenommenen Bereich wird ein vertikales Profil in SUAP^[124] erstellt und Positionen der Linien auf der Pixelskala bestimmt. Diese Positionen werden dem Abstand der Linien zugeordnet und durch eine lineare Anpassung der Umrechnungsfaktor für die Pixel- in eine Millimeterskala erhalten.

Für die Bestimmung der Höherauflösung des Lasersystems wird eine Lochblende mit punktförmiger Aussparung genutzt. Das Laserband wird so, ohne eine weitere Veränderung des experimentellen Aufbaus, auf einen kleinen Punkt reduziert. Anschließend werden OH-Radikale in einer beliebigen Flamme angeregt. Die Position der Lochblende wird verstellt und an jedem Punkt ein entsprechendes Bild aufgenommen. Mit der Pixelposition der Signale in den Bildern und der bekannten Verschiebung kann der Umrechnungsfaktor bestimmt werden.

Die Bestimmung der Höherauflösung des Aufbaus zur Messung der Flammenemission im infraroten Spektralbereich mittels FTIR-Spektroskopie erfolgt mithilfe einer Halogenlampe, vor der eine Irisblende befestigt ist. Die Position der Lampe ist vertikal verstellbar und es werden Spektren bei unterschiedlichen Höhen aufgenommen. Das Integral des Spektrums wird gegen die bekannte Verschiebung aufgetragen und aus der Halbwertsbreite des Signalverlaufs die Höherauflösung bestimmt.

4.1.3. Detektionseffizienz

Die verwendeten Kameras weisen bei unterschiedlichen Wellenlängen unterschiedliche Quanteneffizienzen auf, die vor der Analyse der Daten korrigiert werden. Als Referenzspektrum wird die Emission einer Halogenlampe (64610 HLX, Osram)^[119] genutzt, deren Spektrum die Form eines schwarzen Strahlers mit einer Temperatur von $T = 3350$ K aufweist. Um die Aufnahme von höheren Gitterordnungen zu verhindern, werden Kantenfilter verwendet, die unterhalb einer definierten Wellenlänge keine Transmission mehr aufweisen. Das Verhältnis zwischen dem gemessenen Spektrum der Halogenlampe und dem theoretischen Spektrum der Lampe nach Planck liefert die wellenlängenabhängige Kalibrationsdatei.

Vor der Ermittlung der Detektionseffizienz des Detektors des FTIR-Spektrometers muss die Transmission des CaF_2 -Fensters und der Linsen berücksichtigt werden. Die Transmission des Fensters wird gemessen und neben der Dicke des Fensters auch die der Linsen (je 4 mm) miteinbezogen. Zunächst wird das Emissionsspektrum einer Halogenlampe (64610 HLX, Osram)^[119] genutzt, die Lampe wird dabei in der Brennerkammer mittig über der Brenneroberfläche positioniert. Da das Glas der Lampe (Ovisil 452) oberhalb von 4800 nm keine Transmission mehr aufweist^[126], wird zunächst nur der Bereich unterhalb von 4800 nm betrachtet. Auch hier

wird aus dem gemessenen Spektrum der Halogenlampe und dem theoretischen Verlauf eines Schwarzkörperspektrums die Kalibrationsdatei berechnet, wobei die Absorptionsbanden vom vorhandenen Restgas in dem Strahlengang nicht berücksichtigt werden. Das von der Lichtquelle des Spektrometers (Global) ausgesendete Licht wird mit der Kalibrationsdatei verrechnet, so dass bis 4800 nm ein detektionseffizienzkorrigiertes Spektrum vorliegt. An dieses Spektrum wird, unter der Annahme, dass von der Lichtquelle des Spektrometers ein Schwarzkörperspektrum nach Planck ausgesendet wird, eine Anpassung vorgenommen, um die Temperatur der Lichtquelle zu erhalten. Mithilfe des theoretischen Spektrums der Lampe über dem gesamten Spektralbereich und dem gemessenen Lampenspektrum wird die Kalibrationsdatei für den gesamten Wellenlängenbereich berechnet.

4.2. Datenauswertung

4.2.1. Temperaturbestimmung

Die mithilfe der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Aufbauten und Programmen aufgenommenen höhenaufgelösten Rohdatenbilder werden durch das Skript AutoBoltz^[127] mit Python^[128] in Spyder^[129] ausgewertet. Da eine einzelne Temperaturmessung aus 102 Einzelbildern besteht, wäre eine händische Auswertung eines kompletten Temperaturprofils mit einem hohen zeitlichen Aufwand verbunden. Durch die Automatisierung ist der Aufwand erheblich reduziert. Das Prozedere dieser Auswerteroutine unterscheidet sich mit Ausnahme der Glättung des Dunkelbildes und des generierten Anregungs-Emissions-Spektrums nicht von der händischen Auswertung und wird im Folgenden erläutert.

Für die Auswertung werden neben den Anregungsbildern bei den unterschiedlichen Wellenzahlen auch das Protokoll der Laserenergie und ein Dunkelbild benötigt. Für die Aufnahme des Dunkelbildes wird der Laserstrahl blockiert, sodass tatsächlich das Rauschen der Kamera und auch das Eigenleuchten der Flamme aufgenommen werden. Sowohl das Dunkelbild, als auch die Anregungsbilder sind entlang der y -Achse höhenaufgelöst, entlang der x -Achse liegt eine Wellenlängenauflösung vor. Das Dunkelbild wird mit einem Median-Filter geglättet und durch die Subtraktion des Dunkelbildes von den Fluoreszenzbildern werden dunkelstrom- und chemilumineszenzkorrigierte Aufnahmen erhalten.

In Abbildung 4.1 ist das folgende Vorgehen zur Bestimmung der Temperatur schematisch dargestellt. In der obersten Reihe sind drei exemplarische Emissionsbilder bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gezeigt, von denen bereits das Dunkelbild abgezogen worden ist. In der Höhe, in der die Temperatur bestimmt werden soll, wird in jedem Anregungsbild ein horizontales Profil erstellt. Diese Emissionsspektren werden zu einem Anregungs-Emissions-Spektrum (AES) kombiniert, aus dem das Anregungsspektrum erhalten wird. Dieses Anregungsspektrum wird mit den Werten der Laserenergie verrechnet, um eventuelle Schwankungen zu korrigieren und mit einem Gaußfilter geglättet. Die Fläche der Signale wird mit einer

Tabelle 4.1.: Die benötigten Literaturwerte der Wellenzahl des Übergangs ν_0 , der Energie E_i , der Entartung g_i und des Einsteinkoeffizienten für die induzierte Absorption B_{12} für die Bestimmung der Temperatur für den jeweiligen Rotationsübergang des OH-Radikals.^[88]

Linie	ν_0 cm ⁻¹	E_i cm ⁻¹	g_i	$B_{12} \cdot 10^8$ m ² J ⁻¹ s ⁻¹
R ₁ (14)	35374.635	3810.7411	30	5.183
P ₁ (02)	35377.835	83.731528	6	5.529
R ₂ (13)	35380.85	3344.4517	26	5.239

Voigt-Anpassung bestimmt und für die weitere Anpassung der Messdaten nach Gleichung 2.25 verwendet. Die ebenfalls benötigten Parameter für die Auswertung, wie die Wellenzahl des Übergangs ν_0 , die Energie E_i , die Entartung g_i und der Einsteinkoeffizient für die induzierte Absorption B_{12} für die jeweilige Rotationslinie, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind, sind ebenfalls im Skript hinterlegt.

4.2.2. Berechnung von Charakteristika

Aus den experimentellen Daten werden einige Größen berechnet. Diese Größen wurden im Rahmen einer Masterarbeit^[38] bereits verwendet und sollen an dieser Stelle nur kurz zusammengefasst werden. Um die Abweichung zwischen der adiabatischen Temperatur T_{ad} und der gemessenen Temperatur T_g zu charakterisieren, wird die relative Abweichung zwischen diesen beiden Größen nach

$$\text{relative Abweichung} = \frac{T_{ad} - T_g}{T_{ad}} \quad (4.2)$$

berechnet. Um eine Aussage über die Position der Flammenfront über der Brenneroberfläche treffen zu können, wird das OH*-Chemilumineszenzprofil der jeweiligen Flamme mit der Funktion

$$y = y_0 + A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-(x - x_c + \frac{w_1}{2})}{w_2}\right)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-(x - x_c - \frac{w_1}{2})}{w_3}\right)} \right) \quad (4.3)$$

angepasst. Das Maximum der Funktion wird bestimmt und im Folgenden als Wert für die Flammenposition h^* von Kohlenwasserstoff-Flammen genutzt.

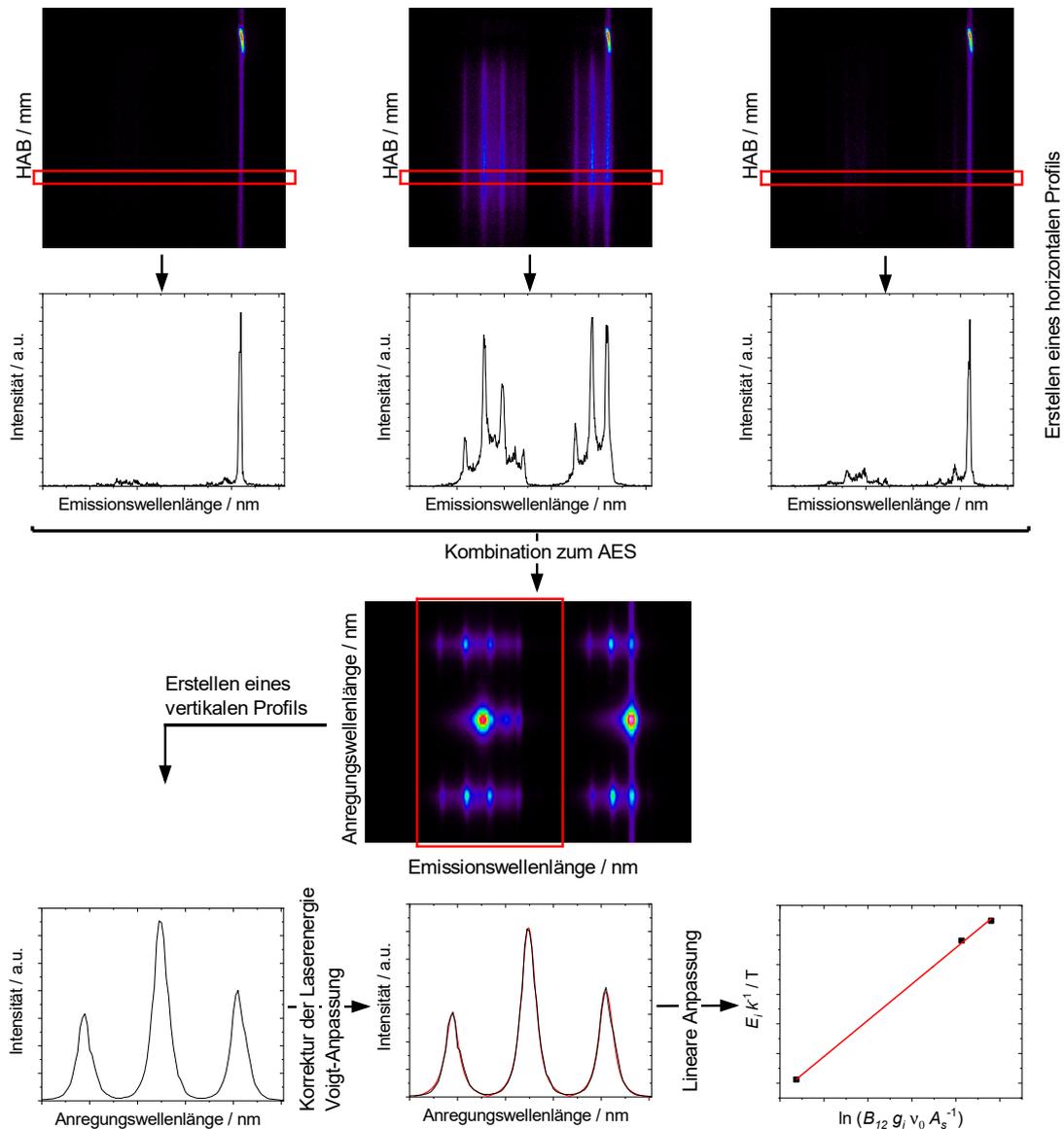


Abbildung 4.1.: Schematische Auswertung der Fluoreszenzbilder zur Bestimmung der Temperatur. In der obersten Reihe sind drei Emissionsbilder bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gezeigt, aus denen bei der gewünschten Höhe über dem Brenner (HAB) ein horizontales Profil erstellt wird. Die Emissionsspektren aller Anregungswellenlängen werden zu einem Anregungs-Emissions-Spektrum (AES) kombiniert, aus welchem wiederum ein vertikales Profil erstellt wird. Das Spektrum wird mit den protokollierten Werten der Laserenergie verrechnet und die Fläche des Signals mit einer Voigt-Anpassung bestimmt. Durch eine lineare Anpassung nach Gleichung 2.25 wird die Flammentemperatur bei der zuvor gewählten Höhe über dem Brenner (HAB) erhalten.

4.2.3. Fotodiode und Fotowiderstand

Die Fotodiode gibt auch unbeleuchtet ein konstantes Signal aus. Dieser Wert wird von aufgenommenen Messdaten der Flamme abgezogen. Der Wert des Signals des Fotowiderstands wird mit einer Anpassung der Messwerte bestimmt. Es wird an etwa 200 Messpunkte eine Sinusfunktion der Form

$$\text{Signal} = y_0 + A \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{x - x_c}{w}\right) \quad (4.4)$$

angepasst. Die Anzahl der Messpunkte umfasst mindestens 10 Maxima und es wird der aus der Fitfunktion für die Amplitude erhaltene Wert A als Signal des Widerstands genutzt. Die übrigen Parameter y_0 , der Phasenshift x_c und die Periode w werden nicht verwendet. Da es schon ohne Licht ein Signal gibt, wird auch unter diesen Bedingungen ein Signalverlauf aufgenommen. Die sich ergebene Amplitude wird von dem Amplitudensignal der Flamme abgezogen.

4.2.4. FTIR-Spektren

Die Korrektur der Spektren erfolgt nach dem Vorgehen, das auch zur Bestimmung der Detektionseffizienz verwendet wurde (vgl. Unterabschnitt 4.1.3) und wird hier kurz zusammengefasst. Zur Korrektur der Spektren wird das aufgenommene Spektrum um die Absorption der CaF_2 -Optik korrigiert. Dabei werden sowohl die Dicken der Linsen, als auch die des verwendeten Fensters berücksichtigt. Ebenfalls werden die Spektren bezüglich der Detektionseffizienz korrigiert. Da in dem Strahlengang noch Restgas vorhanden ist, welches einen Teil der Emission wieder absorbiert, wird das Spektrum um diesen Anteil korrigiert. Hierzu werden Spektren der Lichtquelle im FTIR-Spektrometer aufgenommen und die Absorption in dem Spektrometer bestimmt. Neben dem Weg, den das Licht im Spektrometer zurücklegt, wird der Weg von der Brennkammer bis zum Spektrometer sowie ausgehend vom oberen Goldspiegel des Periskops in das Spektrometer berücksichtigt.

4.2.5. Chemilumineszenzspektren

Von allen Aufnahmen der Chemilumineszenz wird zur Korrektur des Dunkelstroms der Kamera ein Dunkelbild mit der gleichen Belichtungszeit abgezogen. Die Detektionseffizienz der Kamera wird durch die zuvor erstellte Kalibrationsdatei korrigiert. Sollen die Intensitäten unterschiedlicher Flammen miteinander verglichen werden, muss die Belichtungszeit auf identische Werte normiert werden.

Um die Spektren zu erhalten, werden mit SUAP^[124] Profile in den Datenbildern erstellt, dieses Vorgehen ist schematisch in Abbildung 4.2 gezeigt. Dabei können horizontale (rot gekennzeichnet) oder vertikale (grau) Profile erstellt werden, die unterschiedliche Informationen beinhalten. Da die x -Achse der Wellenlängenachse entspricht, gibt ein horizontales Profil die Signalstärken bei unterschiedlichen Wellenlängen wieder. Ein vertikales Profil beschreibt den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner.

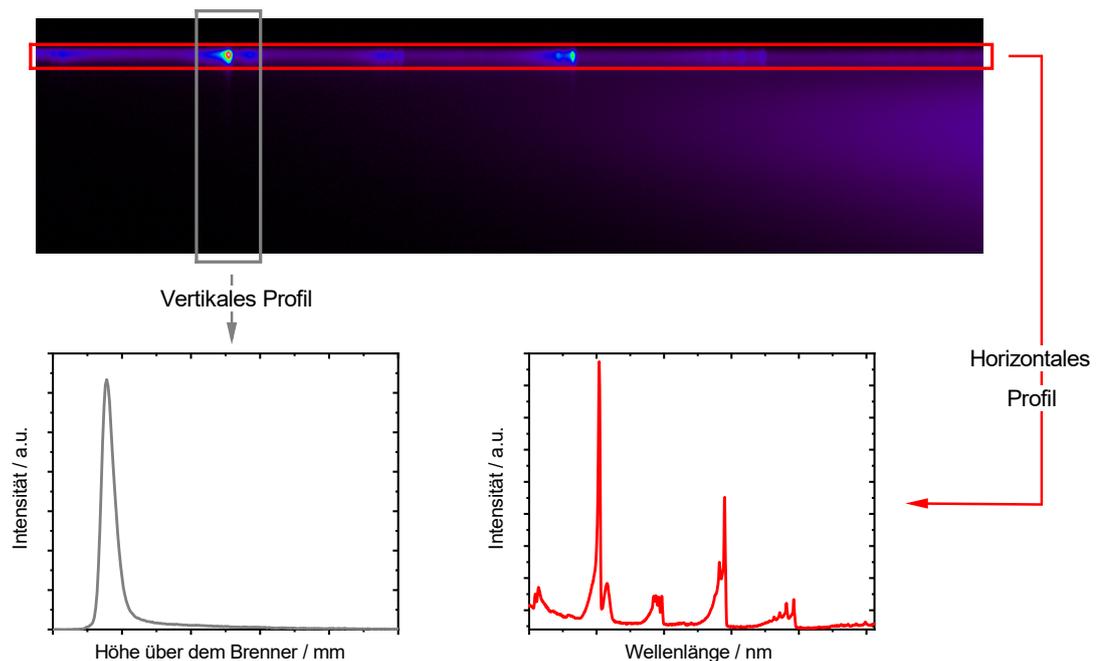


Abbildung 4.2.: Kalibriertes und dunkelstromkorrigiertes Datenbild des Emissionsspektrums einer Flamme. Durch das Erstellen von vertikalen Profilen (grau) des jeweiligen Signals wird das Höhenprofil beziehungsweise aus horizontalen Profilen (rot) das wellenlängenaufgelöste Spektrum erhalten.

4.2.6. Absorptionsspektren

Das Vorgehen zur Auswertung der Absorptionsspektren ist schematisch in Abbildung 4.3 skizziert. Die in der Abbildung gezeigten Bilder sind bereits dunkelstromkorrigiert. Da bei den Bildern, die miteinander verrechnet werden, die gleiche Zentralwellenlänge eingestellt worden ist, ist eine Korrektur der Detektionseffizienz nicht nötig. In allen Bildern ist im oberen Bildbereich das Signal der Lichtquelle zu sehen, im unteren Bildbereich das Referenzsignal, das durch den Lichtwellenleiter übermittelt worden ist. Für ein Absorptionsspektrum werden drei unterschiedliche Aufnahmen bei gleicher Zentralwellenlänge, aber unterschiedlichen experimentellen Bedingungen benötigt.

- Schritt 1: Bestimmung der Kalibrationsfunktion

Um zeitliche Schwankungen zwischen den aufgenommenen Signalen der Halogenlampe auszuschließen, wird das Signal der Lampe zum Zeitpunkt der Messung aus dem Referenzstrahlsignal bestimmt. Zur Berechnung der Umrechnungsfunktion wird ein Datenbild aufgenommen, während die Lampe eingeschaltet ist, die Flamme aber nicht brennt. Mittels horizontaler Profile in SUAP^[124] wird das Spektrum der Lichtquelle (S_L , rot) und das der Glasfaser (S_F , blau) erstellt und durch Division die wellenlängenabhängigen Kalibrationsfaktoren erhalten.

- Schritt 2: Bestimmung von I_0

Zur Bestimmung der Lichtintensität vor Probendurchtritt I_0 während der Messung wird ein Bild aufgenommen, während sowohl die Flamme brennt, als auch die Lampe eingeschaltet ist. Das Signal der Glasfaser (S_F) wird mit der Kalibrationsfunktion verrechnet, sodass sich I_0 ergibt.

- Schritt 3: Bestimmung von I

Zur Ermittlung von I wird ein Bild aufgenommen, bei dem die Flamme brennt, der Strahlengang allerdings blockiert ist. So wird nur die Flammenemission aufgenommen. Das Glasfasersignal ist im Bild zu sehen, wird allerdings nicht für die weitere Auswertung benötigt. Aus dem Bild aus Schritt 2 wird auch das Spektrum im Bereich der Flamme (S_{L+Fl} , orange) erstellt. Die Emission der Flamme (S_{Fl} , hellblau) wird von dem Signal der Lampe nach Durchtritt durch die Flamme (S_{L+Fl}) abgezogen und so der Signalverlauf von I erhalten.

- Berechnung der Transmission T

Mit den so bestimmten Intensitäten vor und nach Probendurchtritt, I_0 und I , wird das Transmissionsspektrum (T) nach Gleichung

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{S_{L+Fl} - S_{Fl}}{S_F \cdot \text{Kalibrationsfunktion}} \quad (4.5)$$

berechnet.

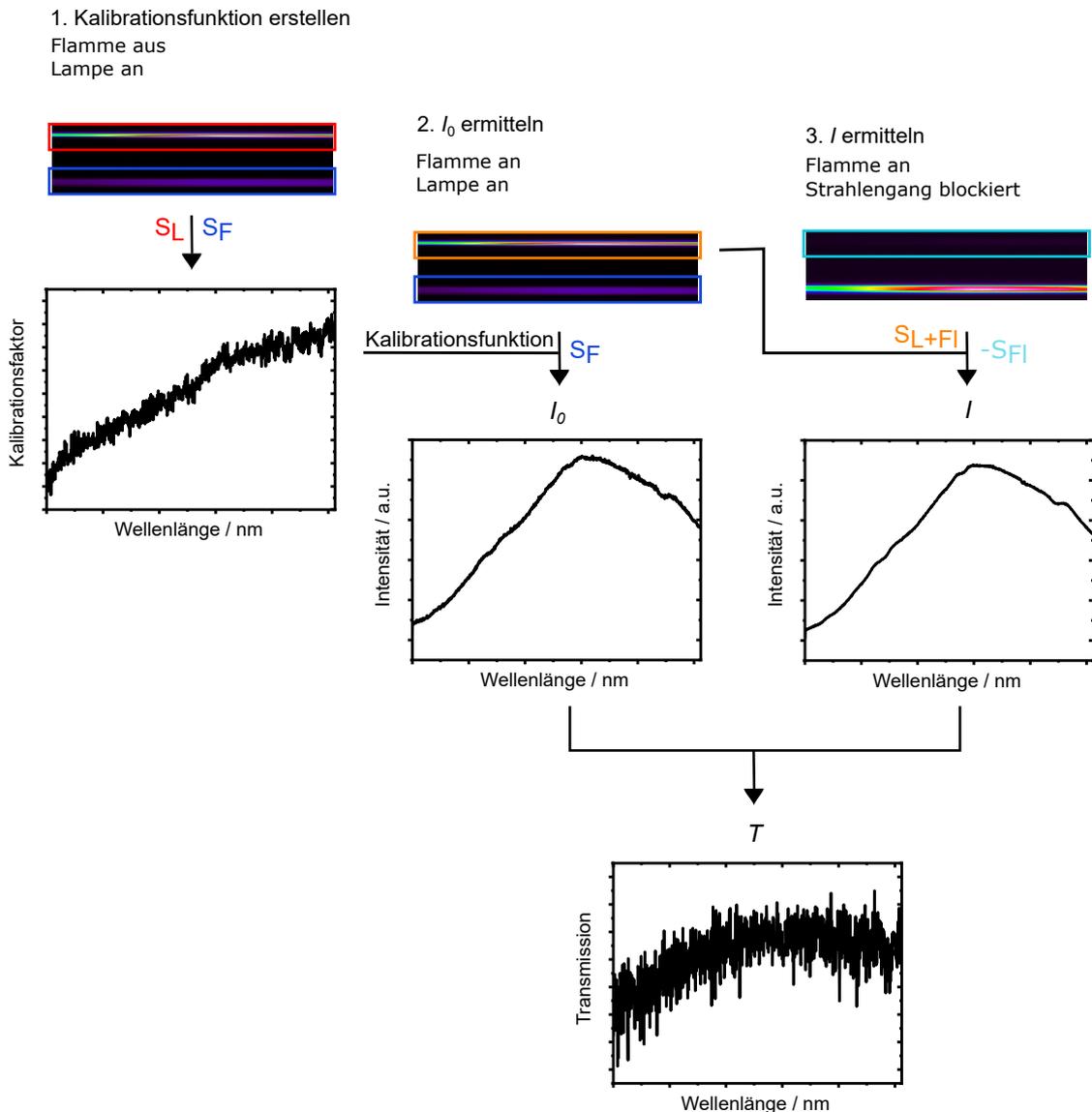


Abbildung 4.3.: Schematisches Vorgehen zur Bestimmung der Absorptionsspektren in Flammen. Für ein Absorptionsspektrum werden drei unterschiedliche Datenbilder mit unterschiedlichen experimentellen Bedingungen benötigt. Zur Erstellung der Kalibrationsfunktion wird ein Bild aufgenommen, bei dem die Flamme aus-, die Lampe aber angeschaltet ist. Es wird das Spektrum der Lichtquelle (S_L , rot gekennzeichnet) und das der Glasfaser (S_F , blau) erstellt und durch Division der beiden werden die wellenlängenabhängigen Kalibrationsfaktoren erhalten. Mithilfe der Kalibrationsfunktion wird aus dem Referenzsignal die Intensität der Lichtquelle vor Probendurchtritt I_0 bestimmt. Dieses Bild wird aufgenommen, während sowohl die Flamme brennt, als auch die Lampe eingeschaltet ist. Um das Signal nach Probendurchtritt I zu erhalten, wird der Strahlengang blockiert und ein Bild aufgenommen. Das Eigenleuchten der Flamme (S_{FI} , hellblau) wird von dem Lampensignal nach Probendurchtritt (S_{L+FI} , orange) abgezogen und so I erhalten. Das entsprechende Transmissionsspektrum (T) kann dann nach Gleichung 4.5 berechnet werden.

Tauc-Analyse zur Bestimmung der Bandlücke

Für die weitere Auswertung werden die erhaltenen Absorptionsspektren im Folgendem einer Tauc-Analyse^[103,104] unterzogen. Dafür werden die Informationen aus dem Absorptionsspektrum nach Gleichung 2.36 aufgetragen, wobei für den Wert r der zu der Bandlücke passende Wert genutzt werden muss. Dieses Vorgehen ist beispielhaft in Abbildung 4.4 für ein Absorptionsspektrum von Titandioxid in der Anatas-Modifikation in Methylethylketon (stabilisiert durch Benzoesäure) gezeigt. Links ist das Absorptionsspektrum von TiO_2 gezeigt, rechts die Auftragung nach Tauc. Da bei der Anatas-Modifikation eine indirekte Bandlücke vorliegt^[130], wird hier ein Wert von $r = 2$ genutzt. Zur Bestimmung der Bandlücke wird der lineare Bereich dieser Auftragung angepasst, in der Abbildung als rote Linie gekennzeichnet, und der Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmt. Dieser entspricht der Bandlücke.

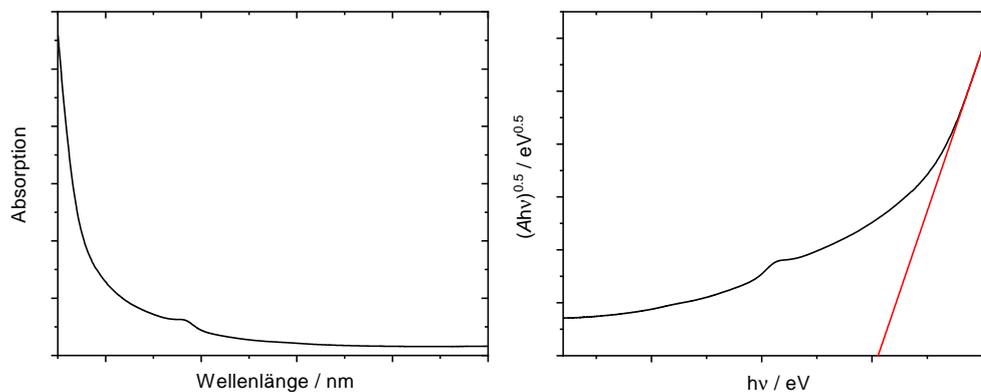


Abbildung 4.4.: Links: Absorptionsspektrum von Titandioxid in der Anatas-Modifikation in Methylethylketon, rechts: Auftragung der Daten aus dem Absorptionsspektrum nach Tauc mit einem Wert von $r = 2$ für eine indirekte Bandlücke^[130] und der Extrapolation des linearen Bereichs (rote Linie) zur Bestimmung der Bandlücke.

5 | Simulationen

5.1. Chemisch-kinetische Simulationen

Gaseq

Gaseq^[131] ist ein Programm, mit dem unterschiedliche verbrennungsrelevante Fragestellungen gelöst werden können. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Berechnung der adiabatischen Flammentemperaturen bei einem konstanten Druck. Neben der Temperatur werden auch Informationen über die Zusammensetzung des Gemisches nach der Verbrennung, wie auch weitere Eigenschaften, wie etwa die Wärmekapazität des Gemisches vor und nach der Verbrennung gegeben. Sofern nicht anders angegeben, wurde für die Berechnung die Datenbank nach Goos *et al.*^[132] genutzt.

Cantera

Cantera^[133] ist eine Software zur Lösung verschiedener Fragestellungen bezüglich chemischer Kinetik oder Transportprozesse. So können beispielsweise die Temperatur- und Molenbruchprofile eindimensionaler Flammen simuliert werden. Bei der Berechnung besteht die Möglichkeit, ein vereinfachtes Modell für die Strahlung von Flammen zu berücksichtigen.

5.2. Simulation von Spektren

5.2.1. HITRAN und HITEMP

HITRAN (*high resolution transmission*)^[134] und HITEMP (*high-temperature molecular spectroscopic database*)^[135] sind spektroskopische Datenbanken. Sie enthalten unter anderem Informationen über die Linienposition von Übergängen. In HITRAN sind die Daten von vielen Spezies, beispielsweise von H₂O oder von stickstoff- und schwefelhaltigen Gasen, enthalten. Die HITEMP-Datenbank^[135] umfasst eine geringere Anzahl an Spezies, hierzu zählen ebenfalls H₂O, CO₂, OH, CO^[136] und CH₄^[137]. HITEMP enthält aber auch Daten über Banden und Übergänge bei höheren Temperaturen und ist daher eher geeignet, Informationen über die spektrale Struktur von Spezies während der bei einer Verbrennung vorliegenden Temperaturen zu geben.

HAPI (*HITRAN Application Programming Interface*) ist eine Bibliothek in Python, mit der mit

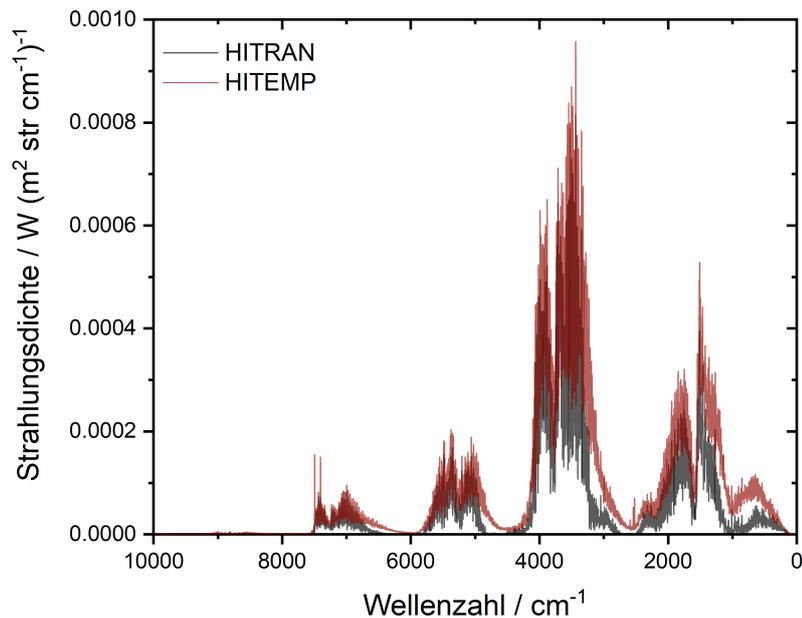


Abbildung 5.1.: Mit der HITRAN-^[134] und HITEMP-Datenbank^[135] in HAPI^[138] berechnete Spektren der Strahlungsdichte von Wasser bei einem Druck von $p = 0.049$ atm, einer Temperatur von $T = 2000$ K und einer Weglänge von 1 m.

spektroskopischen Datenbanken gearbeitet werden kann.^[138,139] Mit HAPI können unter anderem aus den Daten Absorptionskoeffizienten bestimmt, mit unterschiedlichen Funktionen gefaltet und Absorptions- und Transmissionsspektren berechnet werden. Auch die Möglichkeit, eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck zu berücksichtigen, ist durch HAPI gegeben. Die benötigten Dateien können durch das Programm heruntergeladen werden, die HITEMP Daten wurden direkt von HITRANonline bezogen.^[140] Die Berechnung der Spektren erfolgt Linie-für-Linie („Line-by-Line Calculations“). Da die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenzahl sehr groß ist, muss der Strahlungstransfer sehr oft berechnet werden. Dies erfordert eine entsprechend lange Rechenzeit.^[97]

Ein mit den Informationen aus der HITRAN-^[134] und HITEMP-Datenbank^[135] mit HAPI^[138] berechnetes Spektrum der Strahlungsdichte von Wasser ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Als Umgebungsbedingungen wurden eine Temperatur von $T = 2000$ K, ein Druck von $p = 0.049$ atm und eine Länge von 1 m gewählt. Mit der HITEMP-Datenbank ist ein Bereich von $0-30000$ cm^{-1} zugänglich, mit der HITRAN-Datenbank ein Bereich bis 25711 cm^{-1} . Der Hauptanteil der Strahlungsdichte liegt allerdings unter 10000 cm^{-1} . Es sind deutliche Unterschiede in der Intensität und der Form der Banden zu erkennen.

Durch Alberti *et al.* wurden gemessene und mit HITEMP2010 berechnete Transmissionsspektren bei Atmosphärendruck verglichen. Einige Linien seien nicht in den gemessenen Spektren zu sehen, einige zeigen eine falsche Skalierung mit der Temperatur. Sie betonten aber auch, dass die Datenbank hervorragend für die Berechnung der spektralen Eigenschaften der untersuchten Gasmischungen und Temperaturen sei.^[141]

5.2.2. RadCal

Durch das Programm RadCal ist die Möglichkeit gegeben, Strahlungseigenschaften von gasförmigen Molekülen und Ruß bei einer bestimmten Temperatur und bestimmten Druck zu berechnen.^[142–144] Ursprünglich umfasste es Ruß, CO₂, Wasserdampf (H₂O), CO, O₂ sowie CH₄, wurde aber um weitere Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol (C₇H₈), erweitert. Das Programm löst die Gleichung für den Strahlungstransfer unter der Annahme der schmalbandigen Strahlung („*Narrow Band*“) entlang einer eindimensionalen Sichtlinie. Bei der Verwendung des Modells der schmalbandigen Strahlung wird das Spektrum in Teile unterteilt, die einige Wellenzahlen umfassen. Die Strahlungseigenschaften werden gemittelt über den jeweiligen Spektralbereich berechnet.^[97] Die Berechnung ist weniger rechenintensiv als für *Line-by-Line*-Bestimmungen.

Als Input für die Berechnung wird neben dem Wellenzahlbereich auch die Temperatur der Umgebung benötigt. Diese Temperatur entspricht der Temperatur einer Wand, die als schwarzer Strahler betrachtet wird, und wird als T_{Wand} bezeichnet. Des Weiteren werden die Temperatur, die Länge des betrachteten Segments, ein Druck und die Zusammensetzung der Spezies benötigt. Das Programm liefert dann ein Transmissionsspektrum und das Spektrum der Strahlungsdichte. In Abbildung 5.2 sind die berechneten Strahlungsdichten von Wasser, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid gezeigt. Als Randbedingungen wurden eine Länge des Segments von 1 m, eine Temperatur von $T = 2000$ K bei einem Druck von $p = 0.049$ atm und eine Wandtemperatur von $T_{Wand} = 293$ K gewählt. Es erfolgte die Berechnung jeweils für das einzelne Gas. Die Emissionen der Gase liegen mit Ausnahme der Wasseremission bei $6000\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$ und bei 1250 cm^{-1} überlagert vor. Wird das Integral der Strahlungsdichten der drei Gase betrachtet, so ist das von CO₂ größer als das von H₂O, und dieses größer als das von CO (Verhältnis 1:0.8:0.06).

In der Abbildung 5.3 sind die Strahlungsdichten der drei Gase H₂O, CO₂ und CO bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Der Druck betrug immer $p = 0.049$ atm. Das Segment wies eine Länge von 1 m auf, die Temperatur der Wand betrug $T_{Wand} = 293$ K. Alle Spezies zeigen mit steigender Temperatur eine zunehmende Emission.

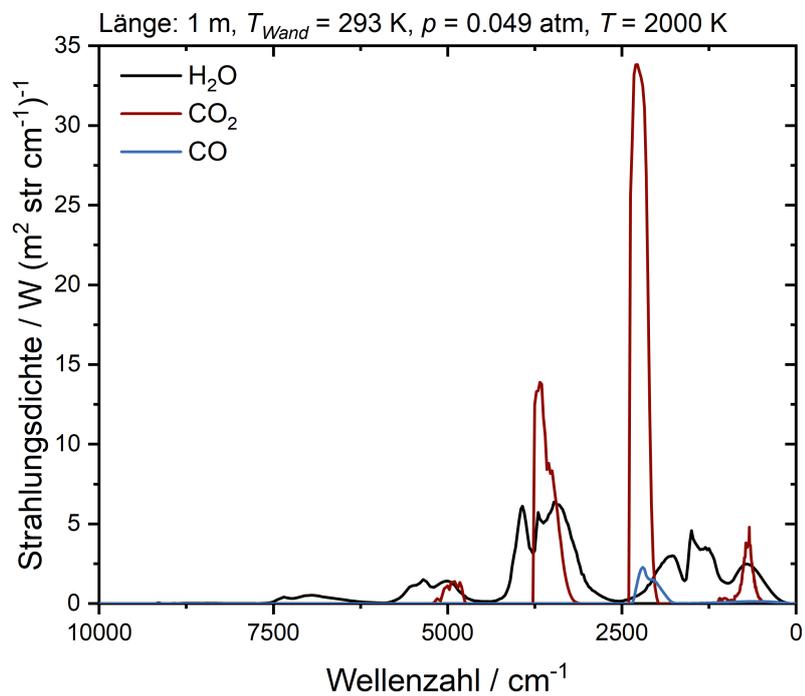


Abbildung 5.2.: Mit RadCal^[144] berechnete Strahlungsdichten von Wasser (H_2O), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) bei einer Temperatur von $T = 2000$ K und einem Druck von $p = 0.049$ atm. Das Segment wies eine Länge von einem Meter auf, die Temperatur der Wand betrug $T_{Wand} = 293$ K.

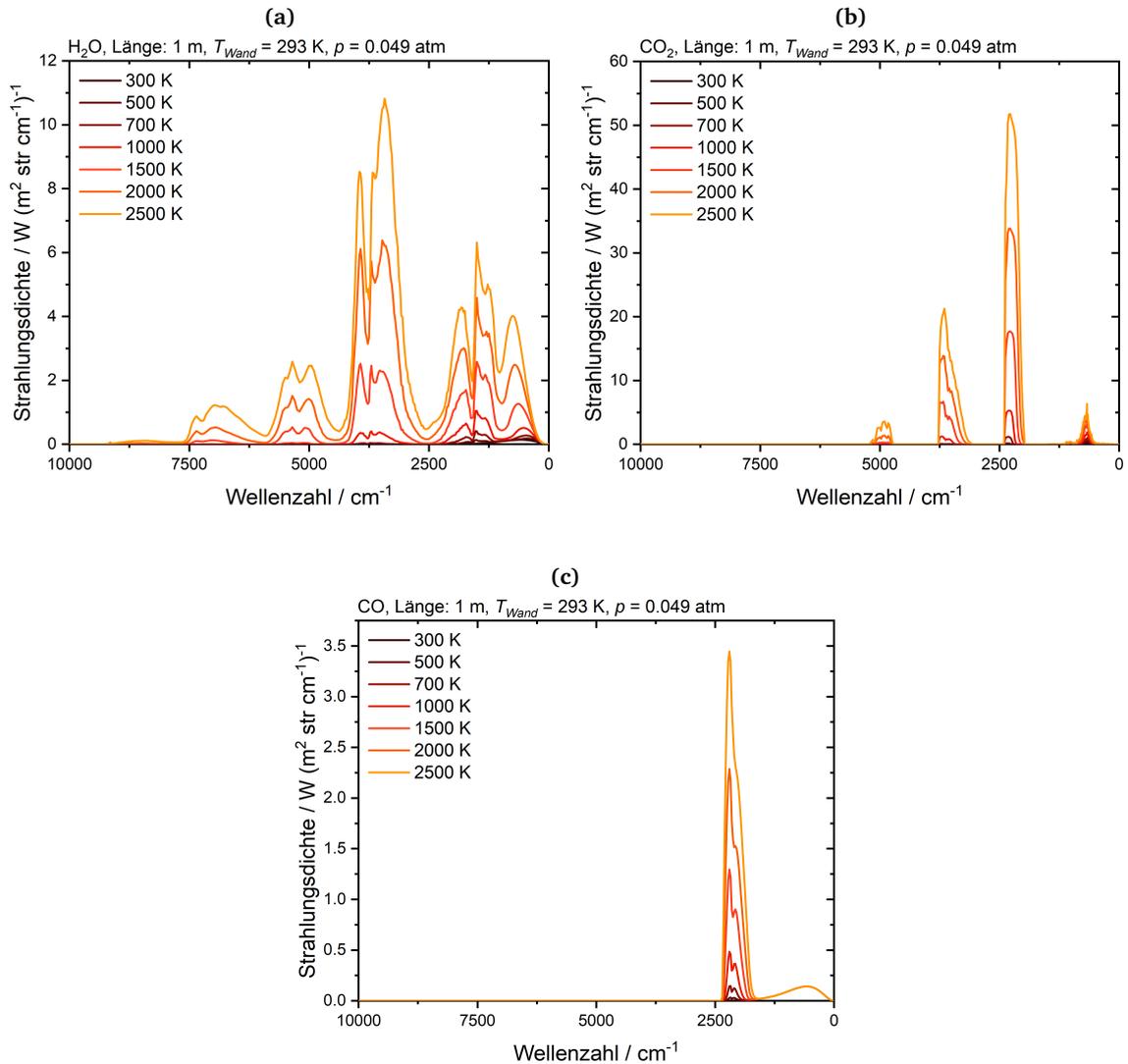


Abbildung 5.3.: Mit RadCal^[144] berechnete Strahlungsdichten von Wasser (H_2O , a), Kohlenstoffdioxid (CO_2 , b) und Kohlenstoffmonoxid (CO , c) bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Druck von $p = 0.049 \text{ atm}$. Das Segment wies eine Länge von 1 m auf, die Temperatur der Wand betrug $T_{\text{Wand}} = 293 \text{ K}$.

6 | Flammentemperaturen

Die Temperaturprofile verschiedener Flammen im Niederdruck wurden mittels OH-PLIF bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden hier vorgestellt und anhand der systematischen Temperaturmessungen an Butan-Flammen der Einfluss der experimentellen Randbedingungen auf die Flammentemperatur diskutiert.

6.1. Übersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Temperaturen von Flammen verschiedener Bedingungen bestimmt. Zu Beginn werden die Ergebnisse der Flammen vorgestellt, bei denen nur ein Brennstoff vorlag. Diese Flammen umfassen neben den Alkanen Ethylen (C_2H_4) und *n*-Butan (C_4H_{10}), auch Brennstoffe mit einer Ethergruppe mit unterschiedlichen Kettenlängen in Form von Dimethylether (DME, C_2H_6O) und Di-*n*-butylether (DBE, $C_8H_{18}O$), sowie einer Ketogruppe, vertreten durch den Brennstoff 2-Pentanon ($C_5H_{10}O$). Die Flammenbedingungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Bei diesen Flammen wurde Sauerstoff als Oxidator und Argon als Verdünnungsgas eingesetzt. Der Druckbereich wurde zwischen 20 und 150 mbar variiert, ebenso wurden unterschiedliche Gesamtflüsse und Stöchiometrien verwendet.

Die Bestimmung des Temperaturprofils erfolgt nach dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Vorgehen. Um das typische Temperaturprofil einer kohlenwasserstoffhaltigen-Sauerstoff-Flamme zu zeigen, wurde eine 2-Pentanon-Sauerstoff-Flamme mit einer Stöchiometrie von $\phi = 1.6$ (Bezeichnung: Pentanon-1.6) ausgewählt, von welcher der Verlauf der Temperatur mit der Höhe über dem Brenner in Abbildung 6.1 gezeigt ist. Das Temperaturprofil ist in schwarz dargestellt. Bei den Fehlerbalken handelt es sich um die Fehler, die sich aus der linearen Anpassung zur Bestimmung des Temperaturprofils ergeben. Bei den so bestimmten Fehlern ist allerdings zu beachten, dass den Daten generell ein Messfehler von $\Delta T = \pm 50 \text{ K}$ zugrunde liegt. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur ausgehend von etwa 1900 K bei 3 mm ansteigt, um etwa 10 mm nahezu konstant um 2330 K liegt und ab 20 mm von 2292 K auf 2211 K bei 26 mm abfällt. Ebenfalls in dieser Abbildung gekennzeichnet ist die adiabatische Flammentemperatur in Form der gepunkteten grauen Linie bei $T_{ad} = 2531 \text{ K}$. Die Flammentemperatur liegt wie erwartet über die gesamte Höhe unterhalb der adiabatischen Temperatur. Über die Temperatur direkt über der Brenneroberfläche zwischen 0 und 2.8 mm kann keine Aussage über OH-PLIF getroffen werden, da die Konzentration an OH-Radikalen an dieser Stelle zu gering ist. Um dies zu verdeutlichen, ist die Intensität des Fluoreszenz-Signals der $P_1(02)$ -Linie auch

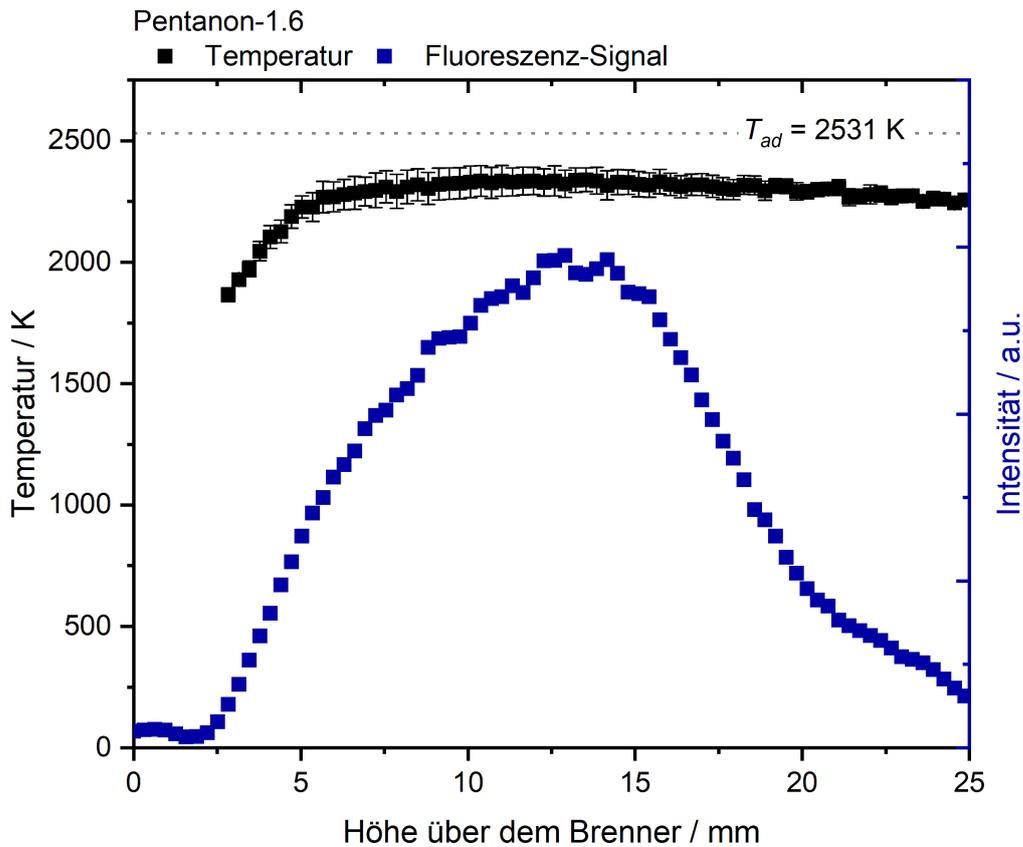


Abbildung 6.1.: Temperaturprofil (schwarz) einer brennstoffreichen Pentanon-Sauerstoff-Flamme (Bezeichnung: Pentanon-1.6) mit der Intensität des Fluoreszenz-Signals der $P_1(O_2)$ -Linie (blau). Die Fehlerbalken des Temperaturprofils entsprechen den Fehlern der linearen Anpassung zur Bestimmung der Flammentemperatur. Die adiabatische Flammentemperatur, gekennzeichnet durch die gepunktete graue Linie, beträgt $T_{ad} = 2531 \text{ K}$.

in Abbildung 6.1 gezeigt. Wird direkt an der Brenneroberfläche die eingestellte Kühlwassertemperatur angenommen, in diesem Fall 333 K, ist der starke Anstieg des Temperaturprofils in diesem Höhenbereich zu erahnen.

Die Form der Temperaturverläufe der anderen untersuchten Flammen ist ähnlich, sie unterscheiden sich im Wesentlichen nur in den Temperaturen im Abgas und der Breite des Bereiches des Temperaturanstieges. Die adiabatische Temperatur T_{ad} , die Flammentemperatur im Abgas T_g und die Flammenposition h^* , also das Maximum des Chemilumineszenzprofils von OH^* , der weiteren untersuchten Einzelbrennstoffe sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Anhand der Ergebnisse der Verbrennung von *n*-Butan bei unterschiedlichen Bedingungen lässt sich der Einfluss der experimentellen Bedingungen auf die Temperatur erkennen. So wurden die Flammen der Butan-2-Serie bei unterschiedlichen Drücken in der Brennerkammer, aber gleichem Gesamtfluss stabilisiert. Es ergibt sich somit eine Änderung der Kaltgasgeschwindigkeit. Die Position der Flamme wird nur geringfügig verändert, die Abweichung der adiabatischen und der gemessenen Temperatur steigt mit zunehmendem Druck. Bei den vier Flammen

Tabelle 6.1.: Die adiabatische Flammentemperatur T_{ad} , die gemessene Temperatur T_g bei einer Höhe über dem Brenner von $h = 20.2$ mm und die Position der Flammenfront h^* für die jeweilige Flamme. Die Position von Butan-2-150mbar, gekennzeichnet durch ^b, wurde nicht über die Anpassungsfunktion, sondern über das Maximum der Intensität bestimmt. Die adiabatischen Temperaturen wurden mit Gaseq^[131] und, sofern nicht anders an der jeweiligen T_{ad} gekennzeichnet, der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet.

Bezeichnung	T_{ad}	T_g	h^*	Bezeichnung	T_{ad}	T_g	h^*
	K	K	mm		K	K	mm
Ethylen (C₂H₄)				n-Butan (C₄H₁₀)			
Ethylen-1.7	2691	2528	4.60	Butan-0.5Ar-4.55-40-1.0	2588	2103	3.53
Dimethylether, DME (C₂H₆O)				Butan-0.5Ar-4.55-20-1.0	2528	2290	5.57
DME-2.0	2444	2264	5.73	Butan-0.5Ar-2.28-40-1.0	2588	1876	4.60
2-Pentanon (C₅H₁₀O)				Butan-2.28-20-1.0	2590	1940	4.75
Pentanon-1.6	2531 ^[3]	2290	4.28	Butan-0.5Ar-2.28-20-1.0	2528	2075	6.64
Di-n-butylether, DBE (C₈H₁₈O)				Butan-2-110mbar	2776	2065	1.54
DBE-0.8	2556 ^[145]	1902	3.34	Butan-2-130mbar	2793	2034	1.51
DBE-1.5	2572 ^[145]	2161	4.41	Butan-2-140mbar	2801	2053	1.48
				Butan-2-150mbar	2809	2007	1.51 ^b
				Butan-3-0.5	2400	1804	3.21
				Butan-3-0.7	2520	1882	2.77
				Butan-3-1.3	2595	2158	3.18
				Butan-3-1.5	2563	2243	3.65
				Butan-4-2.00	2691	1755	2.64
				Butan-4-6.00	2691	2191	2.05
				Butan-4-8.00	2691	2312	2.01
				Butan-5-40mbar	2668	2066	2.36
				Butan-5-60mbar	2709	2159	1.86
				Butan-5-80mbar	2741	2219	1.61
				Butan-6-0	2738	1811	2.36
				Butan-6-10	2722	1835	2.36
				Butan-6-20	2703	1874	2.36
				Butan-6-30	2680	1877	2.39
				Butan-6-40	2650	1923	2.42
				Butan-6-50	2611	1930	2.49

der Serie Butan-3 wurde die Stöchiometrie geändert, alle übrigen Größen wie Druck und Gesamtfluss wurden konstant gehalten. Die relative Abweichung zwischen den Temperaturen ist bei der höchsten Stöchiometrie am geringsten. Allerdings ändert sich der Abstand der Flamme nicht linear mit der Stöchiometrie, da sich auch die laminare Flammgeschwindigkeit mit der Stöchiometrie ändert. Für viele Brennstoffe ist die laminare Flammgeschwindigkeit um etwa stöchiometrische Bedingungen maximal. Bei den Flammen der Serie Butan-4 wurden der Gesamtfluss der Gase und damit die Kaltgasgeschwindigkeit verändert, die Stöchiometrie blieb aber konstant. Obwohl die Flammen mit steigendem Gesamtfluss näher an der Brenneroberfläche lokalisiert sind, ist die Abweichung zwischen der adiabatischen und der gemessenen Temperatur bei der Flamme mit dem geringsten Gesamtfluss am höchsten. Dies deutet auf einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss des Gesamtflusses auf die Flammentemperatur hin. Bei den drei Flammen der Butan-5-Serie wurde der Druck geändert, der Gesamtfluss aber angepasst, um eine konstante Kaltgasgeschwindigkeit zu gewährleisten. Die relative Abweichung der Temperaturen wird mit steigendem Druck geringer, obwohl sich die Flammen näher an der Brenneroberfläche befinden. Eine Änderung der Argonverdünnung erfolgte bei den Flammen Butan-6-0 bis Butan-6-50. Die Argonverdünnung wurde erhöht, der Fluss von Brennstoff und Oxidator blieb allerdings identisch, sodass es zu einer Änderung der Kaltgasgeschwindigkeit kam. Die Abweichung wird mit zunehmender Argonverdünnung geringer, die Position ändert sich nur geringfügig. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es sich zwar in allen Fällen um den gleichen Brennstoff handelt, die resultierende Flammentemperatur sich aber aus einem sehr komplexen Zusammenspiel der experimentellen Bedingungen ergibt.

6.2. Flammentemperaturen von Brennstoffgemischen

Bei den bislang betrachteten Flammen lag jeweils nur ein einzelner Brennstoff vor. Um Auswirkungen und Interaktionen der verschiedenen Brennstoffe zu erkennen, werden Mischungen von Brennstoffen betrachtet. Zur besseren Analyse des Effekts der Mischung auf die Flammentemperaturen wurden auch die Temperaturen der Flammen der einzelnen Brennstoffe betrachtet.

Die betrachteten Mischungen waren aus Brennstoffen mit unterschiedlichen Funktionalitäten zusammengesetzt. Neben den Carbonsäureestern Methylcrotonat (MC, $C_5H_8O_2$) und Methylbutyrat (MB, $C_5H_{10}O_2$), wurden Dimethylether (DME, C_2H_6O) und Ethanol (C_2H_5OH), sowie Wasser (H_2O) verschiedenen Alkanen und Alkenen zugesetzt. Da der Fokus dieser Messungen in der Betrachtung der Wechselwirkung der Brennstoffe miteinander lag, wurden die experimentellen Bedingungen möglichst vergleichbar gehalten. Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Ergebnisse der Temperaturmessungen sind in Tabelle 6.2 aufgelistet, dort sind die adiabatische Flammentemperatur T_{ad} , die experimentell bestimmte Temperatur im Abgas T_g und die Position der Flammenfront h^* aufgeführt.

Als Beispiel für ein untersuchtes Mischungssystem werden die Brennstoffe *n*-Pentan und Etha-

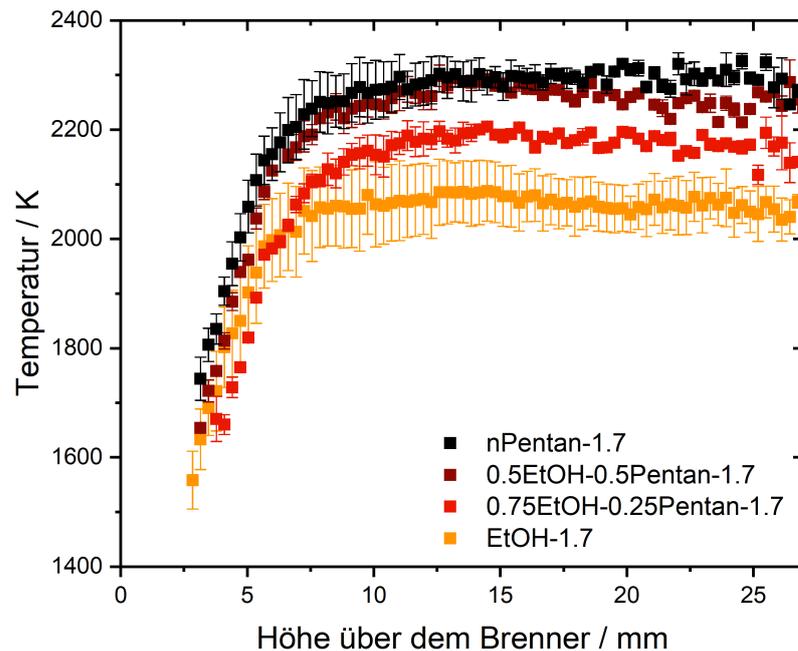


Abbildung 6.2.: Mittels OH-PLIF gemessene Temperaturen der Ethanol-Sauerstoff-Flamme (EtOH-1.7, orange), der *n*-Pentan-Sauerstoff-Flamme (nPentan-1.7, schwarz), sowie ihrer Mischungen (0.75EtOH-0.25Pentan-1.7, rot und 0.5EtOH-0.5Pentan-1.7, dunkelrot) in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. Die Fehlerbalken entsprechen den Fehlern der linearen Anpassung zur Bestimmung der Flammentemperatur.

nol, sowie ihre Mischungen hier näher betrachtet. Die Ethanol-Sauerstoff-Flamme weist die niedrigste adiabatische Flammentemperatur (2390 K) auf, mit zunehmendem *n*-Pentan-Anteil steigt diese. Die reine *n*-Pentan-Sauerstoff-Flamme weist die höchste adiabatische Flammentemperatur (2503 K) auf. In Abbildung 6.2 sind die gemessenen Temperaturprofile der Flammen gezeigt und es kann beobachtet werden, dass die gemessenen Temperaturen die gleiche Tendenz wie die adiabatischen Temperaturen aufweisen. Mit steigendem Anteil an *n*-Pentan nimmt die Flammentemperatur zu.

6.2.1. Wasseraddition

Wie bereits erwähnt, wurden auch solche Flammen untersucht, denen Wasser zugesetzt worden ist. Der Einsatz der Wasseraddition wird aus verschiedenen Gründen in Verbrennungssystemen diskutiert. So erfolgt die Addition schon länger in Motoren oder Gasturbinen als Kontrolltechnik.^[146] Ein Ansatz ist auch die homogene Kompressionszündung (*homogeneous charge compression ignition*, HCCI), welche ein hohes Potential zur Reduktion von NO_x - und Rußemission bietet.^[147] Der Betriebsbereich eines Motors im HCCI-Betrieb kann durch die Addition von Wasser vergrößert werden.^[148] In Modellflammen wird die Addition von Wasser auch wegen der Auswirkungen auf die Rußbildung untersucht.^[149]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Brennstoffe, Ethylen (C_2H_4) und *iso*-Oktan (C_8H_{18}), als

Basis genutzt und diesen unterschiedliche Mengen an Wasser zugesetzt. Für alle Systeme sinkt die adiabatische Flammentemperatur mit zunehmender Wassermenge. Betrachtet werden im Folgenden die *iso*-Oktan-Sauerstoff-Flammen mit einer Stöchiometrie von $\phi = 1.4$, deren Temperaturprofile im oberen Teil der Abbildung 6.3 gezeigt sind. Bei diesen Flammen wurden der Druck, die Stöchiometrie und der Gesamtfluss konstant gehalten. Um dies zu erreichen wurde der Argonfluss um die zugesetzte Wassermenge reduziert. Die reine *iso*-Oktan-Flamme weist in der gesamten Höhe über dem Brenner die höchste Temperatur auf. Mit steigendem Wasseranteil der Flammen verringert sich die Temperatur, dieser Trend ist auch durch die adiabatische Flammentemperatur gegeben. So weist die reine *iso*-Oktan-Flamme bei einer Höhe von $h = 20.2$ mm eine Temperatur von $T = 2214$ K auf, die Flamme mit dem höchsten Wasseranteil eine Temperatur von $T = 2108$ K, sodass durch die Wasseraddition eine Temperaturverringerng von 106 K beobachtet werden kann. Wird die Differenz zwischen den Temperaturprofilen ab einer Höhe von 7.5 mm betrachtet, ist über den gesamten Höhenbereich ein Unterschied von 90–167 K zwischen den Temperaturprofilen der Flamme ohne Wasseraddition und mit Wasseraddition zu beobachten. Der ansteigende Bereich des Temperaturprofils ist mit steigender Wassermenge verbreitert. Diese Beobachtung wird auch grob durch die Lage des OH*-Chemilumineszenzprofils bestätigt. Die Anpassungen an die Chemlumineszenz-Profile nach Gleichung 4.3 sind in dem unteren Teil der Abbildung 6.3 gezeigt. Das Maximum des Profils der Flamme ohne zugesetztes Wasser (*i*-Oktan-1.4) bei 3.53 mm wurde durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Bei den Flammen, denen Wasser zugesetzt worden ist, befindet sich das Maximum weiter von der Brennoberfläche entfernt (vgl. Tabelle 6.2). Es ist zwar keine lineare Verschiebung mit zugegebener Wassermenge vorhanden, die Tendenz ist aber durchaus gegeben.

Im Rahmen einer ausführlichen Studie wurden durch Schmitt *et al.*^[2] nicht nur die Auswirkung der Wasseraddition auf die *iso*-Oktan-Sauerstoff-Flammen betrachtet, sondern auch unterschiedliche Reaktoren, wie beispielsweise ein Einzylinderforschungsmotor, betrachtet. Bei der Analyse der Niederdruckflammen wurden die Ergebnisse der Temperaturmessungen ausführlich diskutiert. Die Verringerung der Flammentemperatur wurde auf die unterschiedlichen Wärmekapazitäten zurückgeführt. Da Wasser, mit einer höheren Wärmekapazität, Anteile des Argons substituiert, welches eine geringere Wärmekapazität hat, steigt die mittlere Wärmekapazität und die Flammentemperatur sinkt. Durch die Verschiebung des ansteigenden Bereichs der Temperaturprofile ist eine Verschiebung der Reaktionszone erkennbar, welche einen verzögernden Effekt der Wasseraddition auf die Verbrennung vermuten lässt. Eine Auswirkung auf die maximalen Molenbrüche in den Flammen waren kleiner als der experimentelle Fehler.^[2] Bei den beiden weiteren Brennstoff-Wasser-Systemen, Ethylen- und *iso*-Oktan-Flammen mit anderen Bedingungen, wurden ebenfalls der Druck und die Stöchiometrie konstant gehalten und ein konstanter Gesamtfluss durch die teilweise Substitution von Argon durch Wasser gewährleistet. Die Ergebnisse dieser Messung sind in der Tabelle 6.2 zusammengefasst dargestellt. Auch für diese Systeme kann die Tendenz beobachtet werden, dass die Flammentem-

peratur mit steigendem Wasseranteil sinkt. Ein verzögernder Effekt der Wasseraddition auf die Verbrennung kann anhand des OH^* -Chemilumineszenzprofils bei den *iso*-Oktan-Wasser-Flammen beobachtet werden, bei den Ethylen-Flammen kann diese Tendenz nicht bestätigt werden. Hier ergab sich aus dem OH^* -Chemilumineszenzprofil unabhängig von der zugegebenen Menge an Wasser die gleiche Flammenposition.

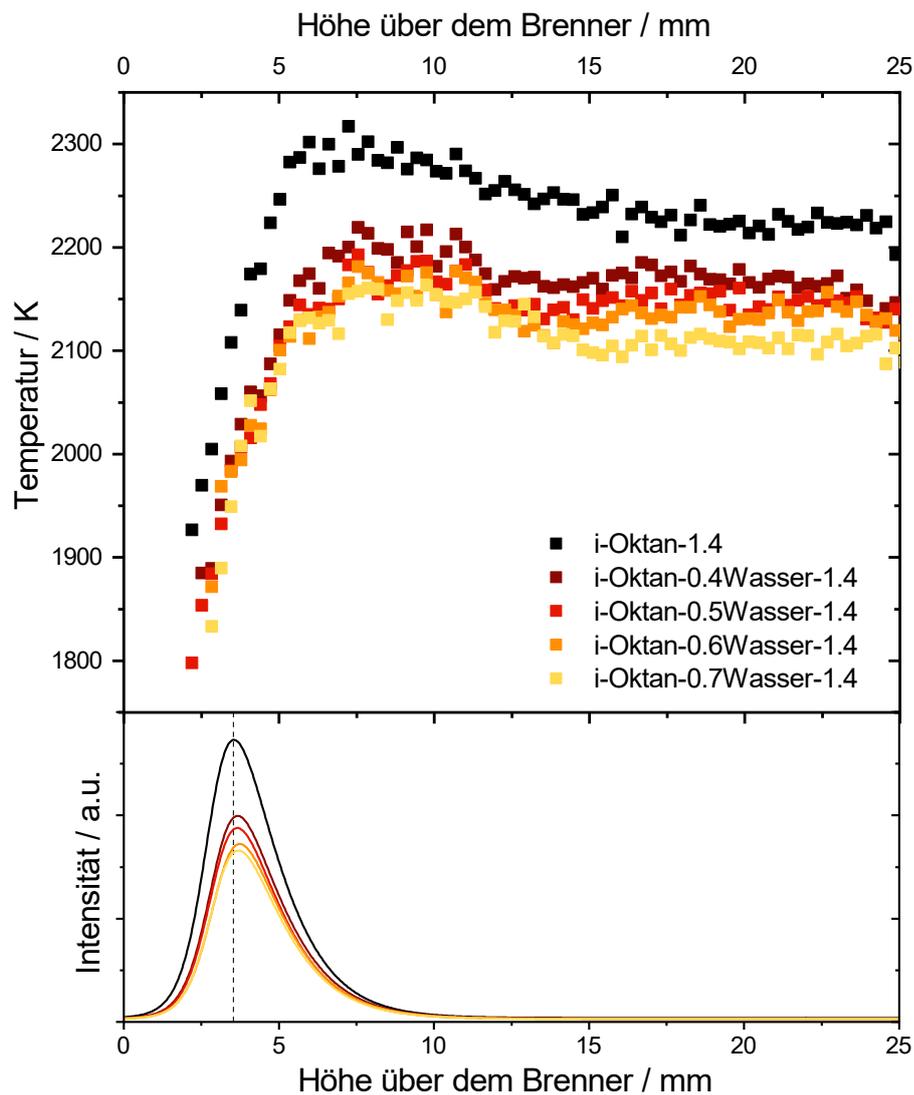


Abbildung 6.3.: Im oberen Teil sind die mittels OH-PLIF gemessenen Temperaturen der *iso*-Oktan-Sauerstoff-Flammen, denen unterschiedliche Mengen an Wasser zugesetzt worden sind (i-Oktan-1.4 – i-Oktan-0.7Wasser-1.4), gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in dieser Abbildung auf Fehlerbalken verzichtet, es ist allerdings ein Fehler von $\Delta T = \pm 50$ K anzunehmen. In dem unteren Teil der Abbildung sind die zugehörigen Anpassungen der OH^* -Chemilumineszenzprofile gezeigt. Das Maximum des Profils der i-Oktan-1.4-Flamme ($h^* = 3.53$ mm) ist durch die schwarze gestrichelte Linie gekennzeichnet.

6. Flammentemperaturen

Tabelle 6.2.: Die adiabatische Flammentemperatur T_{ad} , die gemessene Temperatur T_g bei einer Höhe über dem Brenner von $h = 20.2$ mm und die Position der Flammenfront h^* für die jeweilige Flamme.

Bezeichnung	T_{ad}	T_g	h^*
	K	K	mm
Ethylen (C₂H₄) + Wasser (H₂O)			
Ethylen-1.6	2609	2275	4.41
Ethylen-30Wasser-1.6	2475	2186	4.60
Ethylen-20Wasser-1.6	2514	2194	4.60
Ethylen-10Wasser-1.6	2558	2232	4.60
Ethylen (C₂H₄) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)			
MC-1.6	2608	2297	3.21
MC-0.5Ar-1.6	2531	2212	4.31
MB-1.6	2565	2387	3.24
MB-0.5Ar-1.6	2487	2223	4.63
0.5MC-0.5Ethylen-1.6	2570	2257	4.38
0.5MB-0.5Ethylen-1.6	2520	2235	4.34
iso-Buten (C₄H₈) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)			
iButen-1.6	2672	2506	3.27
0.5iButen-0.5MC-1.6	2640	2475	3.37
0.5MB-0.5iButen-1.6	2642	2373	3.24
1-Buten (C₄H₈) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)			
1-Buten-1.6	2679	2555	3.46
0.5MC-0.5-1Buten-1.6	2643	2535	3.31
0.5-1Buten-0.5MB-1.6	2618	2470	3.27
n-Pentan (C₅H₁₂) + Ethanol (C₂H₅OH) / Dimethylether, DME (C₂H₆O)			
nPentan-1.7	2503	2310	5.29
0.5EtOH-0.5Pentan-1.7	2470	2260	5.86
0.75EtOH-0.25Pentan-1.7	2438	2194	6.26
EtOH-1.7	2390	2045	5.16
0.5Pentan-0.5DME-1.7	2487	2273	5.63
0.25Pentan-0.75.DME-1.7	2473	2177	5.60

6.2. Flammentemperaturen von Brennstoffgemischen

Tabelle 6.2.: Die adiabatische Flammentemperatur T_{ad} , die gemessene Temperatur T_g bei einer Höhe über dem Brenner von $h = 20.2$ mm und die Position der Flammenfront h^* für die jeweilige Flamme.

Bezeichnung	T_{ad}	T_g	h^*
	K	K	mm
DME-1.7	2449	2080	5.26
iso-Oktan (C₈H₁₈) + Wasser (H₂O)			
i-Oktan-1.7	2525	2346	5.19
i-Oktan-Wasser-1.7	2502	2340	5.19
i-Oktan-15.18%Wasser-1.7	2466	2303	5.35
i-Oktan-18.98%Wasser-1.7	2454	2285	5.16
i-Oktan-22.77%Wasser-1.7	2441	2230	5.57
i-Oktan-26.57%Wasser-1.70	2427	2159	5.98
i-Oktan-1.4	2601	2214	3.53
i-Oktan-0.7Wasser-1.4	2524	2108	3.65
i-Oktan-0.6Wasser-1.4	2534	2131	3.71
i-Oktan-0.5Wasser-1.4	2544	2134	3.62
i-Oktan-0.4Wasser-1.4	2554	2166	3.65

7 | **Flammenemissionen**

Die Emissionen unterschiedlicher laminarer vorgemischter Flammen im Niederdruck sind untersucht worden. Hierzu wurden Detektoren verwendet, die auf Basis einer Fotodiode und eines Fotowiderstands konstruiert wurden. Erstmals wurden dabei in der Arbeitsgruppe auch die Flammenemission in ein FTIR-Spektrometer eingekoppelt und analysiert. Durch die so erhaltenen spektral aufgelösten Informationen kann die Emission einzelner Spezies in der Flamme untersucht werden. Auch wird eine Methode zur Ermittlung der Temperaturen aus den gemessenen FTIR-Spektren gezeigt und mit den Ergebnissen anderer Temperaturmessungen verglichen.

7.1. Konstruierte Detektoren

Die konstruierten Detektoren basieren auf einer Fotodiode und einem Fotowiderstand, die auf Licht unterschiedlicher Spektralbereiche sensitiv reagieren. Die Fotodiode reagiert auf Licht zwischen 500 nm und 1.65 μm , der Fotowiderstand auf Licht zwischen 1 μm und 4.7 μm . Weitere Details zu den Spezifikationen und den Schaltplänen sind in Abschnitt 3.3 zu finden.

Als Beispiel für die Verläufe des Signals der emittierten Strahlung mit der Höhe über dem Brenner werden zunächst unterschiedliche Methan-Sauerstoff-Flammen bei einem Druck von 50 mbar betrachtet. Das Signal der Diode in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner einer brennstoffarmen Methan-Flamme (Methan-3-0.8) sowie zwei brennstoffreichen Methan-Flammen (Methan-3-1.2 und -1.4) ist in Abbildung 7.1a gezeigt. Der ansteigende Bereich des Diodensignals ist für diese Flammen sehr ähnlich, ein Plateau im Signalverlauf wird zunächst bei Methan-3-0.8 erhalten (9 mm), der maximale Wert im Verlauf des Signals von Methan-3-1.4 wird zuletzt erhalten (11 mm). In dem Fall von Methan-3-0.8 fällt das Diodensignal nach Erreichen des Plateaus erst ab etwa 30 mm ab, während bei den beiden brennstoffreichen Flammen schon um 20 mm ein Abklingen der Intensität zu erkennen ist.

In dem durch die Fotodiode zugänglichen Bereich von 500 nm bis 1.65 μm können verschiedene Spezies Strahlung emittieren. Das Diodensignal setzt sich deshalb aus den Beiträgen unterschiedlicher Spezies zusammen. Zur Verdeutlichung der Emissionen im sichtbaren Spektralbereich sind in Abbildung 7.1b Fotos der untersuchten Methan-Sauerstoff-Flammen gezeigt. Oben (I) ist die Flamme mit der geringsten Stöchiometrie zu sehen, nach unten wird diese größer. Mit der Stöchiometrie nimmt die Leuchtstärke der Flammen und auch die Grünfärbung deutlich zu. Der anhand der Fotos beobachtete Trend der Zunahme der Leuchtstärke mit

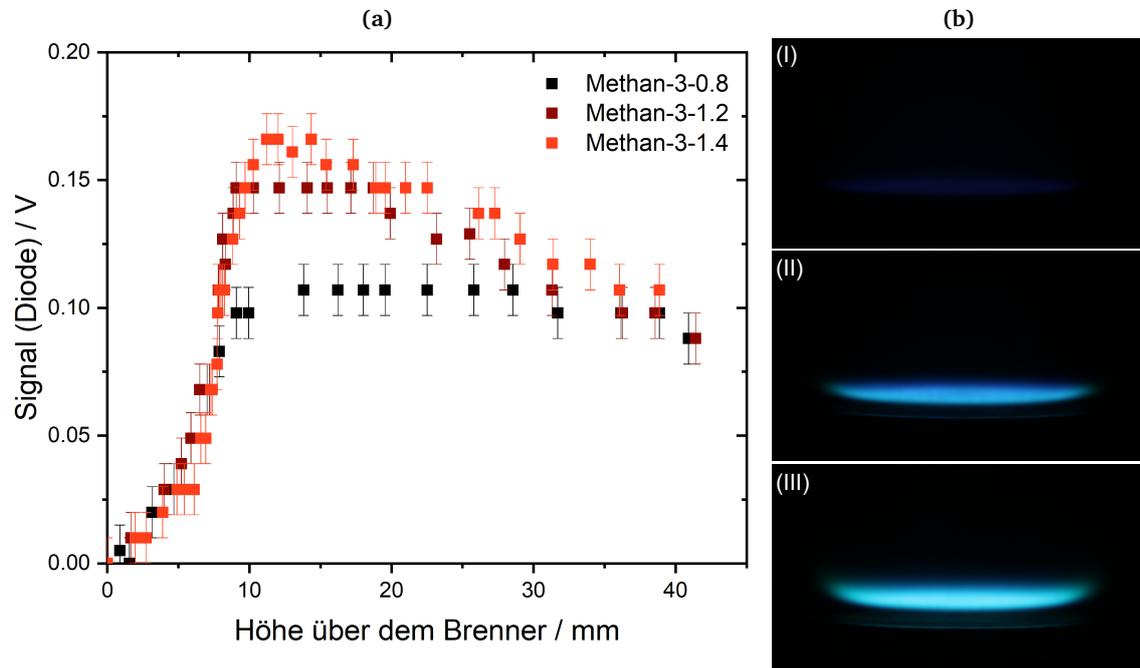


Abbildung 7.1.: (a) Verlauf des Diodensignals in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner für verschiedene Methan-Sauerstoff-Flammen mit einer Stöchiometrie von $\phi = 0.8, 1.2$ und 1.4 (Methan-3-0.8, -1.2, -1.4). (b) Fotos der untersuchten Flammen (I) Methan-3-0.8, (II) Methan-3-1.2 und (III) Methan-3-1.4. Es wurden identische Aufnahmeeinstellungen verwendet: Blendenzahl F/18, 1 Sekunde Belichtungszeit, ISO-100.

der Stöchiometrie kann auch anhand von Chemilumineszenzspektren bestätigt werden.^[150] Oberhalb von etwa 450 nm kann die verstärkte Emission des C_2^* -Radikals beobachtet werden, welche auch anhand der deutlichen grünlichen Flammenfärbung zu erkennen ist und mit der Stöchiometrie zunimmt. Außerhalb des für das Auge sichtbaren Spektralbereichs kann die Emission von Wasser ab 1000 nm detektiert werden. Möglich wäre auch ein Signalbeitrag durch auftretende Schwarzkörperstrahlung, diese ist bei den hier betrachteten Bedingungen als sehr gering einzuschätzen. Es lässt sich schlussfolgern, dass das Diodensignal sich zum einen aus der sichtbaren Emission durch chemilumineszente Spezies und zum anderen aus während der Verbrennung gebildetem Wasser zusammensetzt. Da besonders die brennstoffarme Methan-Flamme (Methan-3-0.8) eine geringe Emission im für das Auge sichtbaren Spektralbereich aufweist, ist dort ein Beitrag zur Emission durch im infraroten Spektralbereich emittierende Spezies denkbar. Eine genaue Zuordnung ist aber nicht möglich. Mit der Diode ist daher zumindest eine Methode gegeben, Informationen über die Veränderung der Emission mit der Höhe über dem Brenner zu erhalten.

Bei der Untersuchung von Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen unter Verwendung der Fotodiode ist das Diodensignal insgesamt weniger intensiv, daher ist Verlauf des Signals hier nicht gezeigt. Laminare vorgemischte Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen weisen keine Emissionen im sichtba-

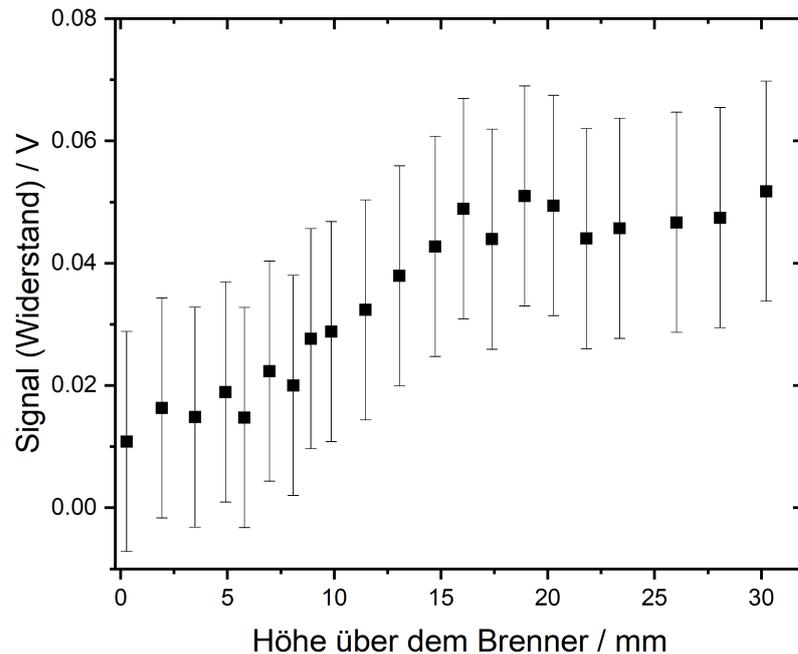


Abbildung 7.2.: Verlauf des Signals des Fotowiderstands in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner für eine brennstoffreiche Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.2). Die Fehlerbalken entsprechen dem Anpassungsfehler bei der Auswertung der Messdaten.

ren Spektralbereich auf und auch die Bildung von Rußpartikeln, durch welche die Emission eines Schwarzkörperspektrums beobachtet werden könnte, ist durch das Fehlen von Kohlenstoffatomen auszuschließen. In den Wasserstoff-Flammen ist die gesamte Emission daher von dem gebildeten Wasser abhängig. Auch sind unterschiedliche Flammentemperaturen zu berücksichtigen, sodass insgesamt eine geringere Intensität als bei den auch im sichtbaren Bereich emittierenden Methan-Sauerstoff-Flammen mit vergleichsweise höheren Flammentemperaturen gegeben ist.

Die Emission der Methan-3-1.2-Flamme wurde auch unter Verwendung des Fotowiderstands untersucht. Der Verlauf des Signals des Widerstands in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Die eingezeichneten Fehler entsprechen dem Fehler der Anpassung der Amplitude bei der Auswertung der Messdaten (vgl. Unterabschnitt 4.2.3). Insgesamt ist die Signalintensität sehr gering, aber trotz der im Verhältnis zum Signal hohen Fehlerbalken kann der ansteigende Verlauf des Signals erkannt werden. Ab einer Höhe von 16 mm scheint der ausgegebene Wert des Widerstands in etwa konstant zu sein.

Der Fotowiderstand reagiert sensitiv auf Licht zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $4,7\ \mu\text{m}$, der Bereich liegt damit ausschließlich im infraroten Spektralbereich. Als potentielle emittierende Spezies im Abgas der Flamme sind vorwiegend Wasser, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid in Betracht zu ziehen. Des Weiteren könnte der Anteil eines Schwarzkörperspektrums in dem Signal des Widerstands vorhanden sein, der Beitrag ist aber wie bereits erwähnt als gering einzuschätzen. Der Intensitätsverlauf des Signals muss aufgrund der unterschiedlichen im jewei-

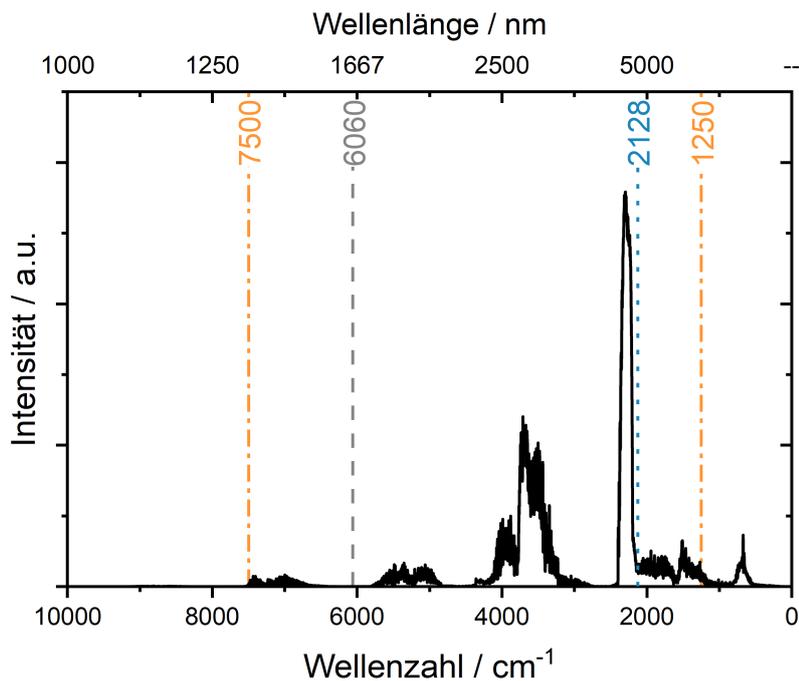


Abbildung 7.3.: Ein mit HITRAN^[134] in HAPI^[138] berechnetes Spektrum der Strahldichte einer Gas Mischung bestehend aus Wasser ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.33$), Kohlenstoffdioxid ($x_{\text{CO}_2} = 0.33$) und Kohlenstoffmonoxid ($x_{\text{CO}} = 0.34$) mit einer Temperatur von $T = 2000$ K und einem Druck von $p = 0.049$ atm. Die Weglänge betrug 1 m, die Linien wurden mit einem Gaussprofil und einer Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} gefaltet. Eingezeichnet sind die Grenzen der verwendeten Detektoren in diesem Ausschnitt des Spektrums. Die verwendete Fotodiode reagiert bis 6060 cm^{-1} (grau) empfindlich, der Fotowiderstand bis 2128 cm^{-1} (blau) und der zugängliche Bereich bei Messungen mit dem FTIR-Spektrometer ist durch die verwendete Optik auf den Bereich zwischen 1250 und 7500 cm^{-1} (orange) begrenzt.

ligen Spektralbereich emittierenden Spezies nicht notwendigerweise mit dem der Fotodiode übereinstimmen. Die Spezies, die im adressierbaren Bereich der Diode emittieren, werden an unterschiedlichen Stellen über dem Brenner gebildet und im Zuge der Reaktion auch wieder abgebaut und emittieren, wie zum Beispiel C_2^* , in einem durch den Fotowiderstand nicht detektierbaren Bereich.

Mithilfe der Fotodiode und des Fotowiderstands können erste Anhaltspunkte über die Emission im sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich erhalten werden. Von besonderem Interesse ist allerdings die spektrale Struktur der Emission, da sich so Aussagen über den Beitrag einzelner Spezies treffen lassen. Daher wurde versucht mithilfe der Diode auch wellenlängen aufgelöste Signale aufzunehmen. Zur spektralen Aufspaltung wurde das Licht auf den Spalt eines Monochromators abgebildet und ein Gitter mit $300 \text{ Strichen} \cdot \text{mm}^{-1}$ und einer Blazewellenlänge von $1.2 \mu\text{m}$ zur Aufspaltung des Lichts verwendet. Es konnten allerdings keine Aussagen über die spektrale Struktur der Emission getroffen werden, da das ohnehin schon schwache Signal nach der spektralen Aufspaltung zu gering war.

Insgesamt können durch den zugänglichen Bereich der Fotodiode und des Fotowiderstands nur Informationen über einen kleinen Teil des Emissionsspektrums einer Flamme erhalten werden.

Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 7.3 ein mit HITRAN^[134] in HAPI^[138] berechnetes Spektrum einer Gasmischung aus Wasser ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.33$), Kohlenstoffdioxid ($x_{\text{CO}_2} = 0.33$) und Kohlenstoffmonoxid ($x_{\text{CO}} = 0.34$) gezeigt. Als Temperatur des Gemisches wurde $T = 2000 \text{ K}$ gewählt, der Druck betrug $p = 0.049 \text{ atm}$. Der Bereich, der durch die verwendete Fotodiode, den Fotowiderstand und das FTIR-Spektrometer zugänglich ist, ist in der Abbildung gekennzeichnet. Dabei beginnt der Bereich, auf den die Fotodiode sensitiv reagiert, schon oberhalb der 10000 cm^{-1} , im infraroten Spektralbereich kann mit bis zu 6060 cm^{-1} nur ein geringer Teil der Emission der Gase nachgewiesen werden. Durch den Fotowiderstand ist der zugängliche Bereich mit bis zu 2128 cm^{-1} vergrößert, ermöglicht allerdings wie die Fotodiode keine Aufnahme von wellenlängenaufgelösten Spektren. Der Hauptteil der Flammenemission kann mittels FTIR-Spektroskopie untersucht werden und liefert auch Informationen über die spektrale Struktur. Der Bereich ist dabei durch die verwendete CaF_2 -Optik zu niedrigeren Wellenzahlen auf 1250 cm^{-1} begrenzt, zu höheren Wellenzahlen liegt die Grenze bei 7500 cm^{-1} . Um detaillierte Informationen über die Flammenemissionen in einem großen Bereich zu erhalten, wurde daher die Emission in ein FTIR-Spektrometer eingekoppelt.

7.2. FTIR-Spektren

7.2.1. Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen

Mittels FTIR-Spektroskopie wurde die Emission der verschiedenen Brennstoffe und Flammen bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht. In Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen ist die Anzahl der potentiell gebildeten Spezies und der erwarteten Emission durch Wasser deutlich geringer als in kohlenwasserstoffhaltigen Flammen. In dem unteren Teil der Abbildung 7.4 ist das gemessene Emissionsspektrum einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme (H_2 -1-0.8) bei einem Druck von 50 mbar gezeigt, welches bei einer Höhe über dem Brenner von 37 mm aufgenommen worden ist. Im oberen Teil der Abbildung ist ein berechnetes Spektrum der Strahldichte von Wasser gezeigt, das bei einer Temperatur von $T = 1800 \text{ K}$, einem Druck von $p = 0.049 \text{ atm}$ und einer Länge von $l = 6.5 \text{ cm}$ mit HITEMP^[135] in HAPI^[138] berechnet worden ist. Die Faltung der Linien erfolgte mit einer Gaussfunktion mit einer Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} .

In dem berechneten Spektrum von Wasser ist die Emission bei unterschiedlichen Wellenzahlen erkennbar. So sind unterschiedlich intensive Banden zwischen $6300\text{--}7500 \text{ cm}^{-1}$, $4600\text{--}5900 \text{ cm}^{-1}$ und ab 4300 cm^{-1} bis zum Ende des Detektionsbereichs des Spektrometers zu erkennen. Das gemessene Emissionsspektrum zeigt im Vergleich eine andere Intensitätsverteilung der auftretenden Banden. Die berechnete Emission um $6300\text{--}7500 \text{ cm}^{-1}$ kann nicht beobachtet werden, die Emission zwischen $5000\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$ hebt sich nur geringfügig vom Rauschen ab, ist aber zu erkennen. Die Emissionsbande ab 4400 cm^{-1} klingt im Vergleich zur Berechnung bereits bei höheren Wellenzahlen, etwa 3000 cm^{-1} , wieder ab, während ab 2400 cm^{-1} in beiden Spektren eine zunehmende Emission zu beobachten ist.

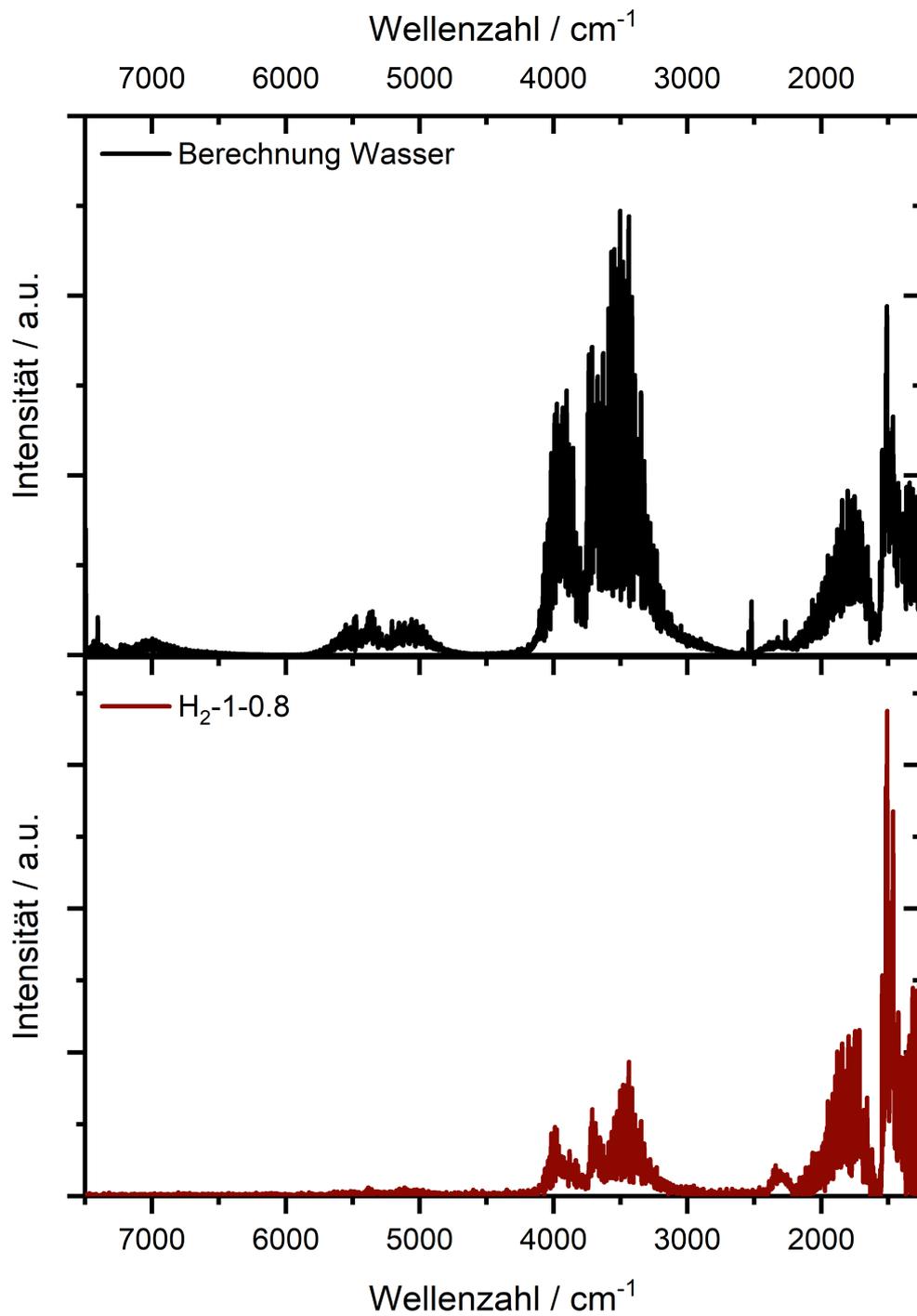


Abbildung 7.4.: *Oben:* Mit HITEMP^[135] in HAPI^[138] berechnetes Spektrum der Strahldichte von Wasser bei einer Temperatur von $T = 1800$ K, einer Länge von $l = 6.5$ cm und einem Druck von $p = 0.049$ atm. Die Linien wurden mit einer Gaussfunktion und einer Halbwertsbreite von 3 cm⁻¹ gefaltet. *Unten:* Gemessenes Emissionsspektrum einer brennstoffarmen Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme (H₂-1-0.8) bei einem Druck von $p = 50$ mbar. Das Spektrum wurde bei einer Höhe über Brenner von HAB = 37 mm aufgenommen.

7.2.2. Methan-Sauerstoff-Flammen

Bei der Verbrennung von Methan mit Sauerstoff ist im Vergleich zu den Wasserstoff-Flammen die Bildung von mehreren im infraroten Spektralbereich emittierenden Spezies denkbar. Zwei gemessene Spektren einer brennstoffreichen Methan-Flamme (Methan-3-1.6) bei unterschiedlichen Höhen sind in Abbildung 7.5 gezeigt. Oben in der Darstellung ist ein Spektrum zu finden, das bei 7 mm über dem Brenner aufgenommen worden ist, also eher zu Beginn der ablaufenden Reaktionen. Im unteren Teil der Abbildung ist ein bei 37 mm aufgenommenes Spektrum gezeigt. Um auch intensitätsschwache Emissionen erkennen zu können, ist in grau das mit einem Faktor von 50 skalierte Spektrum gezeigt. Zwischen dem Spektrum nah an der Brenneroberfläche und im Abgas sind einige Veränderungen zu erkennen. So tritt die Emission um 3000 cm^{-1} mit zunehmenden Reaktionsfortschritt nicht mehr auf, während sich ebenfalls die Intensitätsverhältnisse zwischen den Banden verändern. Auch im Vergleich zu dem Emissionsspektrum der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme in Abbildung 7.4 sind Unterschiede zu erkennen, beispielsweise die intensive Emission um 2300 cm^{-1} .

In Abbildung 7.5 sind auch berechnete Spektren von jeweils Methan (CH_4), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) gezeigt, deren Emission zumindest anteilig in den gemessenen Spektren erwartet wird. Die Spektren der Gase wurden jeweils für eine Temperatur von $T = 2200\text{ K}$, bei einem Druck von $p = 0.049\text{ atm}$ und einer Länge von $l = 6.5\text{ cm}$ berechnet, die Linien anschließend mit einer Gaussfunktion und einer Linienbreite von 3 cm^{-1} gefaltet. Für das Brenngas Methan ergibt sich eine deutliche Emission um 2990 cm^{-1} , sowie weitere bei 1300 und 4250 cm^{-1} . Für CO liefert die Berechnung Emissionen um 2200 sowie 4200 cm^{-1} . Die Banden überlagern sich zumindest teilweise mit denen von CO_2 , die bei 2300 und 3650 cm^{-1} verortet sind, sowie den Wasseremissionen, die bereits vorgestellt worden sind. Des Weiteren sind Emissionen in den berechneten Spektren zu beobachten, die eine vergleichsweise geringe Intensität aufweisen und deshalb nicht in Abbildung 7.5 zu erkennen sind. So tritt durch CO_2 bedingte Emission um $4400\text{--}5200\text{ cm}^{-1}$, jene durch CO um 5700 bis 6500 cm^{-1} und jene durch CH_4 um 6000 cm^{-1} auf.

In dem aufgenommenen Spektrum bei einer Höhe von 7 mm ist der Peak der Methan-Emission bei 3008 cm^{-1} zu erkennen, in dem Spektrum im Abgas (37 mm) ist dieser nicht mehr zu sehen. Da im Zuge des Reaktionsfortschritts die Umsetzung von Methan erfolgt, ist auch eine Veränderung der Intensität zu erwarten. In beiden experimentell erhaltenen Spektren können die Emissionen von Wasser, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid beobachtet werden, allerdings können nicht alle von der Berechnung vorhergesagten Linienpositionen in den gemessenen Spektren erkannt werden. So kann die Wasseremission um 7000 cm^{-1} nicht deutlich in dem gemessenen Spektrum im Abgas beobachtet werden, in dem grau dargestellten skalierten Spektrum kann eine Emission erahnt werden. Die Emission zwischen 4600 und 6000 cm^{-1} kann in den gemessenen Spektren mit einer vergleichsweise geringen Intensität detektiert werden. Zwischen 4400 und 5200 cm^{-1} wird durch die Berechnung eine geringe Emission durch CO_2 vorhergesagt, ein Beitrag zu der gemessenen Emission kann aufgrund der

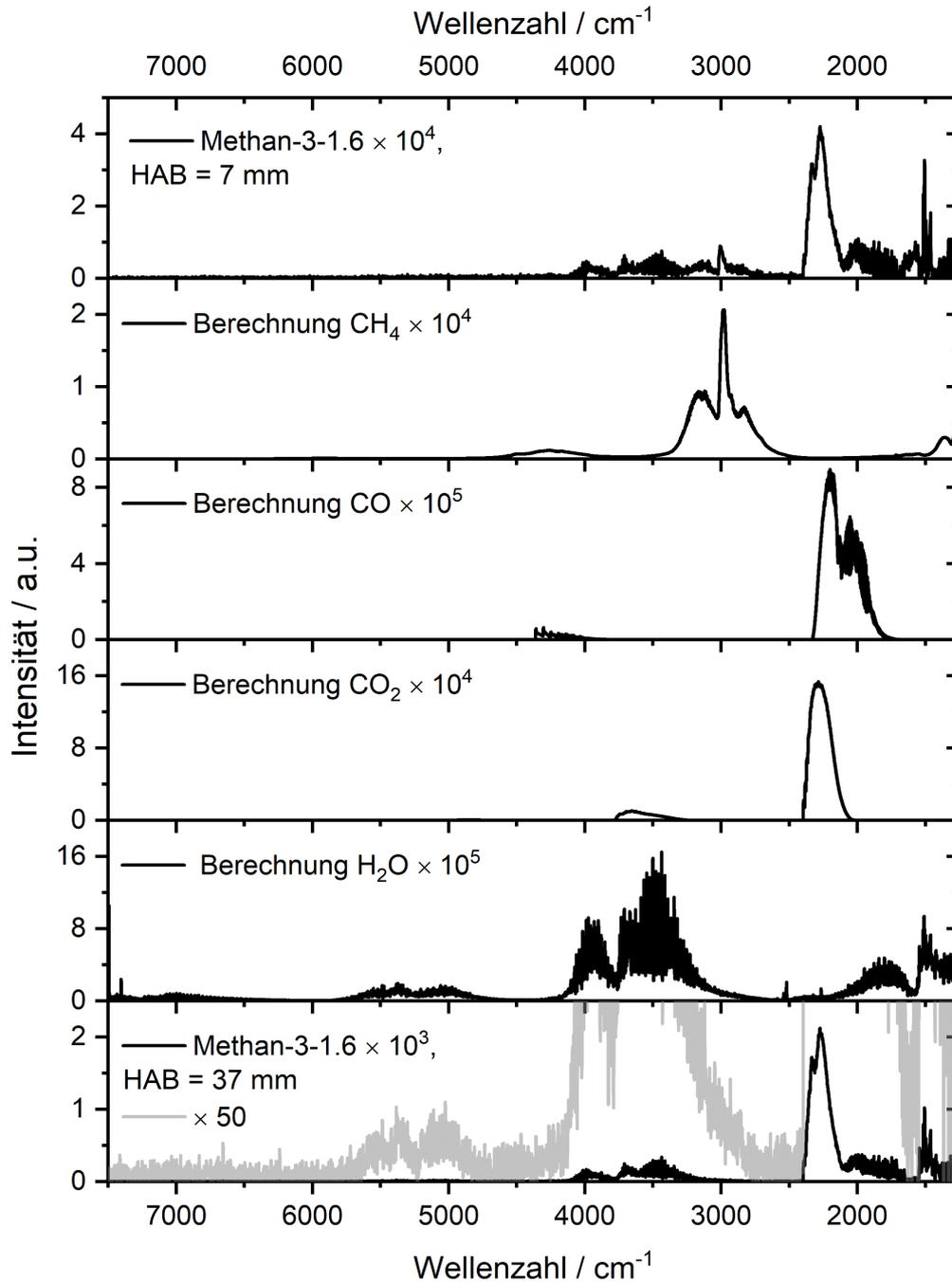


Abbildung 7.5.: Emissionsspektren einer brennstoffreichen Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.6) aufgenommen bei einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 7\text{ mm}$ (oben) und bei einer Höhe von $HAB = 37\text{ mm}$ (unten). Zur Verdeutlichung intensitätsschwacher Banden ist das Spektrum der Flamme bei 37 mm mit einem Faktor von 50 skaliert in grau zu sehen. Ebenfalls gezeigt sind im entsprechenden Spektralbereich die mit HITEMP^[135] in HAPI^[138] berechneten Spektren der Spezies CH_4 , CO , CO_2 und H_2O . Für die Berechnung wurde in allen Fällen eine Temperatur von $T = 2200\text{ K}$, ein Druck von $p = 0.049\text{ atm}$ und eine Weglänge von $l = 6.5\text{ cm}$ gewählt. Die Linien wurden mit einer Gaussfunktion und einer Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} gefaltet.

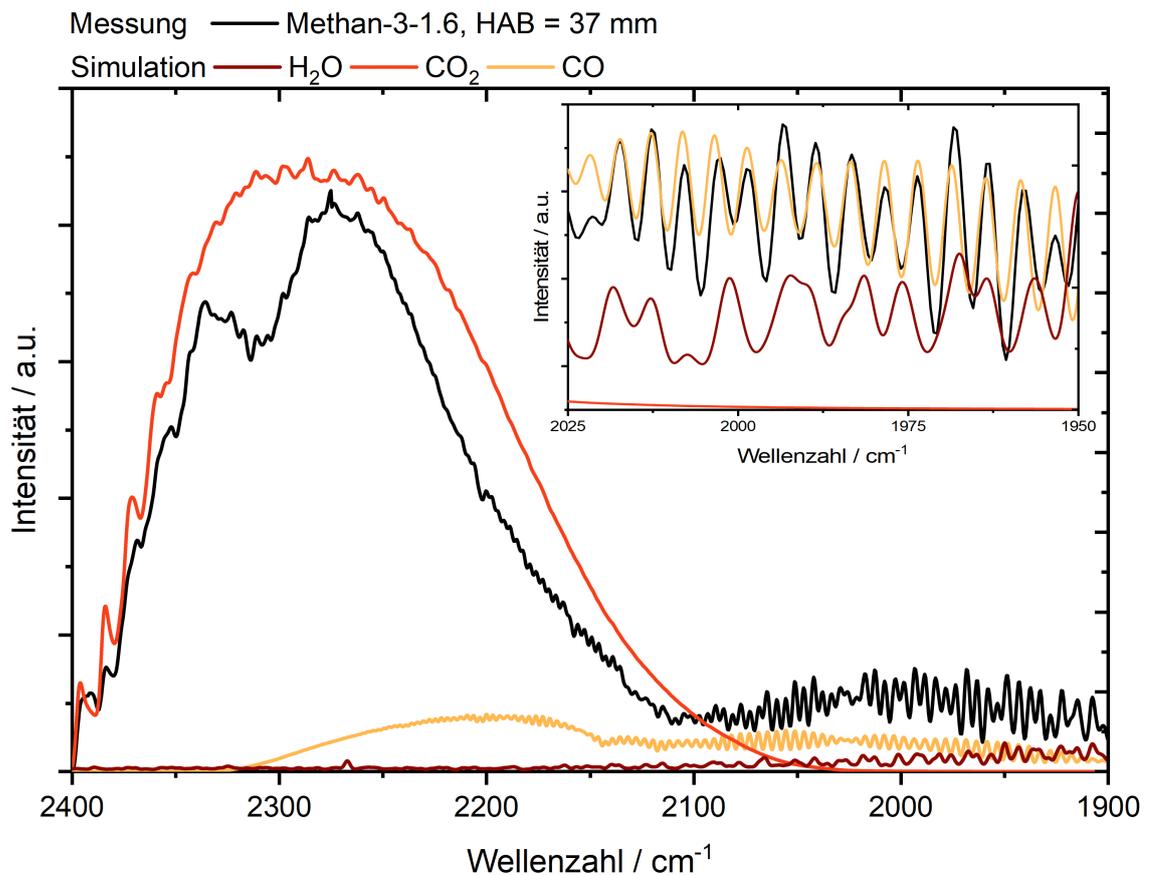


Abbildung 7.6.: Mittels FTIR-Spektroskopie gemessenes Emissionsspektrum einer brennstoffreichen Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.6) bei 50 mbar und einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 37$ mm (schwarze Linie). Zusätzlich gezeigt sind die mit HITEMP^[135] in HAPI^[138] berechneten Spektren von H_2O , CO_2 und CO bei einer Temperatur von $T = 2200$ K, einem Druck von $p = 0.049$ atm und einer Weglänge von $l = 6.5$ cm. Die Linien wurden mit einer Gaussfunktion und einer Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} gefaltet. Zur leichteren Vergleichbarkeit wurden die berechneten Spektren unterschiedlich skaliert. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Bereiches $1950\text{--}2025\text{ cm}^{-1}$. Die Achsen des Insets wurden unterschiedlich skaliert, um einen Vergleich des Messsignals und des berechneten CO -Spektrums zu erleichtern.

breitbandigen Struktur nicht eindeutig identifiziert werden. Die gemessenen Linienpositionen stimmen mit denen des berechneten Wasserspektrums überein. Die Emissionen zwischen 2800 und 4200 cm^{-1} sind nach der Linienposition der Berechnung vorwiegend auf H_2O zurückzuführen. Der berechnete Beitrag von CO kann im gemessenen Spektrum nicht erkannt werden. Ein Beitrag von CO_2 zwischen 3200 und 3790 cm^{-1} ist durch die breitbandige Emission nicht auszuschließen. Wird für die CO_2 -Emission das gleiche Bandenverhältnis zwischen jener bei 2300 cm^{-1} und der bei 3500 cm^{-1} angenommen, ist ein geringer Beitrag zu erwarten. Der intensivste Peak im Emissionsspektrum bei 2300 cm^{-1} kann im Vergleich mit der Berechnung auf Beiträge von CO und CO_2 zurückgeführt werden. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7.6 die bereits gezeigten berechneten Verläufe der Spektren von H_2O , CO und CO_2 mit dem gemessenen Emissionsspektrum der Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.6)

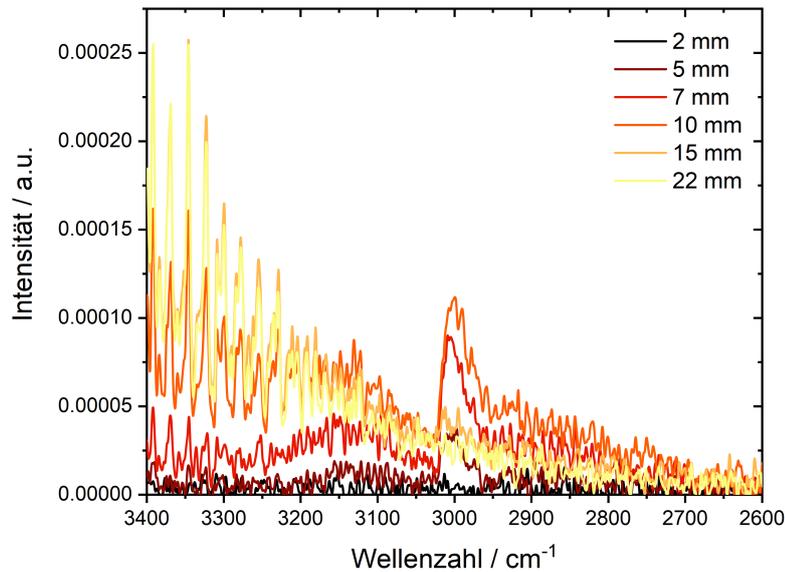


Abbildung 7.7.: Gemessene Emissionsspektren einer brennstoffreichen Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.6) im Bereich von 2600 bis 3400 cm^{-1} bei verschiedenen Höhen über dem Brenner.

im Abgas (HAB = 37 mm) vergrößert in einer Abbildung gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die berechneten Spektren mit unterschiedlichen Skalierungsfaktoren multipliziert. Von 2330 bis 2400 cm^{-1} wird der gemessene Peak durch CO_2 bedingt, der Vergleich der Vibrationsfeinstruktur zwischen der Berechnung und der Messung zeigt einen ähnlichen Verlauf. Im Bereich von 1925 bis 2204 cm^{-1} kann in den gemessenen Daten die CO-typische Feinstruktur erkannt werden. Eine vergrößerte Darstellung dieser Feinstruktur ist in dem Inset in Abbildung 7.6 gezeigt, die Skalierung der Achse wurde geändert, um einen Vergleich zu erleichtern. Hier ist die Übereinstimmung der Linienposition und des Verlaufs zwischen dem gemessenen Spektrum und dem berechneten CO-Spektrum zu erkennen. Ab 1925 cm^{-1} entspricht die Linienposition und -form der gemessenen Spektren zunehmend der berechneten von Wasser. Bis zum Ende des zugänglichen Spektralbereiches bei 1250 cm^{-1} ist die Emission durch Wasser bedingt.

Anhand der gezeigten Spektren, von denen eins nah an der Brenneroberfläche und das andere weiter im Abgas aufgenommen worden ist, ist zu sehen, dass sich das Spektrum mit der fortlaufenden Reaktion verändert. Deutlich wird dies zum Beispiel an der Emission von Methan. Um die Änderung der Emission von Methan bei unterschiedlichen Höhen zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7.7 aufgenommene Emissionsspektren bei verschiedenen Positionen in einem Bereich von 2600 bis 3400 cm^{-1} zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Emission zunächst mit steigender Höhe zunimmt, ein Maximum bei 10 mm erreicht und dann wieder abklingt. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner nimmt auch die Wasseremission um 3200 bis 3400 cm^{-1} erkennbar zu. Die Emission durch Methan nimmt aufgrund der steigenden Temperatur zunächst zu, nimmt bei weiteren Höhen über dem Brenner aber wieder ab, da es im

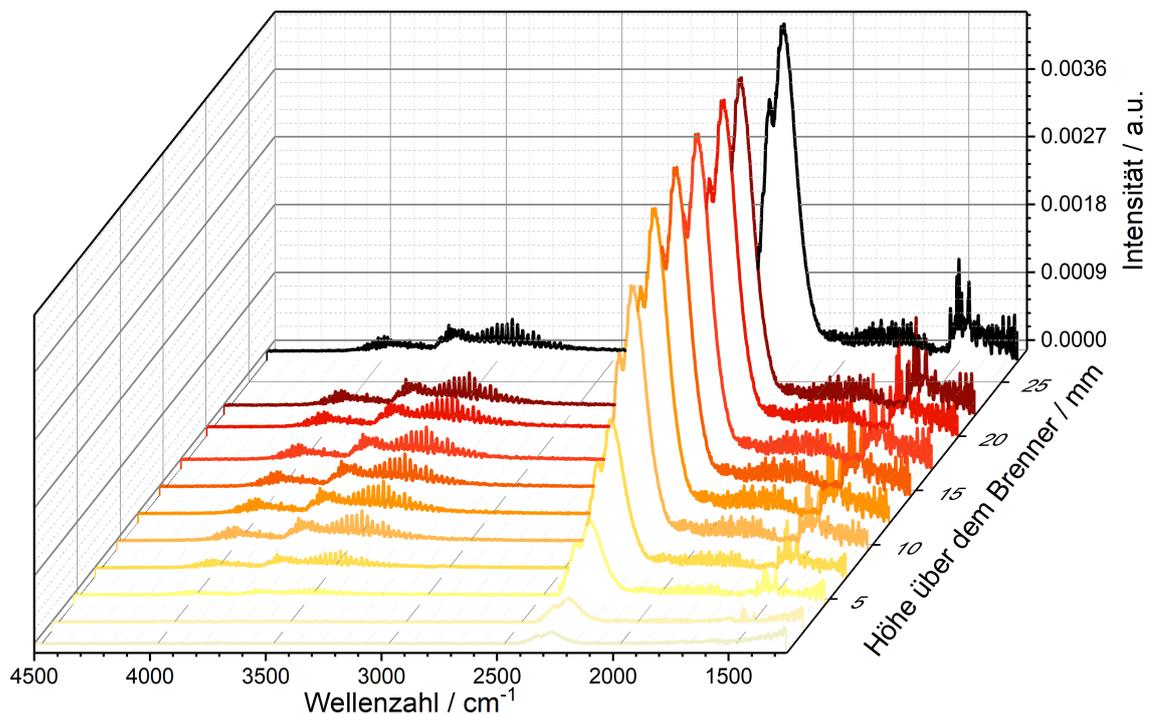


Abbildung 7.8.: Gemessene Emissionsspektren in einem Bereich von 1250 bis 4500 cm^{-1} einer stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.0) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner.

Zuge des Reaktionsfortschritts zu einem Abbau von Methan kommt.

Zur Verdeutlichung der starken Änderung des Spektrums im Verlauf der Reaktion sind in Abbildung 7.8 bei unterschiedlichen Höhen über dem Brenner aufgenommene Spektren einer stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.0) gezeigt. Direkt über der Brenneroberfläche ist die Emission am geringsten. Um 2300 cm^{-1} kann eine Bande mit geringer Intensität erkannt werden, welche der Emission von CO und CO_2 zugeordnet werden kann. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner nimmt die Intensität dieses Signals zu. Auch die Emission durch Wasser, zu erkennen durch die Banden bei 4200 und 2800 cm^{-1} oder ab 1920 cm^{-1} , nimmt mit dem Reaktionsfortschritt zu. Die stärkste Veränderung der Spektren tritt zwischen der Brenneroberfläche und den ersten 10 mm auf. Dieser Bereich ist auch durch eine große Veränderung der Spezieszusammensetzung und der Temperatur gekennzeichnet, was anhand der Zunahme der Bandenintensität zu erkennen ist.

7.2.3. Absorption des Flammenabgases

Bei dem Vergleich der berechneten und gemessenen Spektren fallen deutliche Unterschiede in den Verhältnissen der Banden auf. So ist zwischen dem gemessenen Emissionsspektrum einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme, wie es in Abbildung 7.4 gezeigt ist, ein deutlicher Unterschied zwischen den Banden bei 3500 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} zu erkennen. Ein möglicher Grund ist mit den vorliegenden Bedingungen während der Durchführung des Experimentes gegeben.

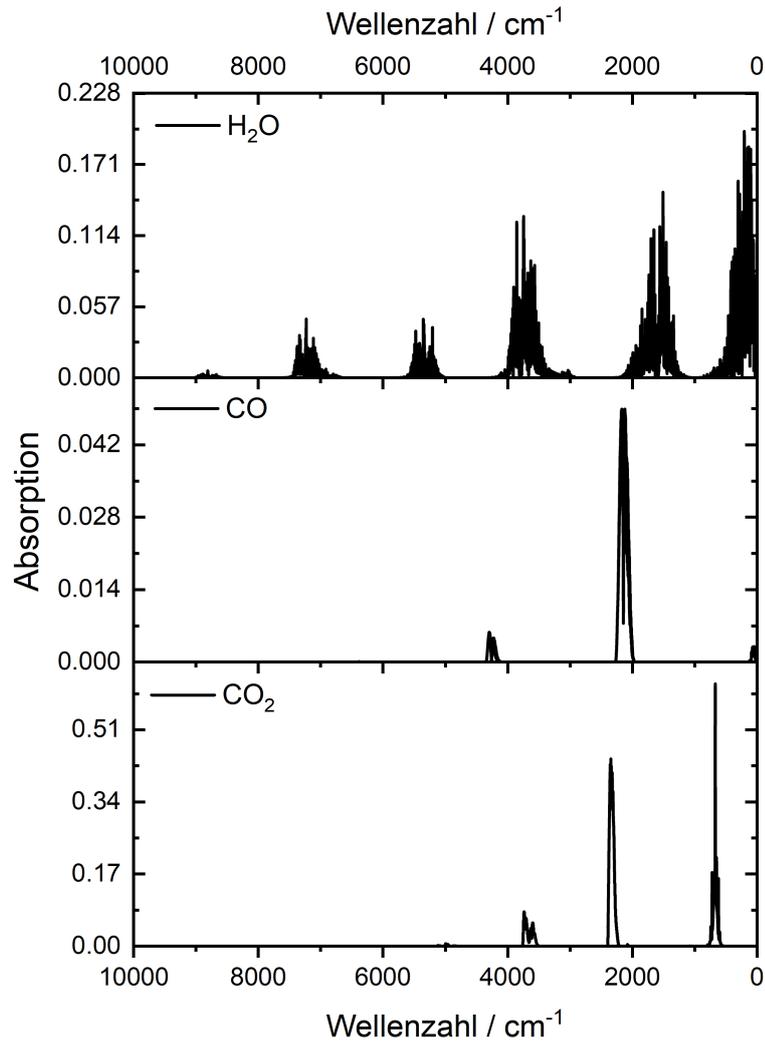


Abbildung 7.9.: Mit HITEMP^[135] und HAPI^[138] berechnete Absorptionsspektren von H₂O, CO und CO₂. Die Temperatur betrug $T = 400$ K, der Druck $p = 0.049$ atm und die Länge $l = 9.5$ cm. Die Linien wurden mit einer Gaussfunktion und einer Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} gefaltet.

In dem experimentellen Aufbau wurde der Strahlengang außerhalb der Brennerkammer gespült, der Strahlengang ausgehend von der Flamme bis zum Fenster aber nicht. In diesem Bereich mit einer Länge von 9.5 cm ist auch ein Gasgemisch vorhanden, das die emittierte Strahlung der Flamme wieder absorbieren und damit das Spektrum beeinflussen kann. Die exakte Zusammensetzung ist nicht bekannt, sie hängt aber von den gebildeten Verbrennungsprodukten ab. Neben dem Verdünnungsgas Argon wird das Gasgemisch aus den absorbierenden Spezies CO, CO₂ und H₂O bestehen. Auch der Verlauf der Temperatur zwischen der Flamme und dem Brennerfenster ist nicht bekannt. Diese Temperatur wird aber deutlich geringer als die Flammentemperatur sein und wird für den gesamten Bereich gemittelt als 400 K angenommen. Für den in der Brennerkammer vorliegenden Druck von $p = 0.049$ atm, der Weglänge von $l = 9.5$ cm und einer abgeschätzten Gastemperatur von $T = 400$ K sind unter der Verwen-

ding von HITEMP^[135] zur Einschätzung der Absorption Spektren berechnet worden. Diese Absorptionsspektren sind in Abbildung 7.9 für H₂O, CO und CO₂ gezeigt. Mit abnehmender Wellenzahl wird für Wasser eine steigende Absorption berechnet, die höchste Absorption von Wasser beträgt etwa 0.2 bei einer Wellenzahl von etwa 200 cm⁻¹ und liegt damit nicht mehr im zugänglichen Spektralbereich der Messungen. Die Absorption von CO₂ ist bei 668 cm⁻¹ mit einer Absorption von etwa 0.6 deutlich größer als die Wasserabsorption, dieser Bereich ist mit den durchgeführten Messungen aber nicht zugänglich. Um 2340 cm⁻¹ kann aber auch eine große Absorption (etwa 0.44) beobachtet werden. Die Hauptabsorption von CO erfolgt um 2310 cm⁻¹, ist mit einem Wert von 0.05 aber deutlich geringer.

Für eine Einschätzung der Zusammensetzung werden die mit Gaseq^[131] berechneten Molenbrüche im Abgas genutzt. Der Molenbruch entspricht zwar nicht der Konzentration des Gases in der Atmosphäre, wird aber für eine grobe Abschätzung herangezogen. Für die brennstoffreiche Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.6) betragen die Molenbrüche $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.29$, $x_{\text{CO}_2} = 0.05$ und $x_{\text{CO}} = 0.20$. Es wird daher angenommen, dass das Gasgemisch um die Flammen zu einem großen Anteil aus Wasser und Kohlenstoffmonoxid besteht. Die Absorption durch das Gas wird aufgrund der geringen Absorption von CO hauptsächlich von Wasser bestimmt. Durch den geringen Molenbruch von Wasser ist von einer maximalen Absorption kleiner als 0.1 auszugehen. Bei den Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen hingegen wird eine stärkere Bildung von Wasser erwartet. Der berechnete Abgasmolenbruch von Wasser einer brennstoffarmen Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme (H₂-1-0.8) beträgt $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.41$. Hier ist durch die erhöhte Wassermenge eine verstärkte Absorption der emittierten Strahlung durch Wasser zu erwarten und es könnte so zu den beobachteten Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Spektren kommen.

7.2.4. Einfluss der experimentellen Bedingungen

Bei einer Änderung der experimentellen Bedingungen tritt eine Änderung der Spektren auf. Dies geschieht abhängig von dem Brennstoff, aber auch von der betrachteten Höhe über dem Brenner, je nachdem welche Position über dem Brenner und damit Reaktionsfortschritt betrachtet wird. Anhand der Methan-Sauerstoff-Flammen bei unterschiedlichen Höhen über dem Brenner konnte dies bereits gezeigt werden. Im Rahmen der untersuchten Serien der jeweiligen Brennstoffe wurde in der Regel nur ein Parameter verändert, sodass ein Effekt dieses Parameters auf die Spektren beobachtet werden kann. Allerdings ändert sich bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen auch die resultierende Flammentemperatur, welche sich wiederum auf die Spektren auswirkt. Der Einfluss des Drucks und der Stöchiometrie auf die gemessenen Spektren wird im Folgenden betrachtet.

Änderung des Drucks

Bei den Serien Methan-1, Propen-2, Butan-2 und auch Wasserstoff-2 wurde der Druck verändert, die übrigen Parameter wurden konstant gehalten. Auch wurden in allen Fällen stöchiometrische Flammenbedingungen untersucht. Als Beispiel wird an dieser Stelle die Butan-2-Serie gewählt, da diese mit 30 bis 150 mbar den größten Druckbereich umfasst. In Abbildung 7.10a ist der Verlauf der integrierten Intensität über den gesamten Bereich von 1250 bis 7500 cm^{-1} in Abhängigkeit von dem eingestellten Druck zu sehen. Diese steigt zunächst näherungsweise linear mit dem Druck an, flacht aber mit höheren Drücken weiter ab.

Besonders auffällig ist die Veränderung der Bande zwischen 2150 und 2400 cm^{-1} . Die gemessenen Spektren einiger Flammen sind in Abbildung 7.10b gezeigt. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität des Peaks um 2250 cm^{-1} zu. Bei niedrigen Drücken, zum Beispiel bei 30 mbar, ist bei 2310 cm^{-1} ein Minimum zu erkennen, ein zweites Maximum befindet sich um 2325 cm^{-1} . Dieses zweite Maximum ist bei steigendem Druck nicht zu erkennen. Auch ändert sich die Intensität des Bereiches zwischen 2300 und 2380 cm^{-1} abhängig von dem Druck. Sie steigt auf ein Maximum bei 90 mbar und nimmt mit weiter zunehmendem Druck wieder ab. Die Bande um 2250 cm^{-1} hingegen zeigt mit steigendem Druck eine erhöhte Intensität.

Um eine Einschätzung der Auswirkung des Drucks auf die Emission treffen zu können, sind mit HITEMP^[135] Spektren von CO_2 in diesem Bereich berechnet worden. Es wurde eine Temperatur von $T = 2000 \text{ K}$ und eine Länge von $l = 6.5 \text{ cm}$ bei dem jeweiligen Druck verwendet. Um die Absorption des Gases in der Brennerkammer zu berücksichtigen, wurden auch die Absorptionsspektren von CO_2 berechnet. Für diese wurde eine Temperatur von $T = 400 \text{ K}$, eine Länge von $l = 9.5 \text{ cm}$ und der entsprechende Druck verwendet. Die nach Verrechnung der Emission und der Absorption resultierenden Spektren sind in Abbildung 7.10c gezeigt. Die Peaks bei 2383 und 2395 cm^{-1} zeigen in den gemessenen und berechneten Spektren ein identisches Verhalten. Die Intensität in dem Bereich von 2150 bis 2300 cm^{-1} steigt wie in den berechneten Spektren mit dem Druck an, das Maximum der Bande verschiebt sich allerdings mit zunehmendem Druck zu niedrigen Wellenzahlen. Auch ist in den berechneten Spektren die Schulter um 2350 cm^{-1} weniger deutlich ausgeprägt. Für den Bereich zwischen 2300 und 2380 cm^{-1} kann der Trend aus den gemessenen Spektren bestätigt werden. Die Intensität nimmt zunächst mit dem Druck zu, erreicht einen maximalen Wert, hier bei 50 mbar, und fällt dann mit steigendem Druck weiter ab. Die Form der berechneten und der gemessenen Spektren stimmt nicht vollständig überein. Dies liegt zum einem daran, dass das genaue Verhältnis von CO_2 in der Flamme und in dem Gas in der Kammer ebenso wie die Temperatur nicht genau bekannt ist. Zum anderen ändert sich bei unterschiedlichen Drücken auch die Flammentemperatur und damit die beobachtbare Emission. Allerdings liefern die berechneten Spektren Hinweise darauf, dass die Ausbildung der Schulter auf die Absorption von CO_2 zurückzuführen ist. Ab einer Wellenzahl von 2280 cm^{-1} wäre auch die Absorption beziehungsweise ab 2330 cm^{-1} die Emission von CO zu berücksichtigen. Diese beeinflusst den hier diskutierten Bereich auch aufgrund der geringeren Emissionsstärke nicht dominant.

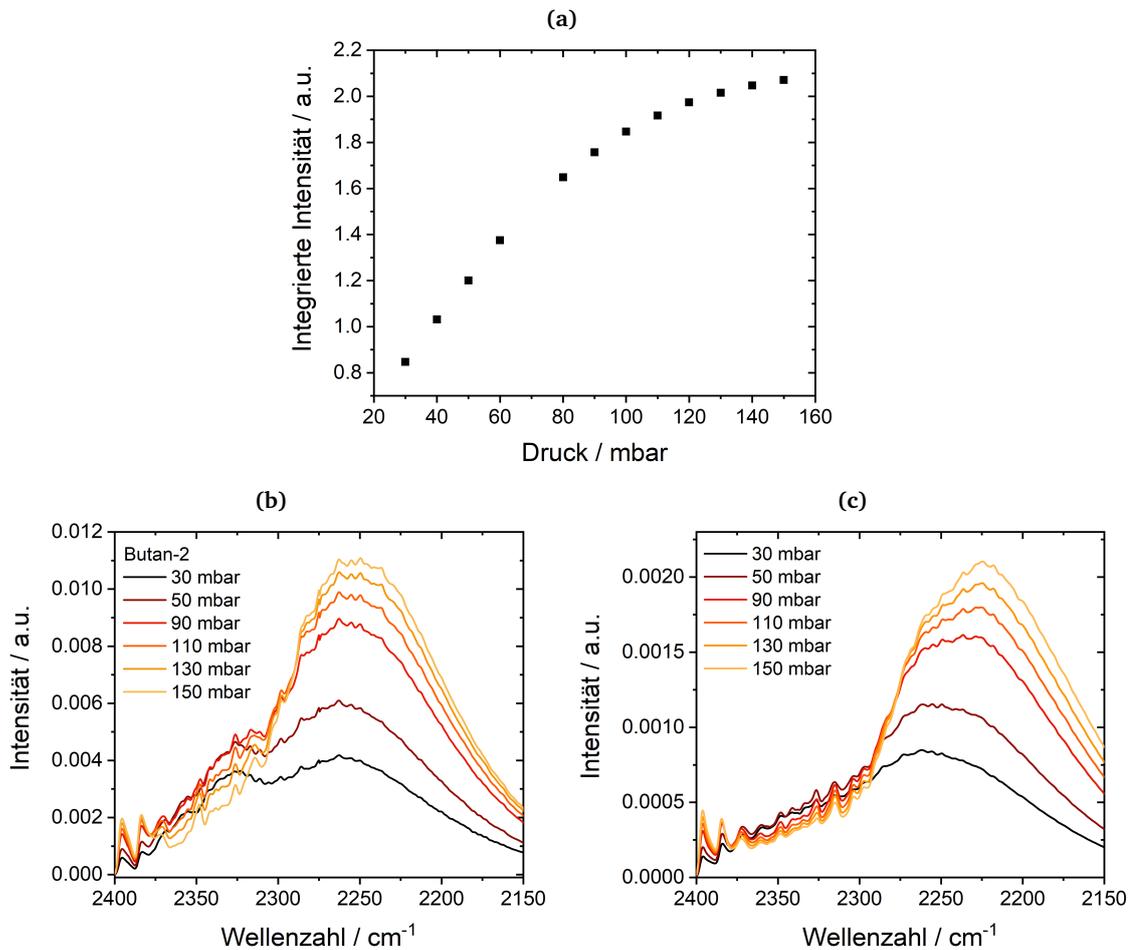


Abbildung 7.10.: (a) Integrierte Intensität über den gesamten Bereich von 1250 bis 7500 cm⁻¹ in Abhängigkeit von dem Druck für die Spektren der Butan-2-Serie. (b) Gemessene Spektren einiger Flammen der Butan-2-Serie (Bezeichnungen: Butan-2-30mbar, -50mbar, -90mbar, -110mbar, -130mbar, -150mbar). Alle Spektren wurden bei einer Höhe über dem Brenner von HAB = 37 mm aufgenommen. (c) Berechnete resultierende Spektren von CO₂ für den Bereich zwischen 2150 und 2400 cm⁻¹. Mit HITEMP^[135] wurde das Emissionsspektrum von CO₂ bei $T = 2000$ K und einer Länge von $l = 6.5$ cm und das Absorptionsspektrum bei $T = 400$ K und einer Länge von $l = 9.5$ cm bei dem jeweiligen Druck berechnet. Diese Spektren wurden miteinander verrechnet, um einen Einfluss der Absorption des Gases in der Brennerkammer auf die Spektrenform abschätzen zu können.

Änderung der Stöchiometrie

Im Rahmen einiger Serien, beispielsweise Methan-3, Propen-1 oder Butan-1, wurde die Stöchiometrie verändert. Der Druck und damit die Kaltgasgeschwindigkeit wurden konstant gehalten. Durch eine Veränderung der Stöchiometrie kommt es zu einer Änderung der gesamten Emission. Zur Verdeutlichung dieser Veränderung wurden die Spektren einiger Methan-Sauerstoff-Flammen in dem Bereich von 1250 bis 7500 cm⁻¹ integriert. Die integrierte Intensität in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner ist in Abbildung 7.11a gezeigt. Dort sind

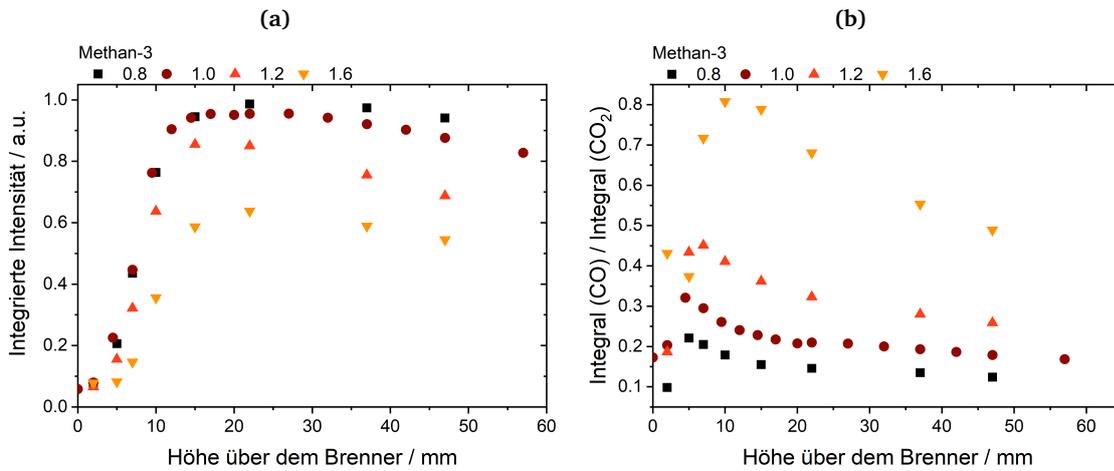


Abbildung 7.11.: (a) Integrierte Intensität, die über den Bereich von 7500 bis 1250 cm^{-1} bestimmt worden ist, in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner für Methan-3-0.8, -1.0, -1.2 und -1.6. (b) Verhältnis des Integrals von CO ($1920\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$) zu dem Integral von CO₂ ($2340\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner.

neben den integrierten Intensitäten der stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Flamme auch die Integrale von Flammen mit anderen Stöchiometrien, $\phi = 0.8$, 1.2 und 1.6 , gezeigt. Die höchste integrale Intensität weist die brennstoffarme Methan-Sauerstoff-Flamme auf, für die brennstoffreiche Flamme ist sie am geringsten. Für alle Flammen steigt die Intensität zunächst mit der Höhe über dem Brenner an, erreicht ein Maximum und fällt mit zunehmender Höhe ab. Ein Abklingen der Intensität mit zunehmender Höhe über dem Brenner kann auf eine abnehmende Flammentemperatur zurückgeführt werden. Allerdings ist auffällig, dass die Intensität mit zunehmender Stöchiometrie sinkt, obwohl die Flammentemperatur zwischen der brennstoffarmen und der brennstoffreichsten Flamme um etwa 200 K ansteigt.^[38] Es ist aber auch davon auszugehen, dass es zu einer Änderung der Konzentration der einzelnen Spezies kommt. Anhand der Spektren in beispielsweise Abbildung 7.8 ist zu erkennen, dass der Hauptanteil der Gesamtemission durch die Emission um 2300 cm^{-1} bestimmt wird. Mit sich ändernder Stöchiometrie wird auch eine Änderung der Bildung von CO und CO₂ erwartet. Daher wurde das Verhältnis des CO-Integrals von $1920\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$ zu dem Integral der CO₂-Emission im Bereich $2340\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ betrachtet, welches in Abbildung 7.11b gezeigt ist. Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis des Integrals von CO zu CO₂ mit steigender Stöchiometrie zunimmt, also eine stärkere Emission von CO beobachtet werden kann. Da die Gesamtemissivität von CO kleiner als die von CO₂ ist, wie in Abbildung 7.5 zu erkennen ist, nimmt das Gesamtintegral ab.

In Abbildung 7.12 sind die gemessenen und normierten Spektren unterschiedlicher Propan-Sauerstoff-Flammen zwischen 1950 und 2250 cm^{-1} gezeigt. Die Stöchiometrie dieser Flammen variiert zwischen einer brennstoffarmen Flamme mit $\phi = 0.8$ und der brennstoffreichsten Flamme mit $\phi = 2.2$. Durch eine Veränderung der Stöchiometrie werden auch Unterschiede

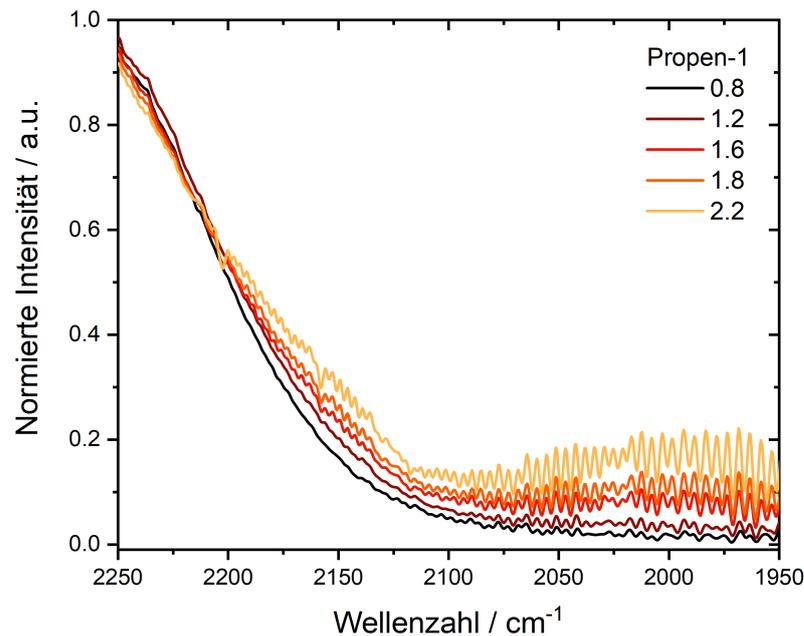


Abbildung 7.12.: Gemessene und auf das Maximum normierte Spektren von Propen-Sauerstoff-Flammen mit unterschiedlicher Stöchiometrie bei einem Druck von $p = 50$ mbar. Die Spektren wurden bei einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 37$ mm aufgenommen. Gezeigt sind Propen-1-0.8, -1.2, -1.6, -1.8 und -2.2.

in der Bildung der einzelnen Spezies erwartet, wie dies schon anhand der Methan-Flammen gezeigt werden konnte. Mit steigender Stöchiometrie ist in den Spektren der Propen-Flammen eine deutliche Zunahme der Intensität der Feinstruktur zwischen 1950 und 2200 cm^{-1} zu erkennen. Diese Feinstruktur kann auf das Vorhandensein von CO zurückgeführt werden. Ein berechnetes Spektrum von Kohlenmonoxid in diesem Spektralbereich ist bereits in Abbildung 7.6 gezeigt. Durch die Veränderung der Stöchiometrie kommt es nicht nur zu einer Änderung der Speziesbildung, sondern auch zu einer Änderung der Temperatur. So wurde für Propen-1-0.8 mittels OH-PLIF eine Temperatur von 2075 K, für Propen-1-2.2 eine Temperatur von 2346 K bestimmt.^[38] Die steigende Intensität der Emission in diesem Bereich ist also durch eine Veränderung der Flammentemperatur und der vermehrten Bildung von CO bedingt.

Die gemessenen Spektren einiger Methan-Flammen bei einem Druck von $p = 50$ mbar und unterschiedlichen Stöchiometrien sind in Abbildung 7.13a in dem Bereich 3000 bis 4200 cm^{-1} gezeigt. Die Spektren wurden in dem gezeigten Bereich normiert, um die Veränderungen in der Bandenform zu verdeutlichen, da durch unterschiedliche Konzentrationen von Wasser die Banden unterschiedlicher Flammen ohnehin verschiedene Intensitäten aufweisen. In den Spektren kann eine Veränderung der Intensität der Emission mit der Stöchiometrie erkannt werden, die zwischen 3000 und 3762 cm^{-1} besonders deutlich wird. Mit zunehmender Stöchiometrie sinkt die Intensität in dem Bereich von 3436 bis 3762 cm^{-1} , während sie ab 3000 bis 3436 cm^{-1} mit steigender Stöchiometrie intensiver wird. In dem gezeigten Bereich ist bei 3000 cm^{-1} für die brennstoffreichen Flammen ($\phi = 1.8$ und 1.9) die Emission von Methan zu erkennen. Bei

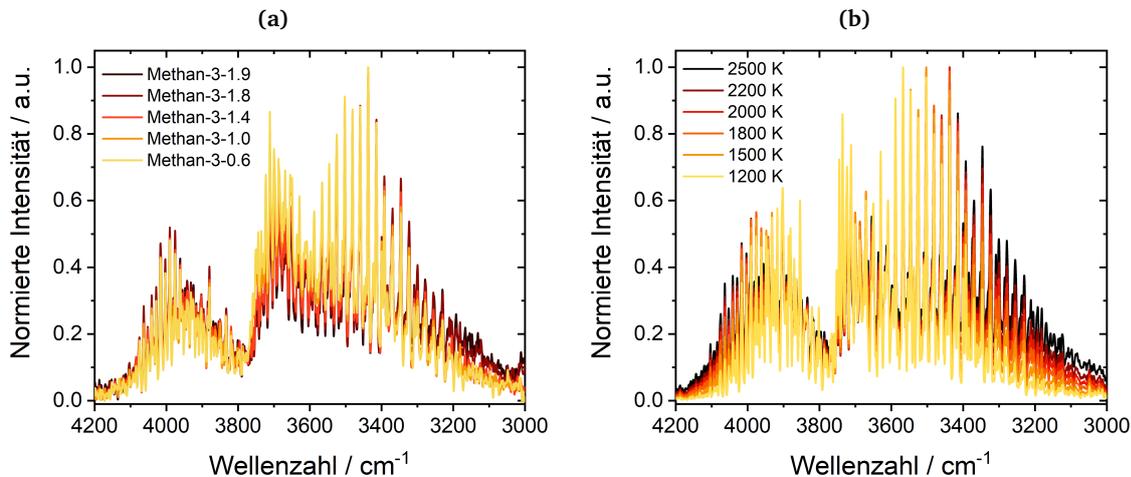


Abbildung 7.13.: (a) Gemessene, normierte Emissionsspektren der Methan-Sauerstoff-Flammen unterschiedlicher Stöchiometrie bei einem Druck von $p = 50$ mbar. Die Spektren wurden bei einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 37$ mm aufgenommen. (b) Mit $HITEMP^{[135]}$ berechnete, normierte Emissionsspektren von Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen bei einem Druck von $p = 0.049$ atm. Als Weglänge wurde $l = 6.5$ cm verwendet. Die Linien wurden mit einer Gaussfunktion und einer Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} gefaltet.

dem Vergleich mit der Berechnung der Spektren von Wasser und Kohlenstoffdioxid kann der dominante Anteil der Emission dieses Bereiches anhand der Linienposition und der Linienform der Emission von Wasser zugeordnet werden, ein möglicher Anteil von CO_2 ist durch die breitbandige Struktur der Emission nicht auszuschließen. Mit der Stöchiometrie der Flammen verändert sich neben der Spezieszusammensetzung auch die Flammentemperatur. Für die Temperatur im Abgas wurde mit steigender Stöchiometrie eine zunehmende Flammentemperatur bestimmt (Methan-3-0.6: 1905 K, Methan-3-1.9: 2280 K).^[38]

Um den Einfluss der Temperatur auf die Spektren zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7.13b mit $HITEMP^{[135]}$ berechnete und normierte Spektren von Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Auch diese Spektren zeigen eine temperaturabhängige Veränderung der Banden. So steigt die Emission zwischen 3000 und 3567 cm^{-1} sowie 3917 und 4200 cm^{-1} mit der Temperatur, zwischen 3567 und 3762 cm^{-1} sinkt die Emission mit steigender Temperatur. Für den Bereich zwischen 3000 und 3762 cm^{-1} zeigen die berechneten Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen und die gemessenen Spektren ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten. Im Vergleich zu den gemessenen Spektren kann die Temperaturabhängigkeit zwischen 3700 und 4200 cm^{-1} nicht beobachtet werden.

7.3. Temperaturbestimmung

Im vorherigen Unterabschnitt wurde bereits auf die Veränderung der Banden mit der Temperatur hingewiesen. Diese Temperaturabhängigkeit soll im Folgenden genutzt werden, um

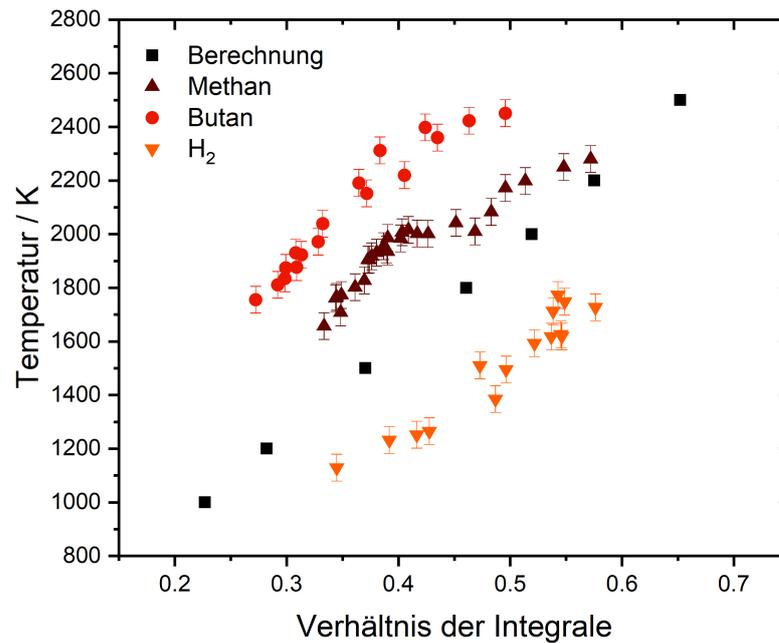


Abbildung 7.14.: Temperatur in Abhängigkeit von den Verhältnissen der integrierten Intensität des Bereichs $3200\text{--}3436\text{ cm}^{-1}$ zu dem Bereich $3436\text{--}3762\text{ cm}^{-1}$ (Glg. 7.1). Die Berechnung (schwarz) entspricht den Werten der reinen Emissionsspektren von Wasser, die mit HITEMP^[135] in HAPI^[138] bei der jeweiligen Temperatur, einem Druck von $p = 0.049\text{ atm}$ und einer Länge von $l = 6.5\text{ cm}$ berechnet worden sind. Ebenfalls eingezeichnet sind die Integralverhältnisse der Butan-, Methan- und Wasserstoff-Flammen, bei denen in der Kammer ein Druck von $p = 50\text{ mbar}$ vorlag. Die Fehlerbalken entsprechen dem Messfehler der Temperaturbestimmung mittels OH-PLIF von $\Delta T = \pm 50\text{ K}$. Neben den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Temperaturen für einige Butan-Flammen (vgl. Kapitel 6) wurden für die Butan-, Methan-, und Wasserstoff-Flammen die bestimmten Werte aus^[38] genutzt.

Informationen über die Flammentemperatur zu erhalten. Hierzu werden die Bereiche $3200\text{--}3436\text{ cm}^{-1}$ und $3436\text{--}3762\text{ cm}^{-1}$ der berechneten Spektren von Wasser, die bereits in Abbildung 7.13b gezeigt sind, numerisch integriert. Diese Bereiche wurden gewählt, weil sie ein unterschiedliches Verhalten abhängig von der Temperatur zeigen, da die integrierte Emission unterschiedlich stark mit der Temperatur steigt. Es wird erst der Bereich ab 3200 cm^{-1} verwendet, da in den gemessenen Spektren um 3000 cm^{-1} abhängig von den experimentellen Bedingungen die Emission von Methan beobachtet werden kann. Das Verhältnis der beiden gewählten Integrale nach

$$\text{Verhältnis} = \frac{\text{Integral}_{3200\text{--}3436}}{\text{Integral}_{3436\text{--}3762}} \quad (7.1)$$

liefert einen linearen Verlauf mit der Temperatur.

Auch für die gemessenen Spektren der Methan-, Butan- und Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen wurde das Verhältnis der Integrale bestimmt und gegen die mittels OH-PLIF bestimmte Temperatur aufgetragen. Für die Werte der Temperatur wurde neben den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Temperaturen auch die bestimmten Temperaturen aus^[38] genutzt. Da die Berechnung des Integralverhältnisses von Wasser bei einem Druck von $p = 50\text{ mbar}$ erfolgte,

werden im Folgenden auch nur die Flammen betrachtet, bei denen in der Kammer ein Druck von 50 mbar vorlag. Die Temperatur in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Integrale ist wie das Verhältnis der berechneten Wasser-Emissionsspektren in Abbildung 7.14 gezeigt. Die berechneten Verhältnisse zeigen, wie bereits erwähnt, einen linearen Verlauf mit der Temperatur. Auffällig ist, dass die Verhältnisse der Integrale für die unterschiedlichen Brennstoffe verschiedene, zueinander versetzte Korrelationsverläufe aufweisen. Für die Wasserstoff-Flammen wird eine andere Korrelation als für die Methan-Flammen und die Butan-Flammen gefunden und keiner dieser Zusammenhänge stimmt mit dem Verlauf der Berechnung überein. Allerdings weisen die einzelnen Funktionen eine vergleichbare Steigung auf.

Die Temperaturabhängigkeit der Integrale wurde für Spektren ermittelt, die nur auf der Emission von Wasser beruhen. Um die Abweichungen zwischen der Berechnung und den gemessenen Spektren erklären zu können, muss bekannt sein, ob die Emission in den gemessenen Spektren ausschließlich durch Wasser bedingt wird. Daher wird die Emission je einer Wasserstoff-, Methan- und Butan-Sauerstoff-Flamme bei vergleichbaren Temperaturen betrachtet (entsprechende Bezeichnungen: H_2 -1-0.8, Methan-7-25, Butan-6-0). Für die H_2 -Flamme wurde eine Temperatur von $T_g = 1748 \text{ K}^{[38]}$, für die Methan-Flamme eine Temperatur von $T_g = 1761 \text{ K}^{[38]}$ und für die Butan-Flamme eine Temperatur von $T_g = 1811 \text{ K}$ bestimmt (vgl. Tabelle 6.1). Diese Spektren wurden in dem Bereich, der integriert werden soll, normiert und sind in Abbildung 7.15 im oberen Teil gezeigt. Durch die Normierung der Spektren sind Unterschiede in den Intensitäten durch verschiedene Konzentrationen an Wasser ausgeschlossen und die Spektren sollten, da die Flammentemperaturen in einer ähnlichen Größenordnung liegen, vergleichbar sein. In dem Bereich von 3800 bis 4000 cm^{-1} zeigen die Spektren ein identisches Verhalten, aber ab 3775 cm^{-1} nimmt die Intensität der Butan- und der Methan-Flamme stark zu. Erst ab 3322 cm^{-1} weisen die Spektren wieder eine ähnliche Form und Intensität auf.

Da bei der Wasserstoff-Flamme die Bildung von CO_2 ausgeschlossen werden kann, wird dieses Spektrum von denen der Butan- und der Methan-Flamme abgezogen. Die Differenzen dieser Spektren sind im unteren Teil der Abbildung 7.15 gezeigt. Diese zeigen einen starken Anstieg bei 3775 cm^{-1} , welcher bei 3350 cm^{-1} wieder vollständig abgeklungen ist. Die Differenzspektren zeigen deutlich, dass in kohlenwasserstoffhaltigen Flammen ein Untergrund vorliegt, welcher in der Butan-Flamme ausgeprägter als der der Methan-Flamme ist. In Abbildung 7.15 ist ebenfalls ein auf den HITEMP-Daten^[135] basierendes berechnetes Spektrum von CO_2 gezeigt. Als Temperatur wurden entsprechend der gemessenen Flammenbedingungen $T = 1800 \text{ K}$, ein Druck von $p = 0.049 \text{ atm}$ und eine Länge von $l = 6.5 \text{ cm}$ verwendet. Dieses Spektrum wurde ebenfalls in dem Bereich normiert und zur besseren Vergleichbarkeit mit einem Faktor skaliert. Das berechnete CO_2 -Spektrum zeigt einen mit den Differenzspektren vergleichbaren Verlauf. Der ansteigende Bereich bei 3750 cm^{-1} ist zu erkennen, das Maximum liegt zwischen 3695 und 3660 cm^{-1} . Bei 3150 cm^{-1} zeigt das Signal nur noch eine sehr geringe Intensität. Der Untergrund in den Spektren der Methan- und Butan-Flamme kann daher auf die Emission von CO_2 zurückgeführt werden. Der Unterschied in den gebildeten Verhältnissen ist bei den kohlenwas-

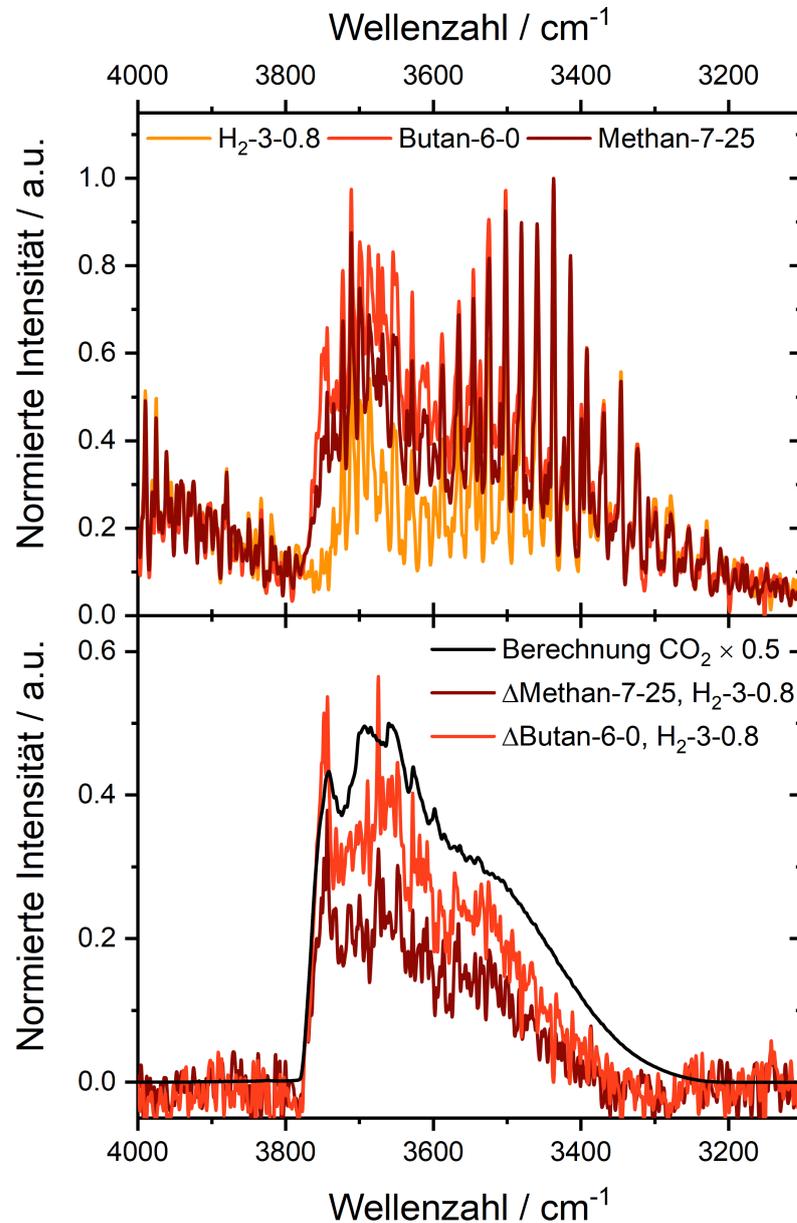


Abbildung 7.15.: *Oben:* Gemessene und normierte Spektren einer Wasserstoff-, Butan- und Methan-Sauerstoff-Flamme (H_2 -3-0.8, Butan-6-0, Methan-7-25) bei einer Höhe über dem Brenner von $\text{HAB} = 37 \text{ mm}$. *Unten:* Differenz, die sich nach Abzug des gemessenen Spektrums der Wasserstoff-Flamme für die Butan- und die Methan-Flamme ergibt. Zusätzlich ist das berechnete Spektrum von CO_2 in diesem Wellenzahlbereich bei einer Temperatur von $T = 1800 \text{ K}$, einem Druck von $p = 0.049 \text{ atm}$ und einer Länge von $l = 6.5 \text{ cm}$ gezeigt. Dieses Spektrum wurde zur besseren Vergleichbarkeit normiert und mit einem Faktor skaliert.

serstoffhaltigen Flammen durch den CO_2 -Untergrund bedingt. Durch den CO_2 -Emissionsanteil in dem Bereich von 3436 bis 3762 cm^{-1} wird das Integral um einen größeren Anteil erhöht als der zweite Integrationsbereich von 3200 bis 3436 cm^{-1} . So werden ohne Korrektur des Untergrunds kleinere Verhältnisse für die jeweilige Temperatur erhalten und die Korrelationskurve liegt oberhalb der berechneten.

Für die Wasserstoff-Flammen befindet sich der Verlauf der Verhältnisse unterhalb der berechneten Kurve. Die Verhältnisse der Integrale entsprechen also auch hier nicht den berechneten. Da in diesem Fall kein CO_2 -Untergrund vorhanden sein kann, sind die Unterschiede wahrscheinlich auf Absorptionsprozesse zurückzuführen. Aufgrund der vermehrten Bildung von Wasser, ist eine entsprechend erhöhte Konzentration in der Gasphase um die Flamme zu erwarten, durch die das emittierte Licht auch wieder absorbiert werden kann. Ein Absorptionsspektrum über den Bereich 0–10000 cm^{-1} ist bereits in Abbildung 7.9 gezeigt, zum Vergleich mit dem verwendeten Integrationsbereich ist das Absorptionsspektrum von Wasser in Abbildung 7.16 gezeigt. Hier wurde eine Temperatur von $T = 400 \text{ K}$ und ein Druck von $p = 0.049 \text{ atm}$ zur Berechnung verwendet. Die beiden Integrationsbereiche sind farblich gekennzeichnet. In dem Bereich 3200–3436 cm^{-1} (rot) ist die Absorption von Wasser vergleichsweise gering, während sie im zweiten Bereich 3436–3762 cm^{-1} (blau) deutlich zunimmt. Durch die Absorption von Wasser wird der zweite Integrationsbereich (3436–3762 cm^{-1}) also deutlich stärker beeinflusst und das Integral damit stärker verringert. So wird ein größeres Integralverhältnis erhalten, als durch die reine Wasseremission vorliegen würde, und die Korrelationskurve liegt deshalb unterhalb der berechneten Kurve. Die Korrektur der Spektren der Butan- und der Methan-Flamme mit dem Spektrum der Wasserstoff-Flamme ist daher nur eine Näherung und der Untergrund wird durch eine zu geringe Intensität der Wasseremission zu hoch eingeschätzt.

7.3.1. Korrektur des Integralverhältnisses

Um aus den aufgenommenen Spektren Informationen über die Temperatur zu erhalten, muss eine Korrektur der Integralverhältnisse vorgenommen werden. Anhand der gezeigten Korrelationen und der berechneten Spektren konnte für die Methan- und Butan-Flammen sowie die Wasserstoff-Flammen gezeigt werden, dass die Abweichung zu den berechneten Spektren auf zwei unterschiedliche Prozesse zurückgeführt werden kann. In dem Fall der kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffe muss daher eine Korrektur des CO_2 -Untergrunds erfolgen, für die Spektren der Wasserstoff-Flammen der Absorption von Wasser. Absorptionsprozesse durch CO_2 oder Wasser in der Brennerkammer werden in dem Fall der kohlenwasserstoff-basierten Brennstoffe für die Korrektur vernachlässigt.

Zur Einschätzung der CO_2 -Emission im Bereich von 3200 bis 3762 cm^{-1} , der für die Temperaturbestimmung genutzt werden soll, wird das Emissionsspektrum von CO_2 bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet. Die Integrale der berechneten CO_2 -Spektren für die Bereiche aus denen das Verhältnis zur Temperaturbestimmung gebildet wird, sind in Abbildung 7.17a gezeigt. Diese ändern sich mit der Temperatur unterschiedlich stark. Diese Temperaturabhän-

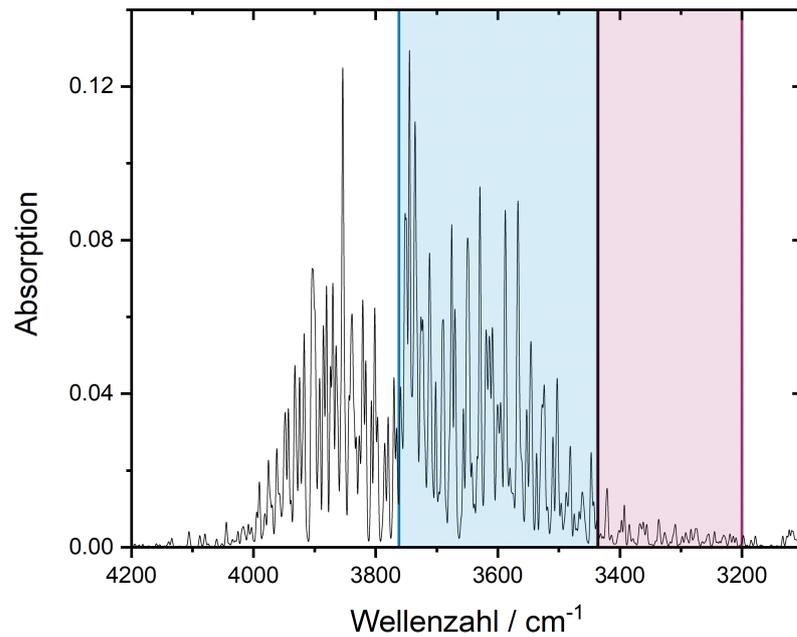


Abbildung 7.16.: Mit HITEMP^[135] und HAPI^[138] berechnetes Absorptionsspektrum von Wasser bei einem Druck von $p = 0.049$ atm, einer Temperatur von $T = 400$ K und einer Länge von $l = 9.5$ cm. Die Integrationsbereiche von $3200\text{--}3436\text{ cm}^{-1}$ und $3436\text{--}3762\text{ cm}^{-1}$ sind rot beziehungsweise blau gekennzeichnet.

gigkeit zu berücksichtigen, würde aber dazu führen, dass eine Bestimmung der Temperatur aus dem gemessenen Spektren nicht mehr möglich wäre. Daher werden die Werte der Integrale bei einer Temperatur von $T = 2000$ K genutzt. Um zu ermitteln, wie groß der Korrekturterm sein muss, der von den Integralen der gemessenen Spektren abgezogen werden muss, wird mithilfe des linearen Verlaufs der Berechnung (vgl. Abbildung 7.14) nach

$$\text{Verhältnis}_{\text{theoretisch}} = -0.06 + 2.87 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{K}} \cdot T \quad (7.2)$$

und den bekannten Flammentemperaturen das Verhältnis der reinen Wasseremission ermittelt. Damit das theoretische Verhältnis der Integrale mit dem gemessenen übereinstimmt, muss von dem jeweiligen Integral ein Korrekturterm abgezogen werden. Dieser setzt sich aus der Größe des CO_2 -Integrals in dem jeweiligen Bereich bei $T = 2000$ K und einem Korrekturfaktor $f_{\text{Korrektur CO}_2}$ zusammen.

$$\text{Verhältnis}_{\text{CO}_2\text{-Korr.}} = \frac{\text{Integral}_{3200\text{--}3436} - \text{Korrekturterm I}}{\text{Integral}_{3436\text{--}3762} - \text{Korrekturterm II}} \quad (7.3)$$

mit

$$\text{Korrekturterm I} = f_{\text{Korrektur CO}_2} \cdot 0.0028 \quad (7.4)$$

$$\text{Korrekturterm II} = f_{\text{Korrektur CO}_2} \cdot 0.02062 \quad (7.5)$$

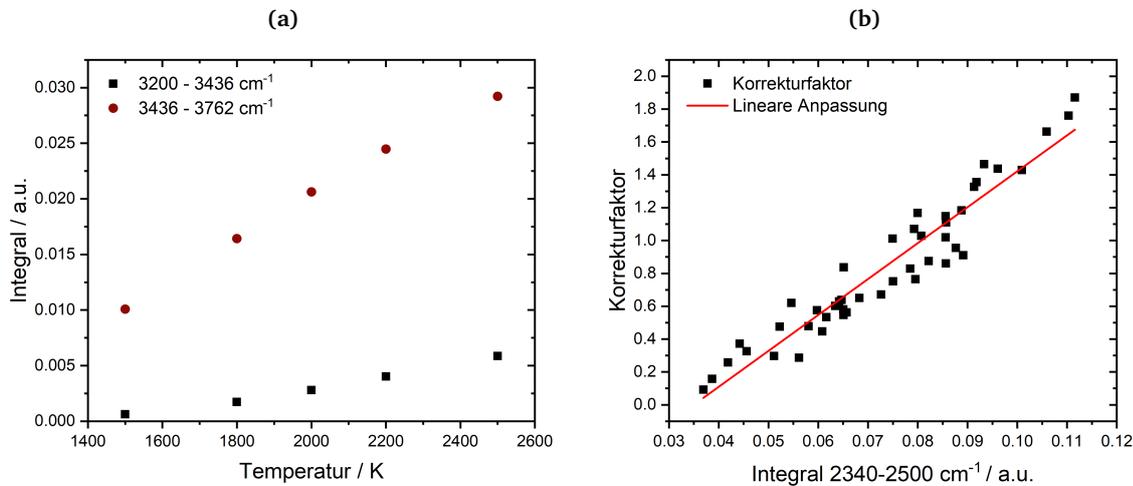


Abbildung 7.17.: (a) Auftragung der Integrale 3200–3426 cm⁻¹ und 3436–3762 cm⁻¹ der berechneten CO₂-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Spektren wurden mit HITEMP^[135] in HAPI bei der jeweiligen Temperatur, einem Druck von $p = 0.049$ atm und einer Länge von $l = 6.5$ cm berechnet. (b) Der berechnete Korrekturfaktor für den CO₂-Untergrund $f_{\text{Korrektur CO}_2}$ in Abhängigkeit von dem Integral von 2340–2500 cm⁻¹ mit linearer Anpassung, $f_{\text{Korrektur CO}_2} = -0.765 + 21.9 \cdot \text{Integral}_{\text{CO}_2 \text{ 2340-2500}}$.

Da das theoretische Verhältnis dem korrigierten entsprechen muss, kann unter Verwendung von Gleichung 7.3 der Korrekturfaktor $f_{\text{Korrektur CO}_2}$ bestimmt werden. Wie groß der Anteil an Kohlenstoffdioxid an dem jeweiligen Integral ist, hängt von der Konzentration ab. Um Informationen über diese zu erhalten, wird die CO₂-Emission um 2300 cm⁻¹ genutzt. Da ab 2330 cm⁻¹ eine ansteigende Emission von CO zu erkennen ist (vgl. Abbildung 7.6), wird der Bereich von 2340 bis 2500 cm⁻¹ integriert. Die Größe des Integrals liefert Informationen über den CO₂-Gehalt. Die zuvor bestimmten Korrekturfaktoren werden gegen das Integral der CO₂-Emission von 2340 bis 2500 cm⁻¹ aufgetragen und sind in Abbildung 7.17b gezeigt. Mit zunehmendem CO₂-Integral ist ein steigender Korrekturfaktor zu erkennen. An die Daten wurde eine lineare Anpassung nach

$$f_{\text{Korrektur CO}_2} = -0.765 + 21.9 \cdot \text{Integral}_{\text{CO}_2 \text{ 2340-2500}} \quad (7.6)$$

vorgenommen. Mithilfe des so festgestellten Zusammenhangs lässt sich unter Verwendung des CO₂-Integrals von 2340–2500 cm⁻¹ das um den CO₂-Untergrund korrigierte Verhältnis berechnen.

Für die Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen erfolgt eine Korrektur der Wasserabsorption. Der Grad der Wasserabsorption hängt von der Konzentration an Wasser und der Temperatur um die Flamme herum ab. Da die Temperatur des Gases um die Flamme nicht bekannt ist, wird eine Temperatur von $T = 400$ K für die Korrektur angenommen und das in Abbildung 7.16 gezeigte Absorptionsspektrum genutzt. Um die Gewichtung für die beiden Integrale vornehmen zu können, wird das Absorptionsspektrum in den entsprechenden Bereichen integriert und diese

Werte zur Skalierung des Korrekturterms I beziehungsweise II genutzt. Das korrigierte Verhältnis wird nach dem gleichen Schema, das auch bei der CO₂-Korrektur verwendet worden ist, nach

$$\text{Verhältnis}_{\text{H}_2\text{O-Korr.}} = \frac{\text{Integral}_{3200-3436} - \text{Korrekturterm I}}{\text{Integral}_{3436-3762} - \text{Korrekturterm II}} \quad (7.7)$$

mit

$$\text{Korrekturterm I} = f_{\text{Korrektur H}_2\text{O}} \cdot 0.647506 \quad (7.8)$$

$$\text{Korrekturterm II} = f_{\text{Korrektur H}_2\text{O}} \cdot 9.77331 \quad (7.9)$$

und dem Korrekturfaktor für die Wasserabsorption $f_{\text{Korrektur H}_2\text{O}}$ bestimmt. Da der Korrekturfaktor mit dem Wassergehalt skalieren müsste, wird dieser gegen das Integral der gemessenen Emissionsspektren bei 5220–6000 cm⁻¹ aufgetragen. Dieses Integral wurde gewählt, da es deutlich geringer von der Absorption von Wasser betroffen ist (vgl. Abbildung 7.9). Der Verlauf des Korrekturfaktors in Abhängigkeit von dem Integral ist in Abbildung 7.18 gezeigt. Mit zunehmender Größe des Integrals wird der Korrekturfaktor geringer. Da es sich hier aber um negative Werte handelt und der Korrekturterm von dem Integral abgezogen wird, kommt es mit zunehmendem Wasseranteil zu einer stärkeren Vergrößerung des Integrals. Zwar handelt es sich bei der Abhängigkeit des Korrekturfaktors von dem Integral nicht um einen idealen linearen Verlauf, die Tendenz ist aber gegeben. Der Korrekturfaktor der Wasserabsorption wird daher mithilfe des Integrals von 5220–6000 cm⁻¹ und der linearen Anpassung nach

$$f_{\text{Korrektur H}_2\text{O}} = 1.8 \cdot 10^{-4} - 0.34 \cdot \text{Integral}_{5220-6000} \quad (7.10)$$

bestimmt. So kann das um die Wasserabsorption korrigierte Verhältnis der Integrale nach Gleichung 7.7 berechnet werden.

Mithilfe der so bestimmten Korrekturterme werden die korrigierten Verhältnisse für die unterschiedlichen Flammenbedingungen berechnet. Die Berechnung der Korrekturterme erfolgte auf Basis der Daten der Methan-, Butan- und Wasserstoff-Flammen bei einem Druck von $p = 50$ mbar, die übrigen mittels FTIR-Spektroskopie untersuchten Brennstoffe sind nicht berücksichtigt werden. Diese Verhältnisse sind aber ebenfalls nach den beschriebenen Zusammenhängen des CO₂-Integrals bei 2340–2500 cm⁻¹ um den CO₂-Untergrund korrigiert worden. Die korrigierten Verhältnisse sind zusammen mit den theoretischen Werten in Abbildung 7.19 eingezeichnet. Für die Ethan- und Propen-Flammen wurden gemessene Flammentemperaturen aus ^[38] genutzt. Es zeigt sich, dass die Abweichungen deutlich reduziert werden konnten. Auch die Daten der Ethan- und Propen-Flammen zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem berechneten Integralverhältnis für die reine Wasseremission. Für einige sehr heiße Propen-Flammen (ab etwa 2400 K) ist die Abweichung jedoch immer noch vergleichsweise groß. Es ist allerdings zu beachten, dass die Aufnahme der FTIR-Spektren bei einer Höhe von 37 mm, die Temperaturmessungen mittels OH-PLIF hingegen bei einer Höhe

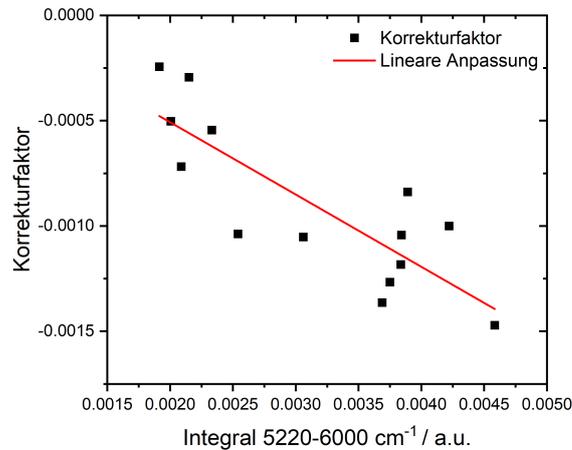


Abbildung 7.18.: Korrekturfaktor der Wasserabsorption $f_{\text{Korrektur H}_2\text{O}}$ zur Berechnung des korrigierten Integralverhältnisses nach Gleichung 7.7 in Abhängigkeit von dem Integral in dem Bereich von 5220 bis 6000 cm^{-1} der gemessenen Spektren mit linearer Anpassung,

$$f_{\text{Korrektur H}_2\text{O}} = 1.8 \cdot 10^{-4} - 0.34 \cdot \text{Integral}_{5220-6000}$$

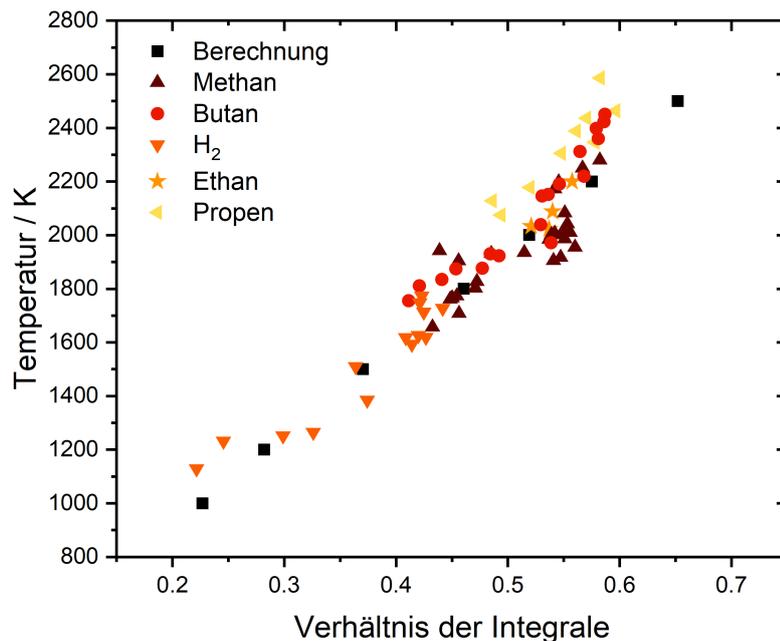


Abbildung 7.19.: Temperatur in Abhängigkeit von den korrigierten Verhältnissen der integrierten Intensität des Bereichs 3200–3436 cm^{-1} zu dem Bereich 3436–3762 cm^{-1} . Die Berechnung (schwarz) entspricht den Werten der reinen Emissionsspektren von Wasser, die mit HITEMP^[135] in HAPI^[138] bei der jeweiligen Temperatur, einem Druck von $p = 0.049$ atm und einer Länge von $l = 6.5$ cm berechnet worden sind. Gezeigt sind die nach dem hier beschriebenen Vorgehen korrigierten Integralverhältnisse der Methan-, Butan- und Wasserstoff- sowie der Ethan- und Propen-Flammen, die bei einem Druck in der Kammer von $p = 50$ mbar stabilisiert worden sind. Für die Flammentemperaturen ist ein Fehler von $\Delta T = \pm 50$ K anzunehmen. Neben den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Temperaturen für einige Butan-Flammen (vgl. Kapitel 6) wurden für die übrigen Flammen auch die in ^[38] bestimmten Flammentemperaturen genutzt.

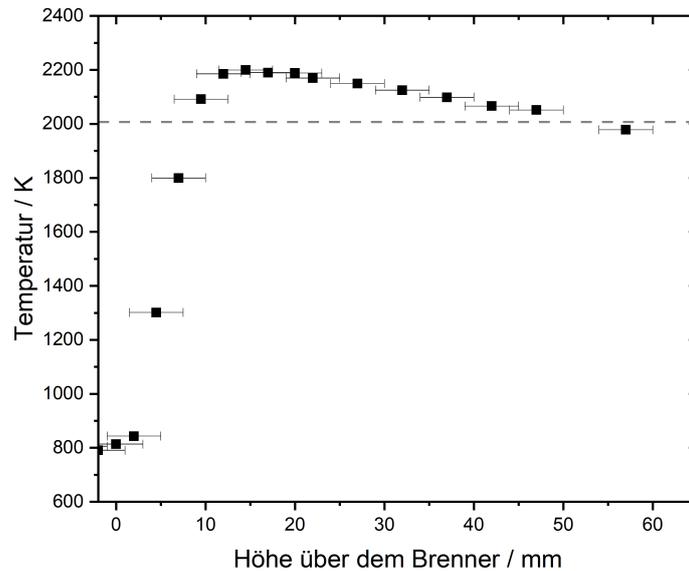


Abbildung 7.20.: Aus den mittels FTIR-Spektroskopie aufgenommenen Emissionsspektren einer stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.0) bestimmtes Temperaturprofil. Die grau gestrichelte Linie bei 2007 K entspricht der mittels OH-PLIF bestimmten Flammentemperatur im Abgas.^[38]

von etwa 20 mm bzw. gemittelt im Abgas^[38] erfolgten. Es könnte daher schon zu Abkühlungsprozessen gekommen sein, sodass diese Flammen tatsächlich eine niedrigere Temperatur aufweisen, als ihnen in dieser Abbildung zugeordnet geworden ist. Nicht in der Abbildung gezeigt sind die $\text{CH}_4\text{-H}_2$ -Mischungsflammen. Diese zeigen weder nach der CO_2 - noch nach der H_2O -Korrektur eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf der Integralverhältnisse. Hier könnte eine Korrektur beider Prozesse notwendig sein, die im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der geringen Anzahl an untersuchten Mischungsflammen nicht erfolgte.

Die Temperatur in Abhängigkeit von dem Verhältnis für die berechneten Wasserspektren berechnet sich nach

$$T = 209.7 \text{ K} + 3478 \text{ K} \cdot \text{Verhältnis} \quad (7.11)$$

Mithilfe der korrigierten Integralverhältnisse kann unter Verwendung dieser Gleichung die Temperatur bestimmt werden. Durch die Korrekturfaktoren ist es möglich, aus dem gemessenen Spektrum die Temperatur zu bestimmen. Dies erfolgte für jene Flammen, die bei 50 mbar stabilisiert worden sind. Die Ergebnisse dieser Temperaturbestimmung sind in Tabelle A.1 in Anhang A aufgeführt. Zum Vergleich sind dort auch die mittels OH-PLIF bestimmten Flammentemperaturen aufgelistet. Es zu erkennen, dass trotz der Vernachlässigung von Absorptionsprozessen durch das Flammenabgas für die meisten Flammen eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den aus den FTIR-Spektren erhaltenen Temperaturen und mit OH-PLIF ermittelten Temperaturen erhalten wird.

In Abbildung 7.20 ist das berechnete Temperaturprofil der stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.0), deren gemessenen Emissionsspektren in Abbildung 7.8 bereits

gezeigt waren, zu sehen. Es ist ein ansteigender Bereich und eine maximale Temperatur von etwa 2200 K zu erkennen. Die Temperatur fällt mit zunehmender Entfernung von der Brenneroberfläche weiter ab. Aufgrund der Höhenauflösung des experimentellen Aufbaus sind für die Höhe über dem Brenner Fehlerbalken mit ± 3 mm eingezeichnet. Tatsächlich erscheint der ansteigende Bereich für eine stöchiometrische Flamme sehr breit. Mittels OH-PLIF wurde ein nahezu konstanter Wert für die Temperatur schon ab 5.5 mm erhalten. Die gemittelte Temperatur im Abgas betrug $2007\text{ K}^{[38]}$ und ist durch die gestrichelte graue Linie in Abbildung 7.20 gekennzeichnet. Die Temperaturprofile stimmen somit nicht komplett überein, die erhaltenen Temperaturen liegen aber in einer vergleichbaren Größenordnung. Durch die FTIR-Spektroskopie können so Informationen über die vorliegende Temperatur erhalten werden. Dieses Verfahren könnte noch exaktere Ergebnisse liefern, wenn keine Korrektur eines Untergrundes oder von Absorptionsprozessen notwendig wäre. Dazu müsste aber ein anderer Aufbau verwendet werden, der eine Spülung des kompletten Strahlengangs ohne eine Beeinflussung der Flamme gewährleistet. Auch in diesem Fall wäre die Präzision des Verfahrens dadurch limitiert, dass die Emission entlang einer Sichtlinie ausgewertet wird.

8 | Berechnung von Temperaturprofilen

In diesem Kapitel wird mit einem semiempirischen Modell eine Möglichkeit zur Berechnung von Temperaturprofilen in laminaren Niederdruckflammen vorgestellt. Ausgehend von einem bestehenden Modell werden die notwendigen Weiterentwicklungen zur Verbesserung der Genauigkeit identifiziert. Es werden die möglichen Kühleffekte in Flammen analysiert und Erweiterungen des Modells zur Berechnung von Temperaturprofilen zur Verbesserung der Genauigkeit vorgestellt. Auf der Grundlage von weiteren Korrelationen wird ein Modell zur Berechnung von Temperaturprofilen von Wasserstoff-Flammen dargestellt. Die entwickelten Modelle zur Berechnung der Temperaturprofile von Kohlenwasserstoff- und Wasserstoff-Flammen werden an Literaturdaten getestet und die Grenzen der vorgestellten Modelle diskutiert.

8.1. Stand des Modells zur Berechnung von Flammentemperaturen

Die Flammentemperatur und die Veränderung der Temperatur mit der Höhe über dem Brenner, beschrieben durch das Temperaturprofil, sind von großer Bedeutung für die Auswertung von Messergebnissen und die Simulation der ablaufenden chemischen Reaktionen. Da die Messung der Temperatur eine aufwändige experimentelle Infrastruktur erfordert, besteht ein Interesse an Methoden, die diesen Aufwand reduzieren können. So ist es möglich, das Temperaturprofil durch Programme zur kinetischen Modellierung zu berechnen. Diese erfordern aber neben dem Zugang zu einem entsprechenden Programm auch einen möglichst genauen Mechanismus, der bei komplexen oder bislang nicht umfassend erforschten Brennstoffen möglicherweise nicht gegeben sein kann. Im Rahmen meiner Masterarbeit^[38] wurde daher mit einem semiempirischen Modell eine weitere Möglichkeit zur Berechnung von Temperaturprofilen in eindimensionalen Niederdruckflammen von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen und Sauerstoff als Oxidator entwickelt. Dieses Modell wird zunächst zusammengefasst.

Die Grundlage des bestehenden Modells zur Berechnung von Temperaturprofilen^[38] war ein großer experimenteller Datensatz, der durch einfache theoretische Rechnungen ergänzt worden ist. Die Messdaten umfassten die Bestimmung der Flammentemperatur mittels OH-PLIF, der Flammenposition mit höhen- und wellenlängenaufgelöster Chemilumineszenz und der Kühlwassertemperatur mithilfe von Thermoelementen. Als Brennstoffe wurden Methan, Butan und Propen verwendet. Die adiabatische Flammentemperatur wurde als theoretischer Wert für die maximal mögliche Flammentemperatur berücksichtigt. Es konnten drei für die Tempera-

turberechnung notwendige Korrelationen abgeleitet werden:

- **Die Flammenposition und die Wärmeabfuhr über den Brenner**

Die Position der Flamme über der Brenneroberfläche ist entscheidend für die abgeführte Wärmemenge über das Kühlwasser. Je weiter die Flamme von der Brenneroberfläche entfernt ist, desto geringer wird der über die Brennerkühlung abgeführte Anteil an der Leistung der Flamme. Dieser Zusammenhang kann mithilfe von zwei Exponentialfunktionen beschrieben werden. Dabei wurde durch eine Funktion das Verhalten von Methan-Sauerstoff-Flammen beschrieben, in der weiteren Funktion die Daten der Butan- und Propen-Flammen als Vertreter für länger-kettige Brennstoffe zusammengefasst.

- **Die Flammenposition und die Abweichung zwischen der adiabatischen und der gemessenen Flammentemperatur im Abgas**

Es wurde die Annahme getroffen, dass Strahlungsverluste vernachlässigbar klein sind und die Kühlung der Flammen damit nur von der Wärmeabfuhr über den Brenner abhängt. Unter zusätzlicher Einbeziehung der Kaltgasgeschwindigkeit der jeweiligen Flamme konnte ein Zusammenhang zwischen der Flammenposition und der Abweichung zwischen der adiabatischen Temperatur und der Flammentemperatur im Abgas gefunden werden. Auch in diesem Fall wurden je Methan sowie Butan und Propen zusammengefasst als zwei getrennte Systeme betrachtet. Insgesamt wurden so je System zwei unterschiedliche Funktionen vorgestellt, Modell I ohne Berücksichtigung der Kaltgasgeschwindigkeit und Modell II mit Berücksichtigung dieser.

- **Die Flammenposition und das Temperaturprofil**

Für den generellen Verlauf eines Temperaturprofils wurde eine Exponentialfunktion gewählt. Die benötigten Parameter für die Berechnung des Temperaturprofils können mithilfe der Flammenposition und der Flammentemperatur im Abgas, die durch die zweite Korrelation berechnet werden kann, erhalten werden.

Durch diese Korrelationen ist es möglich, ein komplettes Temperaturprofil zu berechnen. Es konnte gezeigt werden, dass sich für einige Flammen gute Übereinstimmungen ergeben. Es wurden allerdings auch generelle Schwachstellen des Modells erkannt. Inwiefern die Flammentemperatur durch die Wärmestrahlung von Wasser, Kohlenstoffdioxid oder Kohlenstoffmonoxid beeinflusst wird, ist nicht untersucht worden. Auch können mögliche Abweichungen von der Eindimensionalität nicht beschrieben werden.

Das hier beschriebene Modell stößt für Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen an seine Grenzen. Es wurden auch Wasserstoff-Flammen untersucht, aber die Bestimmung der Flammenposition ist aufgrund des breiteren und langsamer abklingenden Chemilumineszenzprofils nicht anhand des Maximums möglich. Eine Korrelation zwischen der relativen Abweichung und den experimentellen Größen wie der Wärmeabfuhr über den Brenner war nicht möglich.

8.1.1. Anwendung und Grenzen des Modells

Das beschriebene Modell für die Berechnung von Temperaturprofilen Graf 2017^[38] soll an dieser Stelle zunächst angewandt werden, um bereits beschriebene Probleme näher analysieren und gegebenenfalls weitere identifizieren zu können. In ^[38] wird der Fall einer Flamme geschildert, bei der bei geringen Positionen und hohen Kaltgasgeschwindigkeiten keine ausreichende Kühlung mehr vorlag und ein Wechsel zwischen den vorgestellten Modellen zur Temperaturberechnung erfolgen soll, aber kein klares Kriterium gegeben, wann dieser Fall eintritt. Die Berechnung der Temperaturen erfolgt daher für alle Flammen nach dem dort geschilderten Modell II. Eine Auflistung aller sich ergebenden berechneten Temperaturen T_M und die Differenz zwischen dieser und der gemessenen Temperatur im Abgas T_g sind für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammenbedingungen in Tabelle B.1 zu finden. Dort sind mit der adiabatischen Flammentemperatur T_{ad} , der Position der Flammenfront h^* und der Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} die notwendigen Parameter zur Berechnung der Flammentemperatur aufgelistet.

Zunächst werden Butan-Sauerstoff-Flammen näher betrachtet, da für die Entwicklung des Modells für kohlenstoffhaltige Flammen auch Butan-Flammen genutzt worden sind.^[38] Es handelte sich hierbei unter anderem um Flammen der Butan-2-Serie. Der Druck betrug jeweils 30, 40, 60, 80, 100 und 120 mbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Temperatur von weiteren Flammen dieser Serie bestimmt, die Nomenklatur (Butan-2-[p]mbar) wurde zur Vereinfachung beibehalten. Die Ergebnisse der Temperaturmessungen dieser Flammen sind bereits im Rahmen von Kapitel 6 diskutiert worden. Für die Berechnung der Temperaturen werden die Kaltgasgeschwindigkeiten v_{KG} , die Position der Flammenfront h^* und die adiabatische Flammentemperatur T_{ad} genutzt. Die berechneten Temperaturprofile sind mit den gemessenen Temperaturprofilen in Abbildung 8.1 gezeigt. Die gemessenen Temperaturprofile sind im hier betrachteten Abgasbereich nicht über den gesamten Höhenbereich konstant. Ab 17 mm über dem Brenner steigen sie um etwa 50 K und weisen über einen Bereich von 17 bis 27 mm Schwankungen um 50–100 K auf. Die berechneten Temperaturprofile, dargestellt als Linien, steigen dagegen auf einen konstanten Wert an und bleiben über den gesamten Abgasbereich konstant. Bei einer Höhe von 20 mm ist die Übereinstimmung zwischen der Modelltemperatur und der gemessenen Temperatur hervorragend, die maximale Abweichung beträgt 17 K. Dass durch das berechnete Temperaturprofil ein konstanter Wert im Abgas erhalten wird, liegt in der gewählten Formel zur Beschreibung des Temperaturprofils in dem Modell begründet. So berechnet sich das Temperaturprofil nach

$$T = \frac{a}{1 + \exp(-k(x - x_c))} \quad (8.1)$$

mit den Parametern a , k und x_c .^[38] Um auch eine Temperaturabnahme und Abweichungen von der Eindimensionalität beschreiben zu können, ist diese Formel nicht geeignet, da sich immer ein konstanter Wert einstellen wird. Abweichungen von der Eindimensionalität kön-

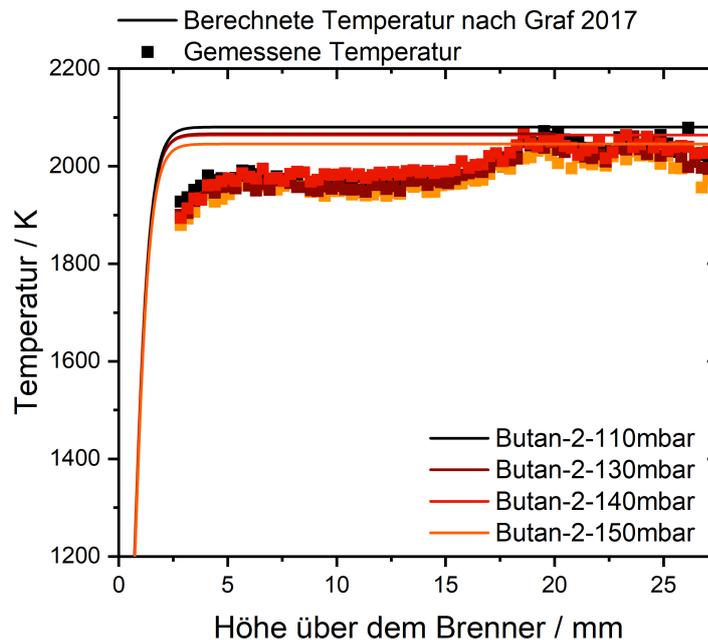


Abbildung 8.1.: Mittels OH-PLIF gemessene Temperaturprofile der Butan-Sauerstoff-Flammen (Butan-2-110mbar, -130mbar, -140mbar und -150mbar), dargestellt als Symbole, sowie die nach dem Modell Graf 2017^[38] berechneten Profile, dargestellt als Linien. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, sind keine Fehlerbalken gezeigt. Es ist ein Messfehler von $\Delta T = \pm 50$ K anzunehmen.

nen generell durch die Vermischung mit kälterer Umgebungsluft oder eine Veränderung der lokalen Stöchiometrie auftreten.

Die Übereinstimmung zwischen dem Modell und den betrachteten Butan-Flammen liegt im Rahmen der experimentellen Unsicherheit und ist als sehr gut einzuschätzen. Wird allerdings zum Beispiel die Butan-6-Serie betrachtet, fällt auf, dass die Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen bei 89 bis zu 148 K liegt. Da bei allen Flammenbedingungen die berechnete Temperatur zu hoch ist, lässt sich schlussfolgern, dass Kühleffekte bei diesen Flammenbedingungen durch das bestehende Modell nicht ausreichend beschrieben werden können.

In dem Datensatz, der dem Modell^[38] zugrunde liegt, waren keine Brennstoffmischungen vorhanden. Einige wurden allerdings mit einer abgeschätzten Flammenposition getestet und es wurde eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der gemessenen Temperatur und der sich aus dem Modell ergebenden Temperatur festgestellt. Für die hier untersuchten Mischungen, wie beispielsweise das System aus Ethanol und *n*-Pentan, weisen die Modelltemperaturen Abweichungen zwischen 129 und 279 K auf. Auch in diesem Fall ist die berechnete Temperatur deutlich größer als die experimentell bestimmte.

Neben der Mischung von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen wurden auch Flammen betrachtet, denen Wasser hinzugefügt worden ist. Die Ergebnisse dieser Temperaturmessungen sind in Tabelle 6.2 zu finden. Als Beispiel wird an dieser Stelle die Ethylen-Flammen-Serie

(Ethylen-1.6) betrachtet. Für diese wurde eine fallende Temperatur mit zunehmender Wassermenge festgestellt. Die Position der Flamme verändert sich mit der Wasseraddition, bleibt aber unabhängig von der zugesetzten Menge konstant. Zwischen der Ethylen-Flamme und der Flamme mit der höchsten zugesetzten Wassermenge liegt eine Temperaturdifferenz von 89 K vor. Unter Anwendung des beschriebenen Modells^[38] werden die Temperaturprofile berechnet. Diese sind wie auch die gemessenen Temperaturprofile in Abbildung 8.2 gezeigt. Die berechneten Temperaturprofile zeigen den gleichen Trend wie die gemessenen, also eine abnehmende Temperatur mit steigender zugesetzter Wassermenge. In diesem Fall ist eine Differenz von 114 K zwischen der Flamme mit der Höchstmenge an Wasser und jener ohne zugesetztem Wasser zu beobachten. Da diese Flammen mit einer Flammenposition von mehr als 4 mm relativ weit von der Brenneroberfläche entfernt sind, ist die Differenz zwischen der berechneten und der adiabatischen Flammentemperatur entsprechend gering. Hinzu kommt, dass bei diesen Messungen die Kaltgasgeschwindigkeit konstant gehalten wurde und auch die Änderungen in der Flammenposition mit 0.19 mm sehr gering waren. Die Änderung in der berechneten Temperatur nach dem Modell^[38] ist bei den betrachteten Ethylen-Flammen mit addiertem Wasser daher allein auf die unterschiedlichen adiabatischen Temperaturen aufgrund der veränderten Flammenbedingungen zurückzuführen. Da der Gesamtfluss in diesen Flammen konstant gehalten wurde und Teile des Verdünnungsgases Argon durch Wasser ersetzt wurden, kommt es zu einer Änderung der Wärmekapazitäten, die auch bei der Berechnung der adiabatischen Flammentemperatur berücksichtigt werden. Bei den hier vorliegenden Flammentemperaturen im Abgas um etwa $T = 2200$ K beträgt die Wärmekapazität von Argon $C_p = 20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[151] und die von Wasser $C_p = 52.41 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[152]. Zwar kann durch die berechneten Temperaturprofile die Form des ansteigenden Bereiches gut wiedergegeben werden und auch der experimentell beobachtete Trend einer abnehmenden Temperatur mit steigender Wassermenge ist gegeben, allerdings liegen die berechneten Temperaturen deutlich oberhalb der gemessenen Temperaturen. Es handelt sich hier um Differenzen, die größer als 200 K sind und damit nicht mehr innerhalb möglicher Fehlerbereiche liegen. Auch hier scheint wieder eine nicht ausreichende Beschreibung der Kühleffekte einen deutlichen Einfluss zu haben.

Gemäß dem Modell erfolgt die Berechnung der Temperatur abhängig von der Kettenlänge entweder mit der Funktion auf Basis von Methan oder, bei längerem Brennstoff, auf Basis von Propan/Butan. Werden für die Berechnung der Flammentemperatur der Ethylen-Wasser-Flammen die Funktionen der Methan-Flammen statt jener für längererkettige Brennstoffe genutzt, ist die Abweichung zwischen der gemessenen Temperatur und der Modelltemperatur mit maximal 25 K deutlich geringer. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch verschiedenen *iso*-Oktan-Flammen Wasser zugesetzt. Für beide *iso*-Oktan-Wasser-Serien wird bei der Berechnung der Flammentemperaturen auf der Basis von Methan eine zu starke Kühlung beschrieben. Für die $\phi = 1.4$ -Serie liegen sie in diesem Fall bei bis zu -134 K. Es ist damit ein Hinweis gegeben, dass die Wahl der Funktion zur Berechnung der Flammentemperatur nicht nur von dem

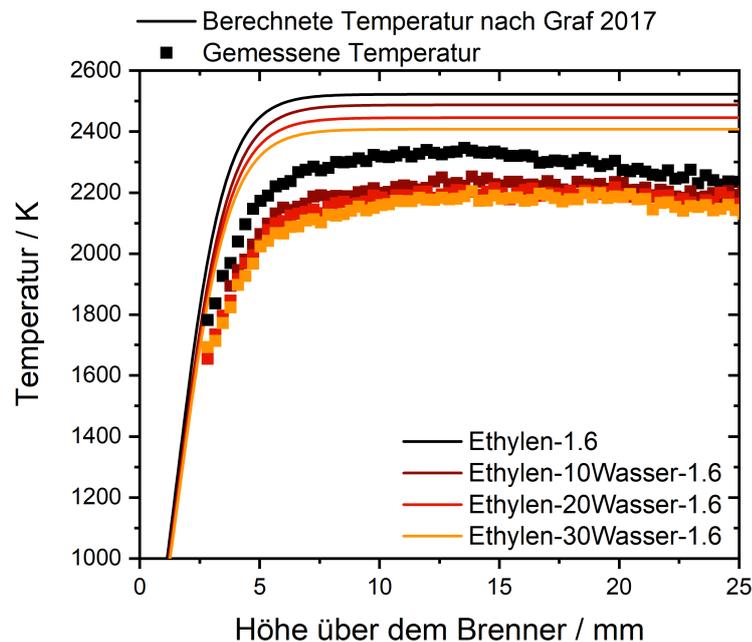


Abbildung 8.2.: Mittels OH-PLIF gemessene Temperaturprofile der Ethylen-Flamme (Ethylen-1.6) und der Ethylen-Flammen, denen Wasser hinzugefügt worden ist (Ethylen-[x]Wasser-1.6), dargestellt als Symbole, sowie die berechneten Profile nach dem Modell Graf 2017^[38], dargestellt als Linien. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, sind keine Fehlerbalken gezeigt. Es ist ein Messfehler von $\Delta T = \pm 50$ K anzunehmen.

betrachteten Brennstoff abhängt und eine pauschale Einteilung damit nicht möglich ist. Die Schwächen und Grenzen des bestehenden Modells^[38] sind durch die hier diskutierten Beispiele deutlich geworden. Für eine Verbesserung des Modells müssen folgende Punkte berücksichtigt werden:

- **Analyse der Kühleffekte**

Anhand der hier betrachteten Beispiele konnte gezeigt werden, dass die Abweichung zwischen der adiabatischen und der gemessenen Flammentemperatur nicht ausreichend beschrieben wird. Auch weit von der Brenneroberfläche lokalisierte Flammen weisen teils eine Temperaturdifferenz zur adiabatischen Temperatur von mehreren Hundert Kelvin auf. Die durch das bestehende Modell berechnete Temperatur ist folglich viel zu hoch. Einerseits kann die bestehende Funktion zur Abschätzung der Kühleffekte über die Brennermatrix nicht ausreichend sein, andererseits sind bislang Wärmetransferprozesse im infraroten Spektralbereich durch Wasser, Kohlenstoffdioxid oder Kohlenstoffmonoxid vollständig vernachlässigt worden. Für eine Weiterentwicklung des Modells ist es daher notwendig, die Funktion zur Beschreibung der Wärmeabfuhr über das Kühlwasser auf eine ausreichende Genauigkeit zu prüfen und den Einfluss der Emission auf die Flammentemperatur zu untersuchen. Alle möglichen Kühleffekte müssen in einer neuen Korrelationsfunktion beschrieben werden, um diese angemessen miteinzubeziehen.

- **Berücksichtigung der Eigenschaften der Brennstoffe**

In dem beschriebenen Temperaturmodell werden die verwendeten Brennstoffe in zwei Systeme unterteilt. Methan-Flammen werden getrennt von allen weiteren Brennstoffen betrachtet. Bereits in ^[38] wurde darauf hingewiesen, dass für Ethan-Flammen eine zu hohe Flammentemperatur durch das Modell berechnet wird. Die tatsächliche gemessene Wärmeabfuhr ist höher als die durch die Funktion berechnete. Eine starre Einteilung in die Systeme „CH₄“ und „alle übrigen Brennstoffe“ nur aufgrund der Kettenlänge scheint aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften verschiedener Brennstoffe ungeeignet.

- **Abweichungen von der Eindimensionalität**

Durch die Formel zur Berechnung der Temperaturprofile wird im Abgas immer eine konstante Temperatur erhalten. Um Abweichungen von der Eindimensionalität und eine damit verbundene Abnahme der Temperatur beschreiben zu können, muss eine andere Formel gewählt werden.

- **Einwicklung eines Modells für Wasserstoff-Flammen**

In der Zusammenfassung des Temperaturmodells Graf 2017^[38] wurde bereits darauf hingewiesen, dass bislang eine Beschreibung von Wasserstoff-Flammen nicht möglich war. Daher ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen der relativen Abweichung und der experimentellen Größen auf mögliche, bislang nicht betrachtete Zusammenhänge zu analysieren.

Zur Weiterentwicklung des Modells zur Berechnung von Flammentemperaturen werden im Folgenden zunächst mögliche Kühlprozesse in Flammen betrachtet.

8.2. Kühleffekte

8.2.1. Wärmeverlust über die Brennerkühlung

Durch Gaydon^[22] wurde schon beschrieben, dass durch die Messung der Flammentemperatur, der abgeführten Wärme und der Entfernung zwischen der Brenneroberfläche und der leuchtenden Zone Informationen über die Flammenstruktur erhalten werden könnten. Die Verringerung der Flammentemperatur aufgrund der Wärmeabfuhr über das Kühlwasser wird in der Literatur beobachtet. Mit zunehmender Entfernung von der Brenneroberfläche wird die Wärmeabfuhr geringer.^[38–40] Auch wurden Berechnungen zur Bestimmung der Temperaturverringerung im Vergleich zur adiabatischen Flammentemperatur auf Basis der gemessenen Wärmemenge über das Kühlwasser des Brenners durchgeführt.^[153, 154] Durch Köhler^[40] wurden Methan- und Propen-Flammen verschiedener Stöchiometrien untersucht und ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Position der Flammenfront und der abgeführten Wärme über das Kühlwasser beschrieben. Auch wurde beobachtet, dass für vergleichbare Flammen die Wärmeabfuhr in den Propen- geringer als in den Methan-Flammen ist.^[40]

In dem beschriebenen Temperaturmodell^[38] wurde für die Wärmeabfuhr über die Brennerkühlung ebenfalls eine unterschiedliche Abhängigkeit für Methan- und Propen-/Butan-Flammen von der Flammenposition h^* gefunden. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Flammenposition und der Wärmeabfuhr über den Brenner wurden zwei verschiedene Funktionen verwendet.^[38] Die Funktion zur Beschreibung der Wärmeabfuhr der Methan-Flammen umfasst dabei Flammenpositionen zwischen 1.39 und 6.42 mm. Mit der Funktion der länger-kettigen Kohlenwasserstoffe wird ein Bereich zwischen 1.45 und 4.16 mm abgedeckt. Diese Bereiche ergaben sich aus den Positionen der Flammen, die zur Modellentwicklung verwendet worden sind. Zwar wurden zum Test des Modells weitere Flammen untersucht, die auch weiter von der Brenneroberfläche entfernt lokalisiert sind, diese sind aber entsprechend nicht in der Erstellung der Funktion berücksichtigt worden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen sind teils 5 oder 6 mm von der Brenneroberfläche entfernt, sodass die Berechnung der Wärmeabfuhr für diese Flammen mit einer starken Extrapolation verbunden wäre. Deshalb wird die Funktion zur Beschreibung des Wärmeverlusts über die Brennerkühlung um einige Datenpunkte erweitert. Hierzu werden die durch Graf^[38] gemessenen Flammenpositionen und Differenzen zwischen dem zu- und ablaufenden Kühlwasser genutzt. Diese Flammen decken mit bis zu 5.25 mm, in dem Fall der längerkettigen Brennstoffe, und 9.48 mm für die Methan-Flammen einen deutlich größeren Bereich ab.

Für jede Flammenbedingung wird mit den jeweiligen Enthalpien^[155] die Leistung P_f der Flammen berechnet und die gemessene Temperaturdifferenz des Kühlwassers^[38] zur Berechnung der abgeführten Wärmemenge $\Delta Q_{\text{Kühlwasser}}$ verwendet. Mit diesen Werten wird der Wärmeverlustkoeffizient h_R nach

$$h_R = \frac{\Delta Q_{\text{Kühlwasser}}}{P_f} \quad (8.2)$$

bestimmt. Die Koeffizienten werden gewichtet mit der Flammenposition h^* in Abhängigkeit von der Flammenposition aufgetragen und sind in Abbildung 8.3 gezeigt. Bei geringen Abständen ist der Wärmeverlustkoeffizient pro Flammenposition für die Methan-, Propen- und Butan-Flammen vergleichbar. Bei zunehmender Höhe werden die Unterschiede in den Verläufen zwischen den unterschiedlichen Flammen größer. Für die Methan-Flammen kann im Vergleich zu den Butan-Flammen bei der gleichen Position ein größerer Wärmeverlustkoeffizient beobachtet werden. Die Daten der Propen-Flammen liegen zwischen den Kurven der beiden Flammen. Für die Beschreibung des Zusammenhangs wird daher, anders als zuvor, für die Butan- und die Propen-Daten eine separate Anpassungsfunktion verwendet. Es werden nur die Daten^[38] der Flammen aus den Stöchiometrie- (Methan-3 bzw. Butan- und Propen-1) und Druckserien (Methan-1, Butan-2 und Propen-2) berücksichtigt. Die Datenpunkte der Flammen, die nicht verwendet wurden, sind in der Abbildung als graue Rauten gekennzeichnet. Um bei Positionen, die größer als die gemessenen Werte sind, ein unphysikalisches Verhalten, wie beispielsweise negative Werte zu verhindern, wird für die Butan- und Propen-Flammen bei 9.48 mm der gemessene Wert der Methan-Flammen verwendet. Die Berechnung des Wär-

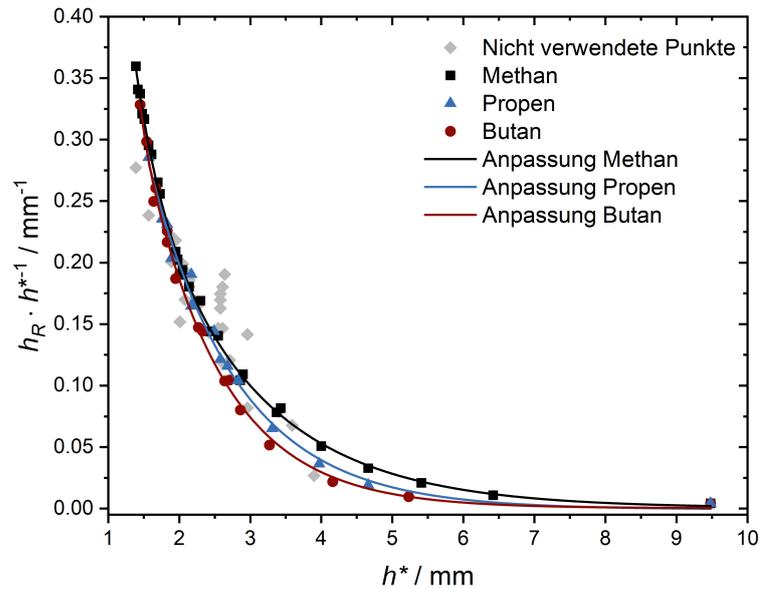


Abbildung 8.3.: Auftragung des Wärmeverlustkoeffizienten h_R nach Gleichung 8.2 pro Flammenposition h^* in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* mit exponentieller Anpassung,
 $h_{R,Me} = (3.8 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-h^*/0.37 \text{ mm}) + 0.65 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-h^*/1.59 \text{ mm}) + 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}) \cdot h^*$
 (schwarz, Methan),
 $h_{R,P} = (0.37 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-h^*/1.25 \text{ mm}) + 0.62 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-h^*/1.25 \text{ mm}) - 7.0 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}) \cdot h^*$
 (blau, Propen),
 $h_{R,B} = (64743 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-h^*/0.0967 \text{ mm}) + 1.18 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-h^*/1.08 \text{ mm}) + 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}) \cdot h^*$
 (rot, Butan). Verwendete Daten aus [38]. Die grauen Werte wurden bei der Erstellung der Anpassungsfunktion nicht berücksichtigt.

meverlustkoeffizienten h_R erfolgt für je Methan (Me), Propen (P) und Butan (B) nach den Gleichungen

$$h_{R,Me} = (3.8 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-h^*}{0.37 \text{ mm}}\right) + 0.65 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-h^*}{1.59 \text{ mm}}\right) + 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}) \cdot h^* \quad (8.3)$$

$$h_{R,P} = (0.37 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-h^*}{1.25 \text{ mm}}\right) + 0.62 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-h^*}{1.25 \text{ mm}}\right) - 7.0 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}) \cdot h^* \quad (8.4)$$

$$h_{R,B} = (64743 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-h^*}{0.0967 \text{ mm}}\right) + 1.18 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-h^*}{1.08 \text{ mm}}\right) + 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}) \cdot h^* \quad (8.5)$$

Diese Funktionen ermöglichen die Berechnung des Wärmeverlusts über die Brennermatrix bei Kenntnis der Flammenposition. Durch die Erweiterung der Anpassungsfunktion entfällt eine Extrapolation bei weiter von dem Brenner entfernten Positionen. Der durch die Funktionen umfasste Bereich von 1.39, 1.45 beziehungsweise 1.57 mm bis 9.48 mm deckt einen

sehr großen Höhenbereich ab. Die geringe Position (1.39 mm) wurde dabei durch einen für Niederdruckflammen vergleichsweise hohen Druck von 160 mbar erhalten. Durch die brennstoffreiche Methan-Flamme mit einer Stöchiometrie von $\phi = 1.9$ wurde eine Flammenposition von 9.48 mm erhalten. Bei diesen Flammenbedingungen handelt es sich um Extreme. Der Kammerdruck in Niederdruckflammen liegt typischerweise eher um 40 bis 50 mbar, sodass eine geringere Flammenposition als 1.39 mm eher unwahrscheinlich ist. Auch können sich bei Flammen, die weit von der Brenneroberfläche lokalisiert sind, Probleme mit der Stabilität ergeben, sodass in typischen experimentellen Konfigurationen keine weiter entfernten Flammen zu erwarten sind. Generell ist zu beachten, dass der Wärmeverlustkoeffizient h_R für geringere Höhen auch ein unphysikalisches Verhalten zeigen kann. Die Wärmeverlustkoeffizienten der drei Brennstoffe steigen bei sehr geringen Positionen stark an, erreichen ein Maximum und fallen bei geringeren Positionen wieder ab. Tatsächlich wird aber erwartet, dass die Wärmeabfuhr über das Kühlwasser bei geringeren Flammenpositionen weiter zunimmt. Für den Wärmeverlustkoeffizienten der Butan-Flammen werden bei geringen Abständen auch Verlustkoeffizienten größer Eins erhalten (vgl. Abbildung 8.5). Die Berechnung des Wärmeverlustkoeffizienten sollte daher nur in dem von den Funktionen umfassten Bereich (Methan: 1.39–9.48 mm, Propan: 1.57–9.48 mm, Butan: 1.45–9.48 mm) erfolgen.

8.2.2. Emission im infraroten Spektralbereich

Neben der Wärmeabfuhr über die gekühlte Matrix ist eine Wärmeübertragung durch emittierte Strahlung möglich. In der Literatur wird die Emission von Flammen experimentell und theoretisch^[156] betrachtet, wobei besonders die Emission in turbulenten Flammen untersucht wird, da vor allem bei nicht-vorgemischten turbulenten Flammen ein großer Teil der freigesetzten Energie über Strahlung abgeführt wird.^[157, 158] Auch bei laminaren vorgemischten Flammen wird die Temperatur in dem Bereich nach der Flamme durch die Strahlung von Gasen verringert.^[159] Nach Gaydon^[79] betrage der Anteil der Strahlung im UV/vis-Bereich meist weniger als 0.4% und sei für beispielsweise Wasserstoff-Flammen nahezu vernachlässigbar. Im infraroten Spektralbereich hingegen werden zwischen 2 und 20% der durch Verbrennung entstehenden Wärme abgestrahlt. Fristorm^[160] beschreibt einen im Vergleich zu über andere Prozesse übertragener Energie geringen Strahlungsfluss. So sei eine Unterscheidung zwischen der Strahlung aus der Flammenfront und den Verbrennungsprodukten wichtig. Verluste über Strahlungsprozesse seien in der Flammenfront aufgrund der geringen Verweilzeit und der Transparenz der Gase gering.^[160]

Wie bereits in Kapitel 8.1 zusammengefasst, wurden bei der Entwicklung des im Rahmen meiner Masterarbeit entwickelten Temperaturmodells Graf 2017^[38] Strahlungsverluste vernachlässigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mittels FTIR-Spektroskopie die Emission unterschiedlicher Flammen zwischen 1250 und 7500 cm^{-1} untersucht, die in Kapitel 7 ausführlich diskutiert worden ist. Dabei wurde bereits festgestellt, dass das beobachtete Spektrum stark von der vorliegenden Temperatur und auch den gebildeten Spezies abhängig ist. Es

wird erwartet, dass die Gesamtemission proportional zum Wärmeverlust über Strahlungsprozesse ist. Die Emission sollte, wie die über den Brenner abgeführte Wärme, von der Leistung der Flamme abhängen. Vergleichbar zum Wärmeverlustkoeffizienten h_R wird für die Flammen daher ein Emissionskoeffizient I_R aus dem Verhältnis des Integrals des zugänglichen Spektralbereichs und der Leistung der Flamme P_f nach

$$I_R = \frac{\text{Integral}_{1250-7500}}{P_f} \cdot g \frac{[\text{kW}]}{[\text{a.u.}]} \quad (8.6)$$

bestimmt. Durch den Faktor g mit einem Wert von 1 wird I_R dimensionslos. Analog zum Wärmeverlustkoeffizienten wird I_R gewichtet mit der Flammenposition h^* in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* aufgetragen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.4 gezeigt. Es sind die Verhältnisse der Methan-, Ethan-, Propen- und Butan-Flammen zu sehen. Alle hier verwendeten integrierten FTIR-Spektren wurden bei einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 37$ mm und damit im Abgas aufgenommen. Das Verhältnis des Emissionskoeffizienten gewichtet mit der Flammenposition fällt unabhängig von dem verwendeten Brennstoff mit zunehmender Flammenposition exponentiell ab. An die Daten wurde eine exponentielle Anpassung vorgenommen, wobei nur jene verwendet worden sind, die Teil der Stöchiometrie- und Druckserien waren. Die übrigen gemessenen Daten der Kohlenwasserstoff-Flammen sind als graue Rauten in der Abbildung gekennzeichnet. Der Verlauf wird durch die Kurve mit der Gleichung

$$I_R = (0.26 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{h^* - 1.489 \text{ mm}}{0.14 \text{ mm}}\right) + 0.90 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{h^* - 1.489 \text{ mm}}{0.76 \text{ mm}}\right) + 0.40 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{h^* - 1.489 \text{ mm}}{15 \text{ mm}}\right) - 0.136 \text{ mm}^{-1}) \cdot h^* \quad (8.7)$$

beschrieben. Anhand des Verlaufs kann für die untersuchten Flammen die Tendenz abgeleitet werden, dass nah an der Brenneroberfläche stabilisierte Flammen eine höhere Gesamtemission aufweisen. Zunächst wird für die Emission allerdings keine Abhängigkeit von der Flammenposition, sondern, wie bereits in Kapitel 7 beschrieben, eine Abhängigkeit von der Spezieszusammensetzung und der vorliegenden Flammentemperatur erwartet. Von der Flammenposition h^* kann nicht direkt auf die Temperatur geschlossen werden. Der Datenpunkt bei 9.48 mm ergibt sich beispielsweise durch eine brennstoffreiche Methan-Flamme (Methan-3-1.9), für welche eine Temperatur im Abgas von $T_g = 2280 \text{ K}^{[38]}$ gemessen wurde. Die mit Gaseq^[131] berechneten Molenbrüche im Abgas betragen $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.25$, $x_{\text{CO}_2} = 0.04$ und $x_{\text{CO}} = 0.23$. Wird im Vergleich dazu eine stöchiometrische Methan-Flamme (Methan-3-1.0) betrachtet, kann ein höherer Molenbruch für Wasser ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$) und CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = 0.09$) beobachtet werden, während der Molenbruch von CO ($x_{\text{CO}} = 0.12$) geringer ist. Trotz geringerer Flammentemperatur ($T_g = 2007 \text{ K}^{[38]}$) kann aufgrund des höheren Anteils der stärkeren Emitter H_2O und CO_2 daher eine höhere Gesamtemission beobachtet werden.

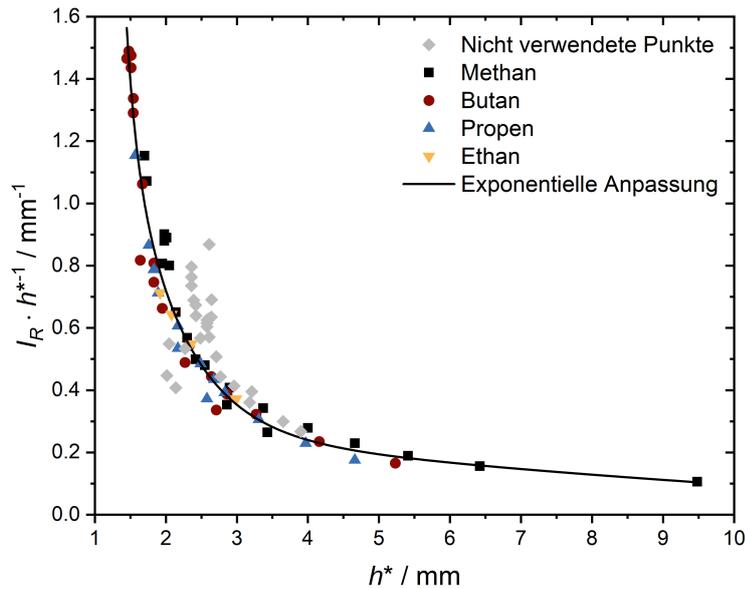


Abbildung 8.4.: Auftragung des Emissionskoeffizienten I_R nach Gleichung 8.6 pro Flammenposition h^* in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* in einer exponentiellen Anpassung zusammengefasst für die verschiedenen Brennstoffe,

$$I_R = (0.26 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-(h^* - 1.489 \text{ mm})/0.14 \text{ mm}) + 0.90 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-(h^* - 1.489 \text{ mm})/0.76 \text{ mm}) + 0.40 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-(h^* - 1.489 \text{ mm})/15 \text{ mm}) - 0.136 \text{ mm}^{-1}) \cdot h^*$$
 Die grauen Werte wurden nicht zur Berechnung der Anpassungsfunktion verwendet. Die verwendeten Positionen stammen aus ^[38].

Vergleich von h_R und I_R

Der Verlauf der Wärmeverlustkoeffizienten $h_{R,Me}$ und $h_{R,B}$ sowie des Emissionskoeffizienten I_R mit der Flammenposition h^* ist in Abbildung 8.5 gezeigt. Sowohl die Wärmeverlustkoeffizienten als auch der Emissionskoeffizient werden mit zunehmender Flammenposition geringer. Ein wichtiger Unterschied in den Verläufen liegt in dem Verhalten bei vergleichsweise weit von der Brenneroberfläche entfernten Positionen. Der Wärmeverlustkoeffizient nähert sich zunehmend einem Wert von Null an, während für den Emissionskoeffizienten noch ein Betrag vorhanden ist.

Problematisch ist es, den Anteil der Flammenleistung zu bestimmen, der über Strahlungsprozesse abgeführt wird. In dem Wärmeverlustkoeffizienten h_R wird auch ein gewisser Anteil des Emissionskoeffizienten I_R vorhanden sein, da der Brenner auch durch Strahlung aufgewärmt werden kann. Hinzu kommt, dass mit dem verwendeten integrierten Intervall zur Berechnung von I_R nicht der gesamte Spektralbereich umfasst wird und damit Teile unberücksichtigt bleiben. Auch kann es durch Absorptionsprozesse der Flammengase zu einer Veränderung des eigentlich emittierten Spektrums kommen. Generell wird erwartet, dass I_R geringer als h_R ist, da Flammen, die weiter von der Brenneroberfläche entfernt sind, sich tendenziell zunehmend der adiabatischen Temperatur annähern, während es bei Flammen, die nah an der Brenneroberfläche lokalisiert sind, eher zu einer größeren Temperaturabnahme kommt. Der Faktor g

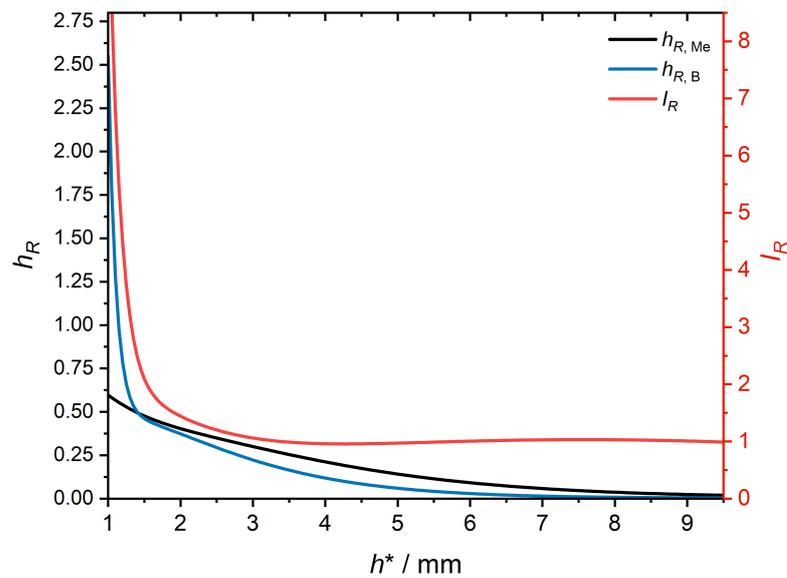


Abbildung 8.5.: Auftragung der Wärmeverlustkoeffizienten $h_{R, \text{Me}}$ (Gleichung 8.3) und $h_{R, \text{B}}$ (Gleichung 8.5) und des Emissionskoeffizienten I_R (Gleichung 8.7) in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* .

wird daher eher kleiner 1 sein, kann allerdings nicht beziffert werden.

Mithilfe von Cantera^[133] und unter Verwendung des GRI-Mechanismus^[73] berechnete Temperaturprofile zweier Methan- und Wasserstoff-Flammen je mit und ohne das dort hinterlegte Strahlungsmodell sind in Abbildung 8.6 gezeigt. Es handelt sich hierbei um je eine stöchiometrische und eine brennstoffreiche Flamme ($\phi = 1.8$). Es ist zu erkennen, dass es bei der Berücksichtigung der Strahlung zu einer Abnahme der Temperatur kommt. Für die stöchiometrische Methan-Flamme wird dabei die größte Differenz zwischen den Temperaturprofilen im Abgas beobachtet. Dies ist damit zu erklären, dass in dem Strahlungsmodell die Emission von Wasser und Kohlenstoffdioxid betrachtet wird. Da in den Wasserstoff-Flammen kein CO_2 vorliegt, ist in diesen Flammen die Temperaturabnahme aufgrund der Strahlung geringer. Der Einfluss der Strahlung kann durch diese Berechnung abgeschätzt werden. Für die hier gezeigten Flammen liegt die Verringerung teils außerhalb des experimentellen Fehlers der Temperaturmessungen und ist daher als ein möglicher Kühleffekt nicht auszuschließen. Insgesamt wird aber auch ohne eine Berücksichtigung von Wärmeverlusten über Strahlung eine deutlich geringere Temperatur als die adiabatische Temperatur beschrieben.

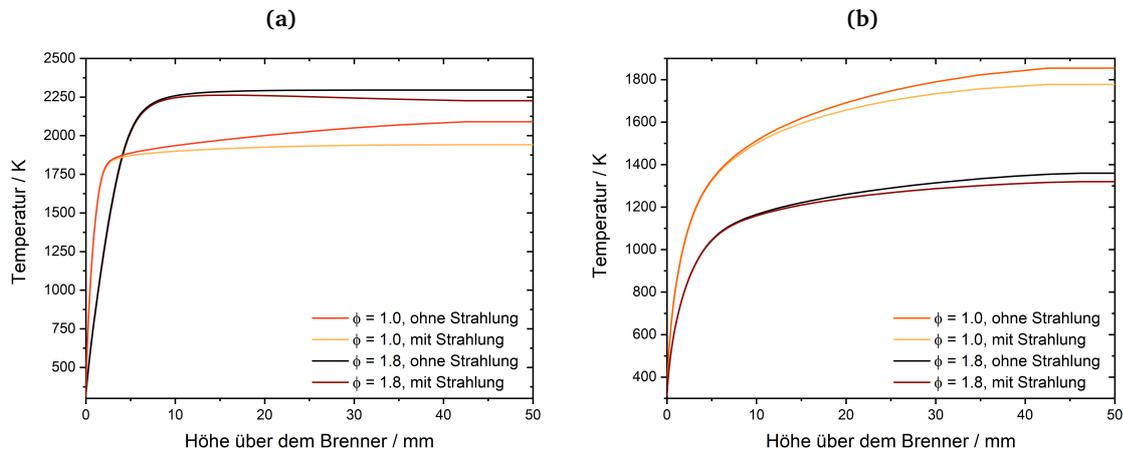


Abbildung 8.6.: Mittels Cantera^[133] und unter Verwendung des GRI-Mechanismus^[73] berechnete Temperaturprofile von je einer stöchiometrischen ($\phi = 1.0$) und brennstoffreichen ($\phi = 1.8$) (a) Methan- und (b) Wasserstoff-Flamme mit und ohne Berücksichtigung der Strahlung.

8.3. Zusammenhang zwischen den Kühleffekten und der Flammentemperatur

Durch das Modell zur Berechnung von Flammentemperaturen Graf 2017^[38] wird die relative Abweichung (Gleichung 4.2) als Funktion der Flammenposition, der Kaltgasgeschwindigkeit und der Wärmeabfuhr über den Brenner beschrieben. Wie für die Betrachtung des Wärmeverlusts über die Brennerkühlung basierten auch diese Korrelationen auf einigen gemessenen Temperaturen im Abgas von Methan-, Butan- und Propen-Flammen bei zum Beispiel unterschiedlichen Drücken und verschiedenen Stöchiometrien. Zum Test der Korrelation wurde das beschriebene Modell unter anderem auf weitere Butan- und Propen-Flammen angewendet. Da für einige im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Butan-Flammen große Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen beobachtet wurden, wird im Folgenden die Funktion zur Berechnung der Temperaturen von Propen- und Butan-Flammen betrachtet. In Abbildung 8.7 sind die nach dem in ^[38] beschriebenen Zusammenhang aufgetragenen Daten gezeigt. Dabei sind neben den zur Erstellung der Funktionen verwendeten Daten, auch die Daten der Flammen gezeigt, die zum Test des Modells verwendet worden sind. Die Butan-Flammen aus dieser Arbeit sind in der Abbildung nicht gezeigt, da für diese die Wärmeabfuhr über das Kühlwasser nicht bestimmt wurde. In der Auftragung kann für x -Werte zwischen 0 und 0.05 eine auffällige Abweichung zwischen der bestimmten Korrelationsfunktion und den Daten der Butan- und Propen-Flammen aus ^[38] erkannt werden. Die Daten bei x -Werten größer 0.05 wurden zur Bestimmung der Funktion verwendet, sodass in diesem Bereich keine große Abweichung gegeben ist. Diese Datenpunkte entsprechen den Flammen mit erhöhtem Druck und weisen alle stöchiometrische Bedingungen auf. Bei geringeren x -Werten sind un-

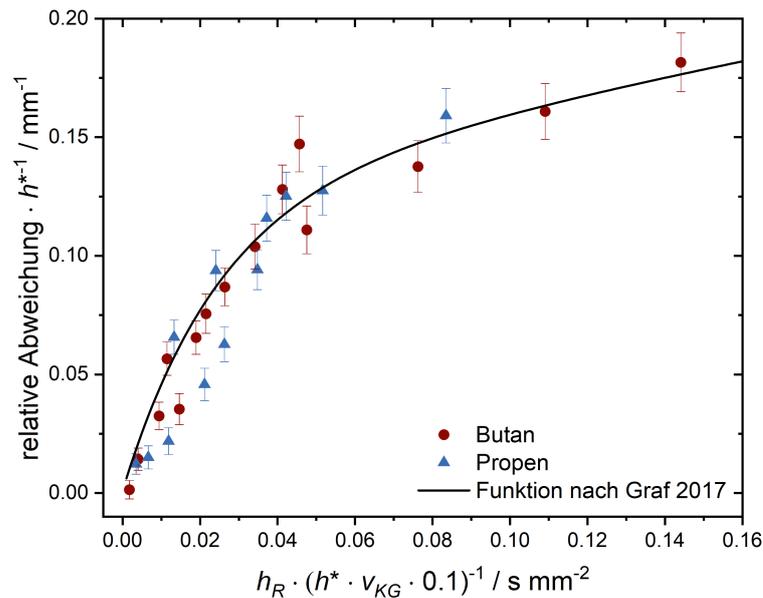


Abbildung 8.7.: Relative Abweichung pro Flammenposition h^* aufgetragen gegen den Wärmeverlustkoeffizienten h_R pro Flammenposition h^* und Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} . Der eingezeichnete Verlauf entspricht der Funktion zur Beschreibung des Zusammenhangs nach [38]. Verwendete Daten der Butan- (rot) und Propen-Flammen (blau) aus [38].

ter anderem die Daten der Flammenbedingungen mit unterschiedlichen Stöchiometrien zu finden. Da die Werte der beiden brennstoffarmen Butan-Flammen oberhalb der Kurve liegen, die der brennstoffreichen Butan- und Propen-Flammen allerdings tendenziell unterhalb der Kurve, ist ein Hinweis gegeben, dass für die vollständige Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der relativen Abweichung und den experimentellen Parametern auch die Stöchiometrie berücksichtigt werden muss.

8.3.1. Modell mit Berücksichtigung der Stöchiometrie

Um einen Einfluss der Stöchiometrie auf die relative Abweichung mit einzubeziehen, wird der Wärmeverlustkoeffizient neben der Kaltgasgeschwindigkeit und der Flammenposition auch mit der Stöchiometrie gewichtet. Wie zuvor wird die Temperatur im Abgas verwendet und die Kaltgasgeschwindigkeit bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen berechnet. Die sich so ergebenden Datenpunkte sind in Abbildung 8.8a gezeigt. Für diese Auftragung wurden nur Daten aus [38] verwendet, da für diese auch die Wärmeabfuhr über den Brenner gemessen worden ist und so noch keine berechneten Werte verwendet werden müssen. Es kann erkannt werden, dass die Datenpunkte aus Abbildung 8.7, die zuvor eine große Abweichung von der Korrelationsfunktion zeigen, jetzt eine größere Übereinstimmung aufweisen. Die Anpassung der Daten wurde für die Methan-Flammen (Me) und zusammengefasst für die Propen- und

Butan-Flammen (PB) vorgenommen:

$$\frac{\text{relative Abweichung}}{h^*} M_{h_R, \text{Me}} = -0.082 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{x}{-0.0102 \text{ s mm}^{-2}}\right) - 0.43 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{x}{-0.47 \text{ s mm}^{-2}}\right) + 0.51 \text{ mm}^{-1} \quad (8.8)$$

$$\frac{\text{relative Abweichung}}{h^*} M_{h_R, \text{PB}} = -0.13 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{x}{-0.0259 \text{ s mm}^{-2}}\right) + 0.027 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{x}{0.14 \text{ s mm}^{-2}}\right) + 0.106 \text{ mm}^{-1} \quad (8.9)$$

$$\text{mit } x = h_R \cdot (h^* \cdot \nu_{KG} \cdot \phi \cdot 0.1)^{-1}$$

Durch die Berücksichtigung der Stöchiometrie wird für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Butan-Flammen allerdings nur eine wenig genauere Berechnung der Temperatur erwartet, da mit Ausnahme von vier Bedingungen alle Flammen stöchiometrisch sind. Um zu prüfen, ob durch diesen Zusammenhang eine Systematik für die Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Temperaturen erkannt werden kann, erfolgt ein Vergleich zwischen diesen Daten und den Funktionen nach den Gleichungen 8.8 und 8.9. Die Wärmeverlustkoeffizienten werden hierzu mit der jeweiligen Flammenposition nach Gleichung 8.5 berechnet. Die sich ergebenden Werte sind in Abbildung 8.8b mit den Verläufen nach Gleichung 8.8 und 8.9 gezeigt. Anhand der Abbildung wird deutlich, dass bei x -Werten zwischen 0 und 0.05 eine viel zu große Abweichung zwischen den Daten und der Funktion vorliegt. Durch die sehr großen Unterschiede in den Werten der relativen Abweichung pro Flammenpositionen in einem sehr kleinen Intervall von x -Werten ist erkennbar, dass es bei der Berechnung der Flammentemperatur zu sehr großen Abweichungen im Vergleich zu den gemessenen Temperaturen kommen würde. Da die Werte auch bei der Berücksichtigung des Fehlers in der Flammentemperatur von $\Delta T = \pm 50 \text{ K}$ keine Übereinstimmung mit der Funktion zeigen, wird deutlich, dass die bisherigen Verbesserungen in der Berechnung des Wärmeverlusts über den Brenner und der Berücksichtigung der Stöchiometrie zur Beschreibung nicht ausreichend sind. Allerdings liegen einige Datenpunkte der Butan-Flammen auch oberhalb der Anpassungsfunktion der Methan-Flammen und scheinen eher durch den Verlauf der Anpassungsfunktion der Methan-Flammen oder einer Mittelung der beiden Funktionen beschreiben zu werden. Daher könnten einerseits die berücksichtigten Parameter noch keine vollständige Beschreibung liefern oder aber andererseits die Wahl der Funktion zur Berechnung der Temperatur allein auf Grundlage der Kettenlänge ein zu stark vereinfachtes Kriterium sein.

8.3.2. Verallgemeinerung für andere Brennstoffe

Bislang wurden nur die Temperaturen von Methan-, Propen- und Butan-Flammen betrachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden aber auch die Temperaturen von Flammen verschiedener Brennstoffe betrachtet, die nicht Teil der Korrelation waren. Für diese Flammen wurde mit

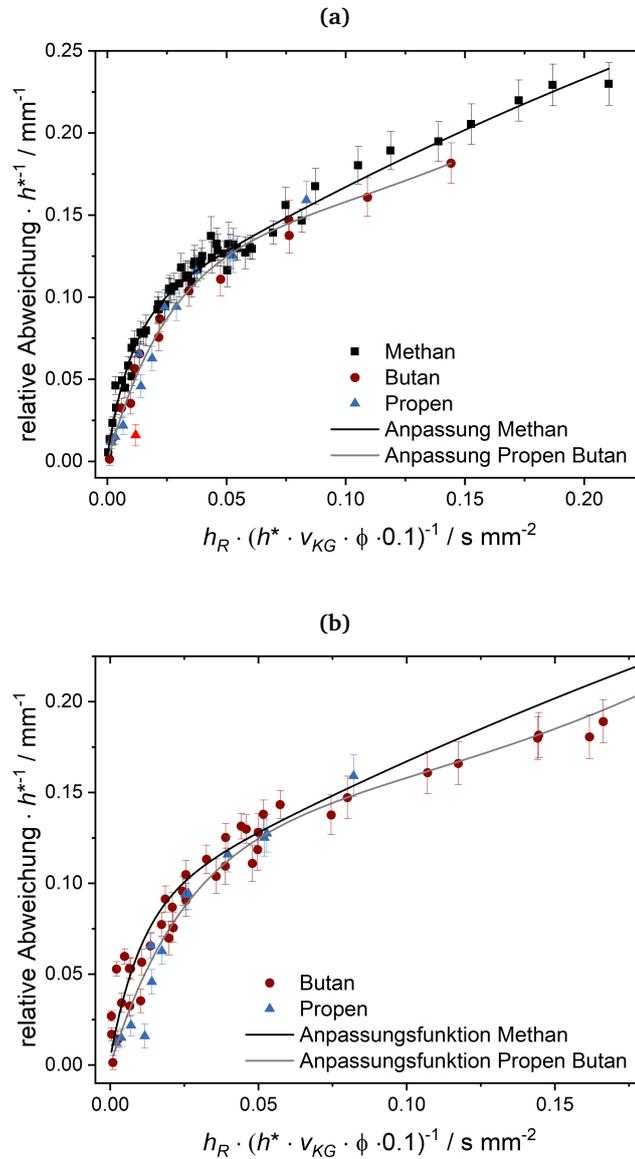


Abbildung 8.8.: (a) Relative Abweichung pro Flammenposition h^* aufgetragen gegen den Wärmeverlustkoeffizienten h_R pro Flammenposition h^* , Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} und der Stöchiometrie ϕ mit exponentieller Anpassung.

Methan: $(\text{relative Abweichung}/h^*)_{M_{h_R, Me}} = -0.082 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(x/-0.0102 \text{ s mm}^{-2}) - 0.43 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(x/-0.47 \text{ s mm}^{-2}) + 0.51 \text{ mm}^{-1}$ (schwarz),

Propen/Butan: $(\text{relative Abweichung}/h^*)_{M_{h_R, PB}} = -0.13 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(x/-0.0259 \text{ s mm}^{-2}) + 0.027 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(x/0.14 \text{ s mm}^{-2}) + 0.106 \text{ mm}^{-1}$ (grau)

mit $x = h_R \cdot (h^* \cdot v_{KG} \cdot \phi \cdot 0.1)^{-1}$. Der hellrot gekennzeichnete Wert (entspricht Propen-1-1.6) wurde in der Anpassung nicht berücksichtigt. Verwendete Daten aus [38].

(b) Die Anpassungsfunktionen aus Abbildung (a) mit den Messdaten verschiedener Butan- und Propen-Flammen. Verwendet wurden neben den Daten aus [38] auch die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Flammenpositionen und Temperaturen für die Butan-Flammen. Die Berechnung des Wärmeverlustkoeffizienten erfolgte für die Datenpunkte nach Gleichung 8.4 für alle Propen- und nach Gleichung 8.5 für alle Butan-Flammen.

den verschiedenen Modellen, mit dem Modell Graf 2017^[38] sowie dem hier erweiterten Modell (M_{h_R}), die Flammentemperatur im Abgas berechnet. Für alle Flammen wurden dabei die entsprechenden Funktionen auf Basis der Butan-Flammen sowohl für den Wärmeverlustkoeffizienten als auch die relative Abweichung verwendet. Die Abweichungen, die sich zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur ergeben, sind in Abbildung 8.9 in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* gezeigt. Insgesamt kann erkannt werden, dass die Abweichungen bei der Verwendung des erweiterten Modells unter Berücksichtigung der Stöchiometrie und der Erweiterung der Funktion für die Wärmeabfuhr über den Brenner (M_{h_R}) geringfügig reduziert werden konnten. Zwischen Flammenpositionen von 1.5 und 3.5 mm werden negative und positive Abweichungen beobachtet, während hingegen auffällig ist, dass für alle Flammen oberhalb einer Position von 3.5 mm eine zu hohe Modelltemperatur berechnet wird. Da die berechneten Temperaturen für die Flammen größer als die gemessene Temperatur sind, ist ein eindeutiger Hinweis gegeben, dass die Temperaturverringerung durch die verwendeten Gleichungen nicht ausreichend beschrieben werden kann. Da die Funktion zur Berechnung des Wärmeverlustkoeffizienten bereits für weit entfernte Positionen optimiert worden ist und alle Temperaturen unter Verwendung der Funktionen der Butan-Flammen berechnet worden sind, ist davon auszugehen, dass dies kein Effekt der Flammenposition ist, sondern die relative Abweichung tatsächlich eher der von Propen- oder Methan-Flammen entspricht. Somit wird keine korrekte Beschreibung der Kühlprozesse erhalten. Es müssen daher Kriterien bestimmt werden, anhand derer die entsprechenden Funktionen zur Berechnung der Temperatur ausgewählt werden.

Als entscheidend für die Wärmeabfuhr über den Brenner werden nicht die gebildeten Verbrennungsprodukte angenommen, die erst weiter von dem Brenner entfernt gebildet werden, sondern die durch den Brenner einströmenden Gase. Dabei unterscheiden sich die Wärmekapazität C_p und die Temperaturleitfähigkeit α des Gasgemisches zu Beginn der Reaktion abhängig von den gewählten Bedingungen, Zusammensetzungen und Bestandteilen, erheblich. Die Wärmekapazität und die Temperaturleitfähigkeit werden aus den Berechnungen mit Gaseq^[131] erhalten. Die Temperaturleitfähigkeit α setzt sich aus der Wärmeleitfähigkeit λ , der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p nach

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (8.10)$$

zusammen.^[161]

In Abbildung 8.10 sind die Wärmekapazität C_p und die Temperaturleitfähigkeit α in Abhängigkeit von der Differenz zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g gezeigt. Betrachtet werden in diesem Fall die berechneten Temperaturen, die unter Verwendung des hier vorgestellten Modells (M_{h_R}) bestimmt worden sind. Für negative Differenzen, also den Fall, dass die Modelltemperatur kleiner als die gemessene Temperatur ist, werden Wärmekapazitäten größer $34.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und Temperaturleitfähigkeiten kleiner gleich

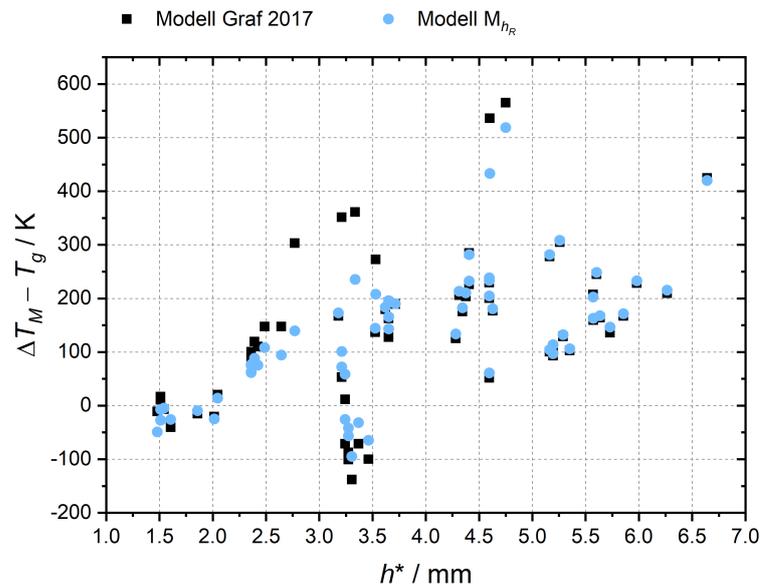


Abbildung 8.9.: Abweichungen zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* . Gezeigt sind die Flammen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind. Die berechneten Temperaturen wurden je mit dem hier vorgestellten Modell M_{h_r} (blau) und auf Basis des Modells Graf2017^[38] (schwarz) bestimmt. Für alle Flammenbedingungen erfolgte die Berechnung nach den jeweiligen Gleichungen auf Basis der Butan-Daten.

$4.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ beobachtet. Allerdings ist die höchste negative Abweichung auch mit -95 K gegeben, die übrigen Werte liegen innerhalb oder nur wenige Grad oberhalb des experimentellen Fehlers der Temperaturmessungen von $\Delta T = \pm 50 \text{ K}$. Für positive Differenzen, also einer zu hohen berechneten Temperatur T_M im Vergleich zur gemessenen T_g , können grobe Abhängigkeiten zwischen den Differenzen und den Eigenschaften beobachtet werden. Für Differenzen zwischen 0 und 100 K liegen tendenziell Wärmekapazitäten größer als $32.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und Temperaturleitfähigkeiten kleiner als $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ vor. Während für Differenzen zwischen 100 und 200 K die Wärmekapazität auch tendenziell größer als $32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist, liegt die Temperaturleitfähigkeit zwischen $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $5.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für Differenzen größer 200 K können eher Wärmekapazitäten kleiner als $36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und Temperaturleitfähigkeiten größer $4.32 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ beobachtet werden.

Insgesamt ist also zu erkennen, dass ein Zusammenhang zwischen der Abweichung der Modelltemperatur und der Wärmekapazität sowie der Temperaturleitfähigkeit des Gasgemisches zu Beginn der Reaktion vorliegt. Für Wärmekapazitäten größer als $36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und Temperaturleitfähigkeiten unterhalb von $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sind die Abweichungen vergleichsweise gering, sodass für diese Flammen eine gute Beschreibung durch die Korrelationen, die für die Butan-Flammen bestimmt worden sind, anzunehmen ist. Für geringere Wärmekapazitäten werden höhere Temperaturleitfähigkeiten und auch größere Abweichungen zwischen der berechneten und gemessenen Temperatur bestimmt. Auf Grundlage der beobachteten Zusammenhänge zwischen den Abweichungen der Temperaturen und den betrachteten Eigenschaf-

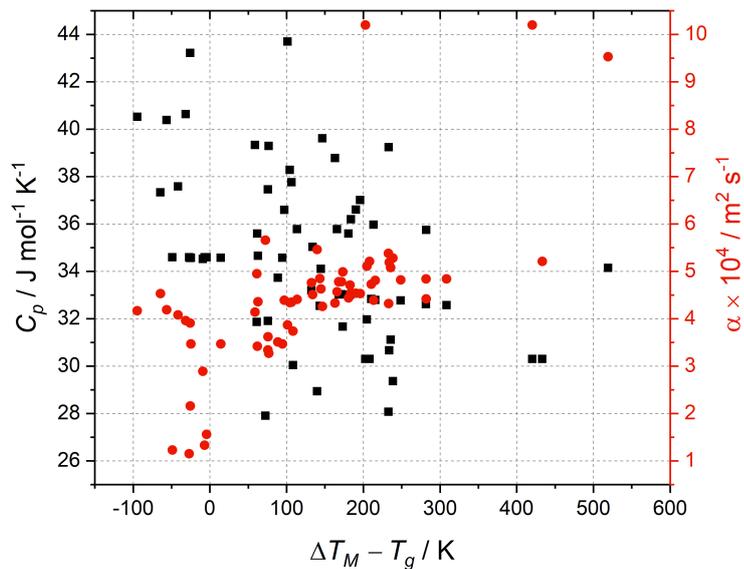


Abbildung 8.10.: Mit Gaseq^[131] berechnete Wärmekapazität C_p und Temperaturleitfähigkeit α in Abhängigkeit von der Differenz zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g nach Modell $M_{h_R, PB}$ für Flammen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind.

ten werden daher Kriterien festgelegt, welche Korrelationen zur Berechnung der Temperatur genutzt werden sollen. Neben der Berechnung der Temperaturen nach den Funktionen basierend auf den Methan- und Butan-Flammen-Daten wird auch der Mittelwert, der sich aus diesen beiden Funktionen bestimmten Temperaturen ergibt, verwendet. Die Unterteilung wird abhängig von der Wärmekapazität C_p (in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) und auch teils der Temperaturleitfähigkeit α (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) wie folgt vorgenommen:

- | | |
|---|--|
| • $C_p \leq 28$ | $M_{h_R, Me}$ |
| • $28 < C_p \leq 30$ und $\alpha \geq 2.0 \cdot 10^{-4}$ | $M_{h_R, Me}$ |
| • $28 < C_p \leq 30$ und $\alpha < 2.0 \cdot 10^{-4}$ | Mittelwert $M_{h_R, Me}$ und $M_{h_R, PB}$ |
| • $30 < C_p \leq 33$ und $\alpha \geq 4.4 \cdot 10^{-4}$ | $M_{h_R, Me}$ |
| • $30 < C_p \leq 33$ und $\alpha < 4.4 \cdot 10^{-4}$ | Mittelwert $M_{h_R, Me}$ und $M_{h_R, PB}$ |
| • $33 < C_p \leq 36$ und $\alpha > 6.0 \cdot 10^{-4}$ | $M_{h_R, Me}$ |
| • $33 < C_p \leq 36$ und $4.4 \cdot 10^{-4} \leq \alpha \leq 6.0 \cdot 10^{-4}$ | Mittelwert $M_{h_R, Me}$ und $M_{h_R, PB}$ |
| • $33 < C_p \leq 36$ und $\alpha < 4.4 \cdot 10^{-4}$ | $M_{h_R, PB}$ |
| • $36 < C_p \leq 40$ und $\alpha \geq 4.3 \cdot 10^{-4}$ | Mittelwert $M_{h_R, Me}$ und $M_{h_R, PB}$ |
| • $36 < C_p \leq 40$ und $\alpha < 4.3 \cdot 10^{-4}$ | $M_{h_R, PB}$ |
| • $C_p > 40$ | $M_{h_R, PB}$ |

Der Wärmeverlustkoeffizient wird für $M_{h_R, Me}$ nach Gleichung 8.3 ($h_{R, Me}$) und für $M_{h_R, PB}$ nach Gleichung 8.5 ($h_{R, B}$) berechnet. Da für Propen-Flammen zwar eine separate Berechnung des Wärmeverlustkoeffizienten möglich ist, eine Beschreibung der relativen Abweichung aufgrund des ähnlichen Verlaufs zusammengefasst mit den Butan-Flammen erfolgt, wird statt dieser Gleichung die Mittelung verwendet. Das zuvor bestehende Kriterium der Kettenlänge zur Wahl der Funktionen zur Berechnung der Temperatur entfällt somit. Durch die Verwendung von zwei Eigenschaften zur Ermittlung der geeigneten Funktion für Wärmekapazitäten zwischen 28 und $40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ können auch bei gleichen Wärmekapazitäten, aber verschiedenen Temperaturleitfähigkeiten unterschiedliche Funktionen genutzt werden, sodass eine differenzierte Zuordnung möglich ist. Durch die Mittelung der Temperaturen soll die Berechnung von der Temperatur von Flammen ermöglicht werden, deren Eigenschaften sich nicht klar den Eigenschaften von Methan oder Propen/Butan zuordnen lassen, und damit ein abrupter Wechsel zwischen den Korrelationsfunktionen mit möglicherweise sehr großen Temperaturdifferenzen vermieden werden.

8.3.3. Vergleich der Modelle

Das hier weiterentwickelte Modell zur Berechnung von Flammentemperaturen mit der erweiterten Korrelationsfunktion wird als M_{h_R} bezeichnet. Sofern nicht anders angegeben, werden im Folgenden die vorgestellten Kriterien zur Wahl der Funktion zur Berechnung verwendet. Durch den Index wird gekennzeichnet, ob die Berechnung der Temperatur nach den Funktionen auf Basis der Methan-Flammen (Me) oder der Propen- und Butan-Flammen (PB) erfolgt. Unter Verwendung des Modells M_{h_R} und dem bestehenden Modell Graf 2017^[38] werden zunächst die Temperaturen der Methan-, Butan- und Propen-Flammen berechnet und die Abweichung zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur betrachtet. Für das Modell Graf 2017^[38] werden die dort beschriebenen Funktionen zur Berechnung des Wärmeverlusts und der Temperatur sowie das Kriterium der Kettenlänge zur Wahl der Funktion verwendet. Die Abweichung zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g ist in Abbildung 8.11 für die drei Brennstoffe und die beiden Modelle in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* gezeigt. In Tabelle B.1 sind neben den zur Berechnung benötigten Größen und den sich ergebenden berechneten Temperaturen auch die jeweilige Abweichung zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur für die Flammen aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind.

Für die Methan-Flamme werden für beide Modelle Abweichungen zwischen -132 und 106 K beobachtet, wobei die Abweichungen insgesamt zum Großteil zwischen $\Delta T = \pm 100 \text{ K}$ liegen. Für das bestehende Modell (Graf 2017) fällt auf, dass der Flamme mit der größten Entfernung vom Brenner (9.48 mm, Methan-3-1.9) mit -132 K die größte Abweichung aufweist. Für das erweiterte Modell M_{h_R} hingegen beträgt die Abweichung nur noch 2 K . Diese Verbesserung ist einerseits auf die Erweiterung der Funktion zur Berechnung von h_R zurückzuführen, da bei Berechnung bei dieser Position bislang eine Extrapolation vorgenommen werden muss-

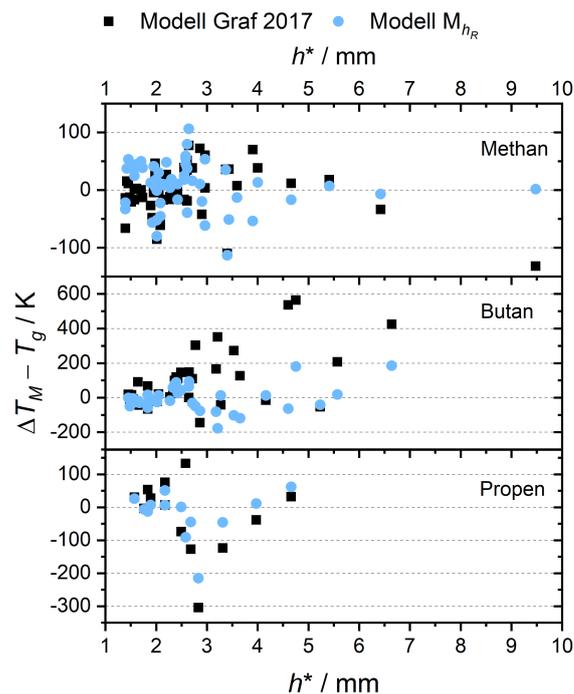


Abbildung 8.11.: Abweichungen zwischen den berechneten Temperaturen T_M und den gemessenen Temperaturen T_g (bei $HAB = 24\text{--}29\text{ mm}$ für die Daten aus ^[38] bzw. $HAB = 20.2\text{ mm}$) in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* . Die berechneten Temperaturen wurden je mit dem hier vorgestellten Modell M_{h_R} (blau) und auf Basis des Modells Graf 2017^[38] (schwarz) bestimmt. Neben der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Flammentemperaturen und Positionen wurden auch Daten aus ^[38] verwendet.

te. Des Weiteren kann durch die Berücksichtigung der Stöchiometrie in dem Modell M_{h_R} eine bessere Beschreibung erfolgen. Eine deutliche Auswirkung der festgelegten Kriterien auf die Abweichung ist bei den betrachteten Methan-Flammen nicht zu beobachten, da nur bei einigen wenigen Flammen der Fall eintritt, dass die Temperatur durch die Mittelung der Funktion von Methan und Propen/Butan berechnet wird.

Für die Butan-Flammen allerdings kann die Differenz zwischen der berechneten und gemessenen Temperatur in dem erweiterten Modell M_{h_R} deutlich reduziert werden. Während für das Modell Graf 2017^[38] noch Abweichungen zwischen -143 und 565 K beobachtet werden, liegen diese für das Modell M_{h_R} zwischen -176 und 185 K . Sehr große Abweichungen sind beispielsweise mit 537 K für die Butan-Flamme mit der Bezeichnung Butan-0.5Ar-2.28-40-1.0 (4.60 mm) vorhanden. Da es sich in diesem Fall um eine stöchiometrische Flamme handelt und die Position nur geringfügig außerhalb des Bereiches der Funktion für h_R liegt, wird durch die Erweiterung von h_R und der Korrelation um die Stöchiometrie nur eine wenig genauere Temperatur erhalten. Aufgrund der berechneten Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit dieser Flammenbedingung erfolgt auf Grundlage der festgelegten Kriterien die Berechnung allerdings nicht nach $M_{h_R, PB}$ sondern nach $M_{h_R, Me}$. So ergibt sich eine deutlich geringere berechnete Temperatur, die eine Abweichung zur gemessenen von -63 K aufweist.

Für zwei Butan-Flammen, die bei einem Druck von $p = 20$ mbar stabilisiert worden sind, liegt mit mehr als 180 K nach wie vor eine vergleichsweise große Abweichung vor. Es ist allerdings zu beachten, dass der niedrigste Druck, der in der Erstellung der Korrelationsfunktionen berücksichtigt wurde, für die Methan-Flammen bei $p = 25$ mbar und für die Propen- und Butan-Flammen bei $p = 30$ mbar lag. Aufgrund einer nicht für den experimentellen Bereich geeigneten Funktion ist eher eine große Abweichung zu erwarten. In dem Fall der Butan-Flamme mit der Bezeichnung Butan-0.5Ar-4.55-20-1.0 liegen sowohl der Druck, als auch die Kaltgasgeschwindigkeit außerhalb des betrachteten Bereichs. Die Kaltgasgeschwindigkeit für diese Flamme betrug $v_{KG} = 141.18 \text{ cm s}^{-1}$ und lag damit deutlich oberhalb des betrachteten Bereichs von 17.10 bis 109.43 cm s^{-1} . Obwohl zwei Größen außerhalb der experimentellen Bedingungen liegen, ist die Abweichung mit 19 K sehr gering.

Für die Propen-Flammen konnten die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen durch das Modell M_{h_R} mit Ausnahme einer Flammenbedingung auf -90 bis 62 K reduziert werden. Bei der stark abweichenden Flammenbedingung handelt es sich um eine brennstoffreiche Propen-Flamme (Propen-1-1.6). Die mittels OH-PLIF gemessene Flammentemperatur beträgt $T_g = 2586 \text{ K}^{[38]}$. Mittels FTIR wurde eine Flammentemperatur im Abgas von $T_{FTIR} = 2236 \text{ K}$ bestimmt, die eine deutlich geringere Abweichung zu den berechneten Temperaturen zeigt, die je nach Modell bei 2282 K (Graf 2017) und 2372 K (M_{h_R}) liegen. Da die mittels OH-PLIF gemessene Temperatur auch im Vergleich zu den Propen-Flammen mit angrenzenden Stöchiometrien sehr hoch ist, wurde sie in Erstellung der Korrelation nicht berücksichtigt und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet.

In Abbildung 8.12 sind ebenfalls die Abweichungen zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g der übrigen Flammen aus dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* gezeigt. Auch hier wurde eine Berechnung der Temperaturen nach dem Modell Graf 2017^[38] und dem Modell M_{h_R} vorgenommen. Insgesamt konnten die positiven Abweichungen durch das überarbeitete und erweiterte Modell M_{h_R} deutlich reduziert werden. Nur sehr wenige Flammenbedingungen weisen Abweichungen außerhalb des Bereichs von -150 bis 150 K auf. Für die meisten Flammen bewegen sich die Abweichungen sogar zwischen -100 und 100 K. Die größte negative Abweichung mit -213 K liegt für eine Ethylen-Flamme mit der Bezeichnung Ethylen-1.7 (4.60 mm) vor. Im Vergleich zu dem bestehenden Modell^[38] ist die Abweichung deutlich erhöht, da gemäß den Kriterien keine Berechnung mehr mit den Funktionen auf Basis der Propen/Butan-Flammen erfolgt, sondern mit den Funktionen auf Basis der Methan-Flammen. Auch für die 1-Buten-Flamme (1-Buten-1.6, 3.46 mm) wird mit -191 K eine große Abweichung beschrieben, welche auch für das Modell M_{h_R} größer ausfällt. Die größere Abweichung ist auf die Anwendung der Kriterien zurückzuführen, da die Berechnung durch die Mittelung von $M_{h_R, Me}$ und $M_{h_R, PB}$ erfolgt.

Für beide Modelle wird für eine Methylcrotonat-Flamme (MC-0.5Ar-1.6, 4.31 mm) eine zu hohe berechnete Temperatur und damit Abweichungen größer als 200 K erhalten. Anhand dieser Flamme lassen sich gut die Auswirkungen der Wärmekapazität und der Temperaturleitfähig-

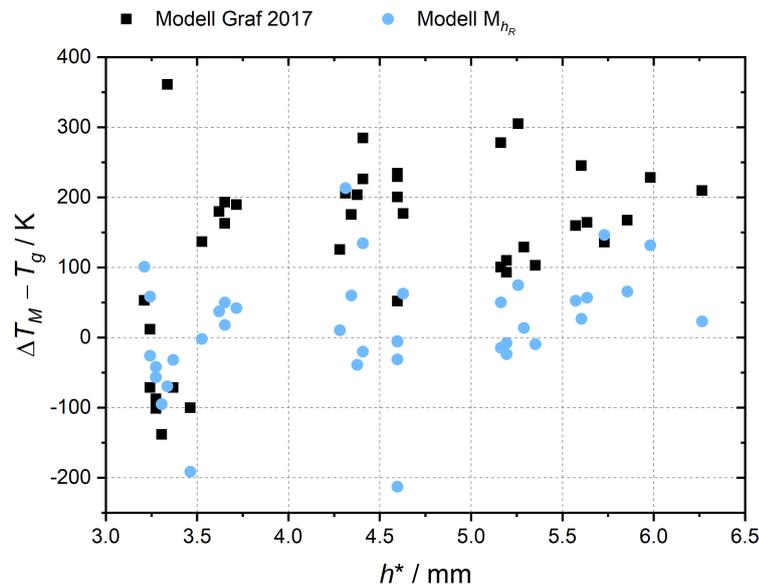


Abbildung 8.12.: Abweichungen zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* . Gezeigt sind die Flammen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, die Daten der Butan-Flammen sind aber bereits in Abbildung 8.11 enthalten. Die berechneten Temperaturen wurden je mit dem hier vorgestellten Modell M_{h_R} (blau) und auf Basis des Modells Graf 2017^[38] (schwarz) bestimmt.

keit auf die berechnete Temperatur betrachten. Für die Wärmekapazität wurde ein Wert von $C_p = 35.976 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und für die Temperaturleitfähigkeit von $\alpha = 4.39 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet und verwendet. Gemäß den festgelegten Kriterien wird in diesem Fall die Funktion $M_{h_R, PB}$ verwendet, also die Berechnung mit der für Propen- und Butan-Flammen bestimmten Funktionen vorgenommen. Allerdings liegen die Größen nur knapp innerhalb des festgelegten Bereiches. Würde zum Beispiel die Temperaturleitfähigkeit auf eine Nachkommastelle gerundet werden, so würde die Temperatur aus dem Mittelwert bestimmt werden. Die berechnete Temperatur würde dann $T_M = 2302 \text{ K}$ betragen und damit eine geringere Differenz zu der gemessenen Temperatur von $T_g = 2212 \text{ K}$ aufweisen. Bei solchen Grenzfällen ist daher auch die resultierende Temperatur aus dem angrenzenden Fall zu betrachten und das Ergebnis mit entsprechender Vorsicht zu interpretieren.

Insgesamt ist zu erkennen, dass durch die festgelegten Kriterien eine deutlich höhere Genauigkeit bei der Berechnung der Flammentemperatur erreicht wird. So kann abhängig von den vorliegenden Eigenschaften beispielsweise auch für eine Butan-Flamme eine Berechnung nach den Funktionen, die auf Basis der Methan-Daten erhalten worden sind, erfolgen. Zum Beispiel zeigt die Butan-3-1.3 Flamme ohne die Berücksichtigung der Kriterien für die Wahl der Funktion eine Abweichung zwischen 173 (M_{h_R}) und 167 K (Graf 2017). Die Flammentemperatur lag damit deutlich oberhalb der berechneten Temperatur, sodass in diesem Fall keine ausreichende Kühlung beschrieben wird. Aufgrund der Wärmekapazität von $C_p = 31.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und der Temperaturleitfähigkeit von $\alpha = 4.99 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sind nach den zuvor beschriebenen Kriteri-

en die Funktionen auf Basis von Methan zu nutzen. So wird eine Temperatur von $T_M = 2077$ K bestimmt und die Abweichung zu der gemessenen Temperatur von $T_g = 2158$ K somit deutlich reduziert. In Unterabschnitt 8.1.1 wurde anhand der Ethylen-Wasser-Flammen und der *iso*-Oktan-Wasser-Flammen diskutiert, dass teils durch die Verwendung der Funktion auf Basis von Methan eine bessere Übereinstimmung erhalten werden kann. Für die Ethylen-Wasser-Flammen, die in Abbildung 8.2 gezeigt sind, werden durch die Berücksichtigung der Kriterien und Verwendung des erweiterten Modells deutlich geringere Abweichungen von bis zu -31 K beobachtet, die nur geringfügig oberhalb der Abweichung von -25 K liegen, die durch^[38] und der Anwendung der Kriterien erhalten worden wäre. Diese Temperaturen wurden aufgrund der Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit mit den abgeleiteten Zusammenhängen für Methan berechnet. Für die *iso*-Oktan-Flammen hingegen werden die Temperaturen aus der Mittelung erhalten und zeigen eine maximale Differenz von 132 K, wobei für nahezu alle Flammen die Abweichungen eher im Bereich des experimentellen Fehlers von ± 50 K liegen. Wären diese Temperaturen auch nach $M_{h_R, Me}$ berechnet worden, wären die Abweichungen insgesamt größer.

Zur Verdeutlichung der Erhöhung der Genauigkeit durch die einzelnen Erweiterungen sind in Abbildung 8.13 die Abweichungen zwischen der berechneten und gemessenen Temperatur für alle bislang betrachteten Flammen in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* gezeigt. Ausgehend von dem bestehenden Modell Graf 2017 (schwarz) erfolgte die Erweiterung der Funktion zur Berechnung des Wärmeverlustkoeffizienten h_R und der Korrelation zur Berechnung der Temperatur um die Stöchiometrie. Durch dieses Modell (lila) konnten die Abweichungen für einige Fälle schon deutlich reduziert werden. Durch die erweiterte Funktion des Wärmeverlustkoeffizienten ist auch bei weit von der Brenneroberfläche entfernten Positionen keine starke Extrapolation nötig und durch die getrennte Anpassung der Butan- und Propen-Daten kann eine höhere Genauigkeit erhalten werden. Der nächste Erweiterungsschritt umfasste die Festlegung der Kriterien zur Wahl einer geeigneten Funktion zur Berechnung der Temperatur. Damit entfällt die bisherige Einteilung in die Systeme „CH₄“ und „alle übrigen Brennstoffe“ und es werden die vorliegenden Eigenschaften des einströmenden Gasgemisches berücksichtigt. So kann die Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen nochmal deutlich reduziert werden. Werden die Kriterien auf das Modell Graf 2017 angewendet, wird bereits eine Verbesserung sichtbar (orange), welche für das hier vorgestellte Modell mit der Erweiterung der Funktion für h_R und der gleichzeitigen Anwendung der Kriterien (blau) am deutlichsten zu beobachten ist. Für Positionen bis 3 mm sind keine Verbesserungen durch die Erweiterung des Modells zu erkennen, da h_R in diesem Bereich nicht extrapoliert werden musste, aber auch vorwiegend Methan- und Butan-Flammen vorlagen, deren Temperaturen auch bei Anwendung der Kriterien oft noch nach der entsprechenden Funktion berechnet worden sind. Zwischen 3 und 7 mm sind die Daten der Flammen mit unterschiedlichen Brennstoffen zu finden, für welche eine deutliche Verbesserung erreicht werden konnte.

Für die Berechnung der Flammentemperatur sind verschiedene Größen nötig. Mit Ausnahme

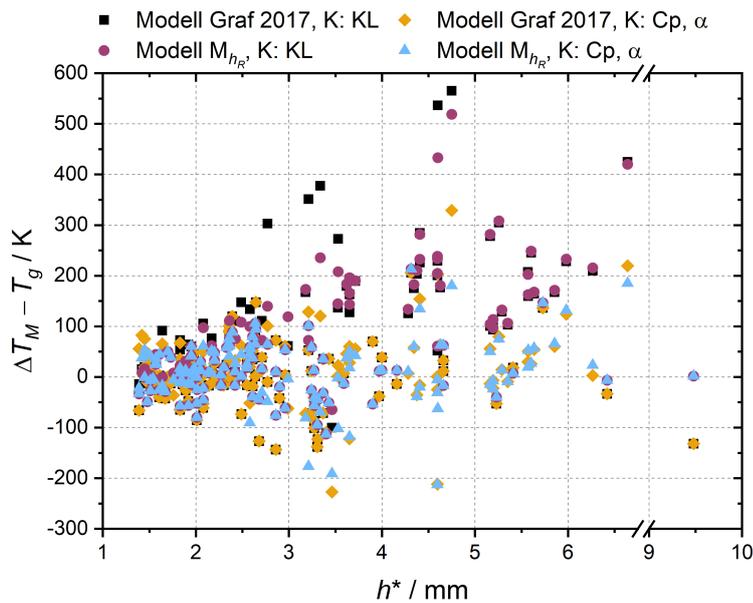


Abbildung 8.13.: Abweichung zwischen den berechneten Temperaturen T_M und den gemessenen Temperaturen T_g in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* . Die Berechnung der Temperaturen erfolgte nach dem Modell Graf 2017^[38] mit dem dort beschriebenen Kriterium (K) der Kettenlänge (KL), gezeigt in schwarz, und den im Rahmen dieser Arbeit festgelegten Kriterien auf Basis der Wärmekapazität C_p und α (orange) sowie mit dem hier vorgestellten Modell M_{h_R} mit je der Kettenlänge als Kriterium (lila) und der hier beschriebenen Wahl auf Grundlage der Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit (blau). Neben den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Flammentemperaturen und Positionen wurden auch Daten aus ^[38] verwendet.

der Flammenposition können alle Größen unter der Verwendung von Tabellen und offener Software berechnet werden. Damit ist eine Methode gegeben, die eine Berechnung der Temperatur im Abgas ermöglicht. Für die hier betrachteten Flammen konnte dies mit sehr guter Übereinstimmung erfolgen. Zur Einordnung der Aussagekraft und der Genauigkeit der Modelle wird aus den Differenzen zwischen der berechneten und gemessenen Temperatur für alle Flammen der Mittelwert gebildet und die mittlere Abweichung vom Mittelwert $\Delta \bar{T}$ betrachtet. Diese Ergebnisse sind für die jeweilige Korrelation und das verwendete Kriterium in Tabelle 8.1 aufgeführt. Anhand dieser Werte ist erkennbar, dass ausgehend von dem bestehenden Modell Graf 2017^[38] zur Berechnung von Flammentemperaturen und dem dort beschriebenen Kriterium der Kettenlänge zur Wahl der Funktion zur Berechnung von Flammentemperaturen die Abweichung für die betrachteten Flammen mehr als halbiert werden konnte. Zwar liegen durchaus einige Flammen vor, für welche eine Abweichung beobachtet werden kann, die größer als der experimentelle Fehler von ± 50 K ist, im Mittel ist allerdings eine Berechnung der Temperatur mit guter Genauigkeit möglich.

Für die Korrelation wurde der Wärmeverlustkoeffizient h_R verwendet und der Emissionskoeffizient I_R nicht weiter berücksichtigt. Da eine Bezifferung des Beitrags je der Wärmeabfuhr über den Brenner und der Wärmeabfuhr über Strahlung nicht möglich ist, ist ein Ansatz, der beide

Tabelle 8.1.: Berechnete mittlere Abweichung vom Mittelwert $\Delta\bar{T}$, der aus der Differenz zwischen der berechneten und gemessenen Temperatur für die bislang betrachteten Flammen berechnet wurde, für die jeweilige Korrelation und die bei der Berechnung verwendeten Kriterien.

	Kriterium	$\Delta\bar{T}$
Graf 2017 ^[38]	Kettenlänge	91 K
M_{h_R}	Kettenlänge	78 K
Graf 2017 ^[38]	C_p und α	51 K
M_{h_R}	C_p und α	44 K

Koeffizienten berücksichtigt, erschwert. Tatsächlich wird sich der auftretende Wärmeverlust in Flammen zu einem Teil über den Wärmeverlust über den Brenner und über Strahlung zusammensetzen, der sich mit der Flammenposition und auch abhängig von der Gasmischung verändert. So würde sich ein anderer Verlauf für einen Gesamtverlustkoeffizienten ergeben, durch welchen möglicherweise eine genauere Berechnung der Flammentemperatur ermöglicht wird. Wie bereits erwähnt, können für das hier gezeigte Modell zwar teils Abweichungen größer als der experimentelle Fehler beobachtet werden, insgesamt kann durch das Modell die Flammentemperatur aber mit zufriedenstellender Genauigkeit berechnet werden.

8.4. Einfluss der Parameter

In dem hier beschriebenen Modell zur Berechnung der Flammentemperatur werden neben den zur Berechnung benötigten Größen der Flammenposition h^* , der adiabatischen Flammentemperatur T_{ad} , der Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} und der Stöchiometrie ϕ auch die Wärmekapazität C_p und die Temperaturleitfähigkeit α benötigt. Die verschiedenen Parameter wirken sich dabei unterschiedlich auf die berechnete Temperatur aus. Die Werte für C_p und α haben einen großen Einfluss auf die Flammentemperatur, da diese für die Wahl der Funktion benötigt werden. Die Wärmekapazität des einströmenden Gemisches hängt neben der Zusammensetzung von der eingestellten Temperatur und die Temperaturleitfähigkeit auch von dem Druck ab. Durch die Verwendung von zwei Größen zur Wahl der Funktion zur Berechnung des Temperaturprofils ist die Möglichkeit gegeben, bei gleichen Wärmekapazitäten auf Grundlage der Temperaturleitfähigkeit unterschiedliche Zusammenhänge zu nutzen.

Die zur Berechnung verwendete adiabatische Temperatur beruht auf den experimentellen Bedingungen und dem verwendeten Mechanismus. Abhängig von dem Mechanismus und den dort hinterlegten thermodynamischen Eigenschaften der Spezies können sich unterschiedliche Temperaturen ergeben. Die berechnete Temperatur ändert sich linear mit der adiabatischen Temperatur. Von besonderer Bedeutung für die Berechnung der Flammentemperatur ist die Flammenposition, da diese nicht nur in der Korrelation für die relative Abweichung berücksichtigt wird, sondern auch zur Berechnung des Wärmeverlustkoeffizienten verwendet wird.

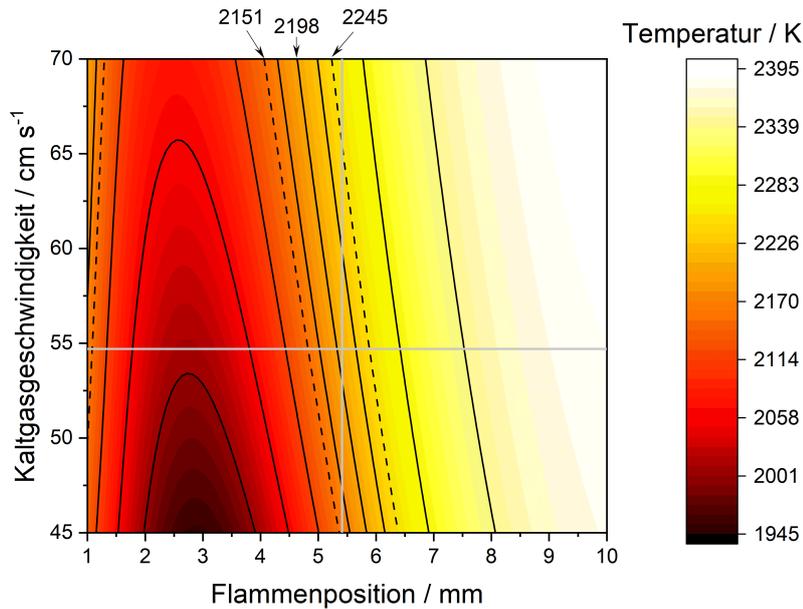


Abbildung 8.14.: Resultierende Temperatur T_M berechnet mit dem vorgestellten Modell ($M_{h_R, Me}$) bei veränderlichen Kaltgasgeschwindigkeiten und Flammenpositionen für eine brennstoffreiche Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.7). Die gemessene Flammenposition betrug $h^* = 5.41$ mm, die berechnete adiabatische Temperatur $T_{ad} = 2515$ K, die Kaltgasgeschwindigkeit $v_{KG} = 54.7$ cm s⁻¹ und die gemessene Temperatur 2198 K.^[38] Die vorliegende Kaltgasgeschwindigkeit und Flammenposition sind mithilfe der grauen Linien gekennzeichnet.

Die Kaltgasgeschwindigkeit berücksichtigt mit dem Gesamtfluss, dem eingestellten Druck und der eingestellten Temperatur des Kühlwassers unterschiedliche experimentelle Parameter.

Als Beispiel wird im Folgenden eine brennstoffreiche Methan-Sauerstoff-Flamme (Methan-3-1.7)^[38] betrachtet. Die Flammenposition betrug $h^* = 5.41$ mm, die Kaltgasgeschwindigkeit $v_{KG} = 54.7$ cm s⁻¹, die Stöchiometrie $\phi = 1.7$ und die Berechnung der adiabatischen Temperatur lieferte einen Wert von $T_{ad} = 2515$ K. Durch das Modell ($M_{h_R, Me}$) wurde eine Temperatur von $T_M = 2205$ K bestimmt, die nur minimal von der gemessenen Temperatur von $T_g = 2198$ K^[38] abweicht. In Abbildung 8.14 ist die resultierende Modelltemperatur bei veränderlichen Kaltgasgeschwindigkeiten und Flammenpositionen gezeigt. In der Abbildung entsprechen dunklere Farben einer geringen Temperatur, hellere Farben einer höheren Temperatur. Die Linien in der Abbildung dienen der Verdeutlichung einiger Temperaturen. Die Linien mit einer Temperaturabweichung von ± 47 K sowie die Linie mit der gemessenen Temperatur (2198 K) sind zusätzlich beschriftet. Bei gleicher Kaltgasgeschwindigkeit, aber zunehmender Flammenposition, steigt die berechnete Flammentemperatur an. Es ist erkennbar, dass auch bei großen Veränderungen eines Parameters noch Temperaturen erhalten werden, die nah an der experimentell bestimmten liegen und damit eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Temperatur aufweisen. Dies ermöglicht beispielsweise auch die Abschätzung einer Flammenposition zur Berechnung (vgl. Unterkapitel 8.7), da Veränderungen um etwa 10% als akzeptabel anzusehen sind.

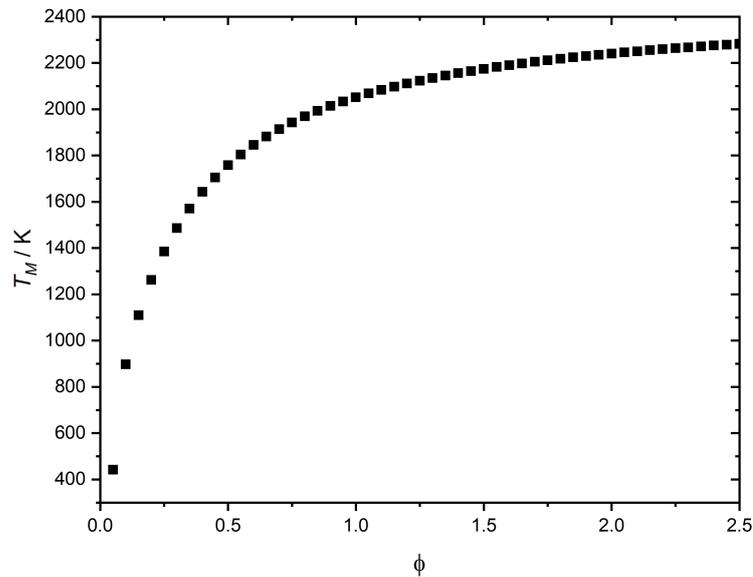


Abbildung 8.15.: Resultierende Temperatur T_M berechnet mit dem vorgestellten Modell ($M_{h_R, Me}$) bei veränderlicher Stöchiometrie ϕ . Die Berechnungen wurden mit einer adiabatischen Temperatur von $T_{ad} = 2515$ K, einer Kaltgasgeschwindigkeit von $v_{KG} = 54.7$ cm s⁻¹ und einer Flammenposition von $h^* = 5.41$ mm vorgenommen.

Die letzte Größe, die die resultierende Flammentemperatur beeinflussen kann, ist die Stöchiometrie. Mit zunehmenden Werten steigt die berechnete Temperatur an. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.15 für die Werte der auch zuvor betrachteten Methan-Flamme gezeigt. Bei identischen Werten für die adiabatische Temperatur, Kaltgasgeschwindigkeit und Flammenposition wurde bei der Berechnung der Flammentemperatur die Stöchiometrie variiert. Die Veränderung der Temperatur zwischen Stöchiometrien von 1.0 und 2.5 ist mit etwa 230 K vergleichsweise hoch. Allerdings nimmt die berechnete Temperatur unterhalb einer Stöchiometrie von 1.0 noch stärker ab und weist bei einer Stöchiometrie von $\phi = 0.05$ einen Wert von $T_M = 442$ K auf. Ob eine Flamme mit sehr geringen Stöchiometrie überhaupt stabil brennt, hängt dabei von den weiteren experimentellen Bedingungen ab. Durch das Modell kann allerdings nicht der Fall beschrieben werden, dass sich bei einer geringen Stöchiometrie, einer relativ weit von der Brenneroberfläche entfernten Flamme, der betrachteten Kaltgasgeschwindigkeit und adiabatischen Temperatur eine als sinnvoll anzusehende Temperatur ergibt. Dieser Fall wurde allerdings auch bei der keiner der untersuchten Flammenbedingungen beobachtet. Es ist jedoch auch zu berücksichtigen, dass die niedrigste Stöchiometrie bei der Ableitung der Korrelationen 0.6 betrug und daher das Ergebnis der Berechnung von Flammen mit einer geringeren Stöchiometrie große Abweichungen zeigen kann.

Generell ist zu beachten, dass das Modell auf Basis von Temperaturmessungen an laminaren, vorgemischten Niederdruckflammen entwickelt wurde und die Flammen keine Rußbildung zeigten. Für alle Flammen wurde Sauerstoff als Oxidator verwendet. Die Stöchiometrie lag

zwischen 0.6 und 1.9 für die Methan-Flammen bzw. 2.2 für die Propen/Butan-Flammen. Der Druckbereich umfasste für die Ableitung der Korrelationen 25 bzw. 30 bis 160 mbar, der Höhenbereich 1.39 bzw. 1.45 und 9.48 mm und die Kaltgasgeschwindigkeiten lagen zwischen 17.10 und 109.43 cm s⁻¹. Die Flammen, die zur Modellentwicklung verwendet worden sind, wiesen Wärmekapazitäten zwischen 24.07 und 40.20 J mol⁻¹ K⁻¹ und Temperaturleitfähigkeiten zwischen 1.14 · 10⁻⁴ und 1.02 · 10⁻³ m² s⁻¹ auf. Bei dem Test des Modells wurden zum Beispiel auch Flammen mit größeren Wärmekapazitäten verwendet und für diese eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Temperatur erhalten. Die Verwendung von Größen außerhalb des beschriebenen Bereiches ist zwar möglich, allerdings ist beispielsweise bei der Flammenposition bereits darauf hingewiesen worden, dass abhängig von der Position für den Wärmeverlustkoeffizienten Werte auch größer 1 erhalten werden können. Dies kann zu grob abweichenden und auch unphysikalischen Ergebnissen führen.

8.5. Beschreibung des Temperaturprofils

Für einige Anwendungen reicht bereits die in den letzten Abschnitten gezeigte Abschätzung einer Temperatur im Abgas zur Kalibration schon aus. Für andere Applikationen kann allerdings auch ein vollständiges Temperaturprofil benötigt werden. Zur Beschreibung des Temperaturprofils wurde in dem beschriebenen Temperaturmodell^[38] eine Exponentialfunktion gewählt, die zwar den ansteigenden Bereich eines Temperaturprofils wiedergeben kann, aber im Abgas einen konstanten Wert annimmt. Somit ist die Beschreibung einer eventuell auftretenden Temperaturabnahme nicht möglich. Um diese aber berücksichtigen zu können, wird die bestehende Gleichung 8.1 erweitert. Zur Beschreibung einer abnehmenden Temperatur wird ein linearer Term, der durch den Faktor m skaliert wird, abgezogen:

$$T = \frac{a}{1 + \exp(-k(x - x_c))} - m \cdot x \quad (8.11)$$

Für die Anpassung nach Gleichung 8.11 wurden einige im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Temperaturprofile genutzt. Bei der Anpassung der Gleichung an die Temperaturprofile wurde festgelegt, dass m größer 0 sein muss, also kein Anstieg des Temperaturprofils möglich ist. Für die Temperatur bei 0 mm wird der Wert der eingestellten Kühlwassertemperatur angenommen, um in dem Bereich, in dem keine Informationen über die Temperatur vorliegen, eine Anpassung vornehmen zu können. Generell zeigen auch nicht alle Profile eine Abnahme der Temperatur im betrachteten Höhenbereich. Während beispielsweise die Temperaturprofile der Ethylen-Wasser-Flammen (vgl. Abbildung 8.2) eine eher konstante Temperatur im Abgas zeigen, kann bei der Ethylen-Flamme ohne Wasseraddition eine abnehmende Flammentemperatur beobachtet werden.

In dem beschriebenen Modell zur Temperaturberechnung^[38] wurde bereits ein linearer Zu-

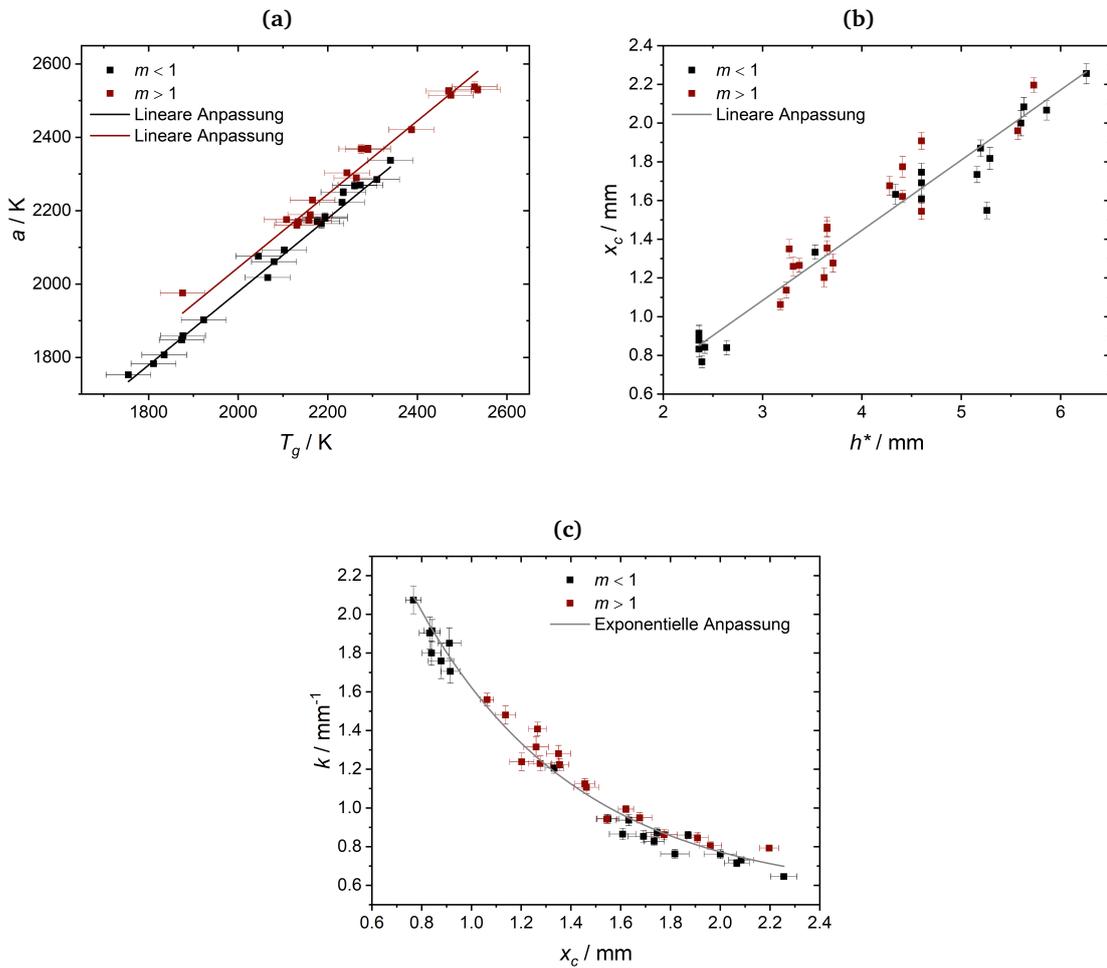


Abbildung 8.16.: (a) Korrelation zwischen dem Fitparameter a und der gemessenen Flammentemperatur T_g mit je einer linearen Anpassung für die Daten, für die m kleiner 1 beziehungsweise größer 1 erhalten wurde, für $m < 1$: $a = -21 \text{ K} + T_g$, für $m > 1$: $a = 45 \text{ K} + T_g$.
 (b) Fitparameter x_c in Abhängigkeit von der Flammenposition h^* mit linearer Anpassung unabhängig von m , $x_c = -0.004 \text{ mm} + 0.363 \cdot h^*$,
 (c) Fitparameter k in Abhängigkeit von dem Fitparameter x_c mit exponentieller Anpassung unabhängig von m , $k = 5.09 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-1.55 \text{ mm} \cdot x_c) + 0.55 \text{ mm}^{-1}$.

sammenhang zwischen der gemessenen Temperatur im Abgas und dem Parameter a sowie eine Abhängigkeit des Parameters x_c von der Flammenposition h^* beschrieben. Der Zusammenhang zwischen a und der gemessenen Temperatur T_g wird auch hier aufgrund der verwendeten Funktion erwartet. Allerdings werden abhängig von dem erhaltenen Wert für den Faktor m , welcher die Abnahme der Temperatur bestimmt, unterschiedliche Zusammenhänge mit der gemessenen Temperatur T_g und dem Wert a beobachtet. Die aus der Anpassung erhaltenden Werte für a sind in Abbildung 8.16a in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur T_g gezeigt. Abhängig davon, in welcher Dimension m liegt, werden die Daten durch zwei unterschiedliche Funktionen beschrieben. Die Steigung der Funktionen wurde auf 1 fest-

gesetzt, der Wert für den Parameter a kann nach

$$a = -21 \text{ K} + T_g \quad \text{für } m < 1 \quad (8.12a)$$

$$a = 45 \text{ K} + T_g \quad \text{für } m > 1 \quad (8.12b)$$

berechnet werden. Der Parameter x_c kann aus der Flammenposition h^* abgeleitet werden. Ein Zusammenhang zwischen dem ansteigenden Bereich des Temperaturprofils und dem Maximum des Chemilumineszenzprofils, welches zur Bestimmung der Flammenposition verwendet wird, ist beispielsweise anhand von Abbildung 6.3 zu erkennen. Dieser Zusammenhang zwischen h^* und x_c ist unabhängig von der Größe von m nach

$$x_c = -0.004 \text{ mm} + 0.363 \cdot h^* \quad (8.13)$$

gegeben und in Abbildung 8.16b zu sehen. Mit Kenntnis von x_c kann k unter Verwendung von

$$k = 5.09 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-1.55 \text{ mm}^{-1} \cdot x_c) + 0.55 \text{ mm}^{-1} \quad (8.14)$$

berechnet werden, dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.16c gezeigt.

Durch Simulationen und in der Literatur wird eine Abweichung zwischen Temperaturprofilen mit und ohne Strahlungsanteil beschrieben. Eine Systematik zwischen einer abfallenden Temperatur und einer Größe kann anhand der vorliegenden Daten nicht erkannt werden, so dass für den Parameter m kein Zusammenhang abgeleitet werden kann. Durch das Setzen des Parameters auf Werte gleich 0 kann ein konstantes Temperaturprofil im Abgas oder größer 0 ein Abklingen des Temperaturprofils erreicht werden. Es ist generell zu beachten, dass durch das Modell die Temperatur im Abgas berechnet wird. Wenn nun ein abklingendes Temperaturprofil betrachtet wird, entspricht die Modelltemperatur nicht mehr der Temperatur im Abgas, da diese unterschiedlich stark verringert sein kann. Zur Verdeutlichung der Auswirkung des Parameters m sind in Abbildung 8.17 einige hypothetische Temperaturprofile mit $T_g = 2200 \text{ K}$, $h^* = 5 \text{ mm}$ und unterschiedlichen Werten für m gezeigt. Für $m = 0 \text{ K mm}^{-1}$ wird eine im Abgas konstante Temperatur erhalten. Wird m größer gleich 1 gesetzt, muss für die Berechnung von a eine andere Funktion werden, weshalb die entsprechenden Profile bis einschließlich $m = 5 \text{ K mm}^{-1}$ eine höhere maximale Flammentemperatur aufweisen. In dem Fall $m = 10 \text{ K mm}^{-1}$ beträgt die maximale Temperatur 2162 K und fällt dann auf etwa 2000 K bei 24 mm ab. Abhängig von der Größe der Variablen zur Berechnung und einer entsprechenden Höhe über dem Brenner kann auch eine Flammentemperatur, teils deutlich kleiner als sie als physikalisch sinnvoll anzusehen ist, erhalten werden. Für die Temperatur bei einer Höhe über dem Brenner von 0 mm können aber auch Werte erhalten werden, die negativ sind oder mit beispielsweise 800 K sehr hoch sind.

Im oberen Teil der Abbildung 8.18 sind das mittels OH-PLIF gemessene Temperaturprofil und das berechnete Temperaturprofil einer brennstoffreichen *n*-Pentan-Flamme (nPentan-1.7)

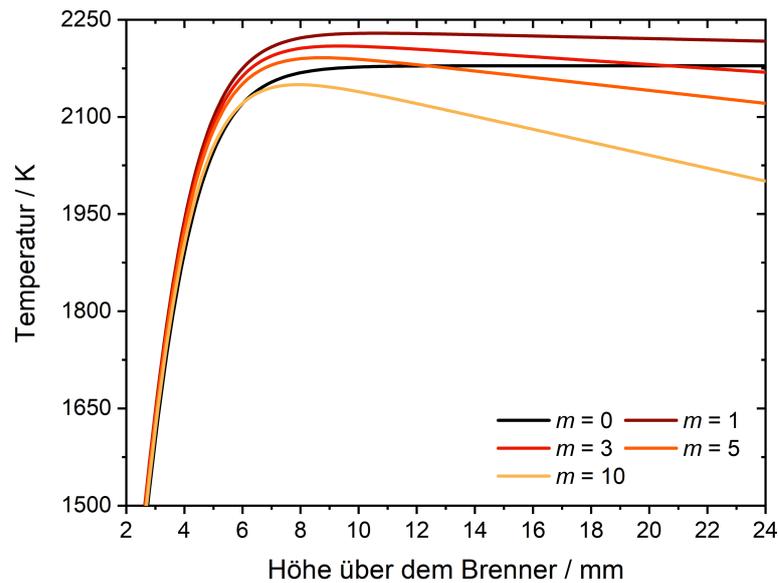


Abbildung 8.17.: Berechnete, exemplarische Temperaturprofile nach Gleichung 8.11 mit $T_g = 2200$ K, der Flammenposition $h^* = 5$ mm und unterschiedlichen Werten für m (in K mm^{-1}).

eingezeichnet. Für das berechnete Temperaturprofil wurde $m = 0 \text{ K mm}^{-1}$ gesetzt. Im unteren Teil der Abbildung ist die Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur gezeigt. Bei den vorliegenden Flammenbedingungen beträgt die Wärmekapazität $C_p = 33.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die Temperaturleitfähigkeit $\alpha = 4.76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, sodass gemäß den festgelegten Kriterien die Temperatur im Abgas durch Mittelung aus der Funktion für Methan und Propen/Butan erhalten wird. Die ansteigende Form des gemessenen Temperaturprofils kann durch das berechnete wiedergegeben werden, aber in diesem Bereich sind die Differenzen auch am größten. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner nimmt die Abweichung ab und liegt auch innerhalb des experimentellen Fehlers. In Abbildung 8.19 ist im oberen Teil das Temperaturprofil einer iso-Oktan-Flamme (i-Oktan-1.4) zu sehen. Dieses gemessene Temperaturprofil zeigt mit zunehmender Höhe über dem Brenner eine abnehmende Temperatur. Für die Berechnung der Temperatur im Abgas wird auch an dieser Stelle die Mittelung der beiden Funktionen genutzt. Mithilfe der hier vorgestellten Korrelationen zur Berechnung der Flammentemperatur und des Temperaturprofils wurden zwei Profile berechnet. Für ein Temperaturprofil (dunkelrot) wurde keine Abnahme des Temperaturprofils angenommen ($m = 0 \text{ K mm}^{-1}$). Dieses erreicht entsprechend einen konstanten Wert und zeigt keine weitere Veränderung. Die Differenz zwischen dem gemessenen und dem berechneten Profil wird mit zunehmender Höhe über dem Brenner geringer, da sich die Temperaturprofile im Abgas schneiden. Das Temperaturprofil, welches eine Abnahme der Temperatur berücksichtigt (orange, $m = 5 \text{ K mm}^{-1}$), klingt ähnlich stark ab, aber die maximale gemessene Temperatur wird durch das Profil nicht wiedergegeben.

Es ist zu beachten, dass für den Wert für den Faktor m keine Korrelation gefunden werden

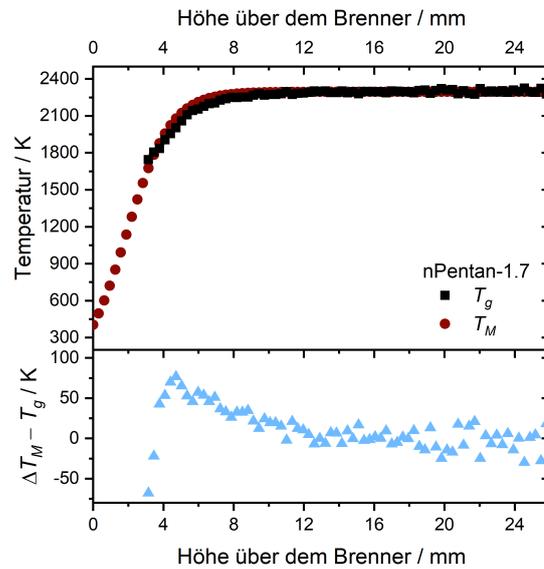


Abbildung 8.18.: Oben: Mit OH-PLIF gemessene Temperatur T_g (schwarz) einer brennstoffreichen *n*-Pentan-Flamme (Bezeichnung: nPentan-1.7) und das mithilfe der gezeigten Korrelationen (M_{h_R}) berechnete Profil (rot) in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. Der Parameter m wurde auf $m = 0 \text{ K mm}^{-1}$ gesetzt. Unten: Abweichung zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g .

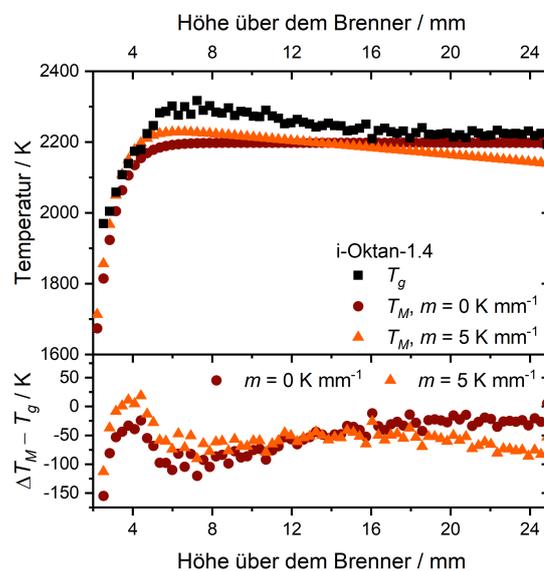


Abbildung 8.19.: Oben: Mit OH-PLIF gemessene Temperatur T_g (schwarz) einer brennstoffreichen *iso*-Oktan-Flamme (Bezeichnung: i-Oktan-1.4) und das mithilfe der gezeigten Korrelationen (M_{h_R}) berechnete Profil in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. Das Profil wurde mit $m = 0 \text{ K mm}^{-1}$ (rote Kreise) und $m = 5 \text{ K mm}^{-1}$ (orange) berechnet. Unten: Abweichung zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g .

konnte. Die Berücksichtigung eines Abklingfaktors dient einer besseren Beschreibung des experimentell erhaltenen Temperaturverlaufs. Der Wert für m ist daher anhand von wenigen Messpunkten zu bestimmten oder falls keine Daten vorhanden sein sollten, durch den Nutzer anzunehmen. In den meisten Fällen ist davon auszugehen, dass ein konstantes Temperaturprofil eine ausreichende Beschreibung liefert.

8.6. Wasserstoff-Flammen

Bislang war keine Beschreibung der Auswirkung der experimentellen Parameter auf die Flammentemperatur der Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen möglich. Dies lag auch daran, dass die Positionsbestimmung der Flammen aufgrund des breiten und im Vergleich zu Kohlenwasserstoff-Flammen langsam abklingenden OH^* -Signals nicht über das Maximum des Chemilumineszenzprofils möglich ist. Zur Verdeutlichung der Unterschiede in den Formen der Profile sind in Abbildung 8.20 das mit OH-PLIF gemessene Temperaturprofil und das angepasste OH^* -Chemilumineszenzprofil einer stöchiometrischen Wasserstoff-Flamme^[38] gezeigt. Das Maximum h^* (5.13 mm) und der Wendepunkt Wp^* (2.30 mm) des Chemilumineszenzprofils sind durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Das Temperaturprofil erreicht im Vergleich zu den Kohlenwasserstoff-Flammen erst bei sehr hohen Positionen über dem Brenner eine nahezu konstante Temperatur. Um das Maximum des Chemilumineszenzprofils findet im Vergleich zum dem Wendepunkt des Profils nur noch eine geringe Änderung der Temperatur statt. Der Wendepunkt des Profils ist daher eher geeignet die Zone der stärksten Temperaturänderung zu beschreiben. Daher wird für die Positionsbestimmung statt des Maximums des OH^* -Chemilumineszenzprofils der Wendepunkt Wp^* verwendet.

Bereits in ^[38] wurde gezeigt, dass für Methan-Sauerstoff-Flammen, anders als für Wasserstoff-Flammen, ein linearer Zusammenhang zwischen der Flammenposition h^* , also dem Maximum des Chemilumineszenzprofils und dem Wendepunkt Wp^* vorliegt. In Abbildung 8.21 sind einige Wendepunkte der Chemilumineszenzprofile der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen in Abhängigkeit von dem Maximum des Profils h^* , gezeigt. Auch diese zeigen eine lineare Abhängigkeit, die sich mit

$$Wp^* = -0.27 \text{ mm} + 0.83 \cdot h^* \quad (8.15)$$

beschreiben lässt. Ebenfalls sind auch die Daten der Wasserstoff-Flammen^[38] in dieser Abbildung gezeigt. Für die Wasserstoff-Flammen kann zwar erkannt werden, dass der Wendepunkt grob mit der Flammenposition zunimmt, die Beschreibung aller Punkte durch eine Gerade ist allerdings nicht möglich.

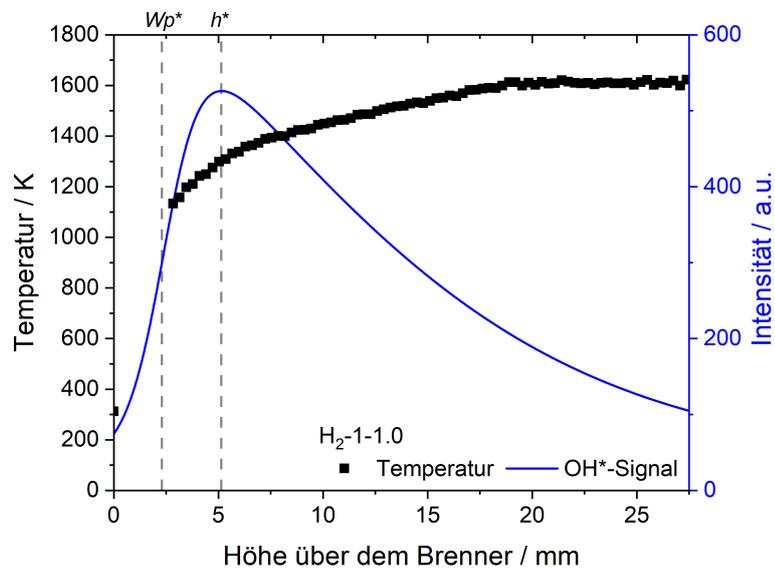


Abbildung 8.20.: Mittels OH-PLIF gemessenes Temperaturprofil (schwarz) einer stöchiometrischen Wasserstoff-Flamme (Bezeichnung: H_2 -1-1.0) mit dem nach Gleichung 4.3 angepassten OH^* -Chemilumineszenzprofil (blaue Linie). Das Maximum des Profils $h^* = 5.13$ mm und der der Wendepunkt $Wp^* = 2.30$ mm sind durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Verwendete Daten aus ^[38].

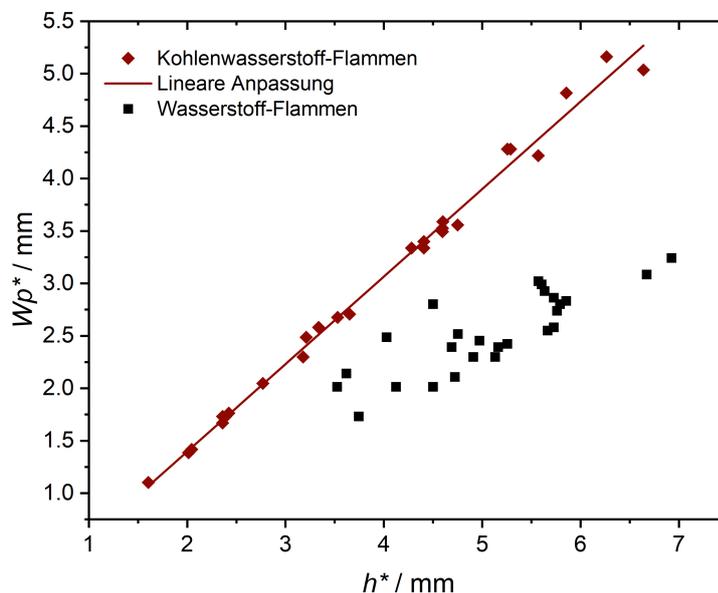


Abbildung 8.21.: Auftragung der Wendepunkte Wp^* in Abhängigkeit von dem Maximum h^* der Chemilumineszenzprofile einiger Kohlenwasserstoff-Flammen (schwarz), die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, sowie von Wasserstoff-Flammen (rot). Die Daten der Wasserstoff-Flammen stammen aus ^[38]. An die Daten der Kohlenwasserstoff-Flammen wurde eine lineare Anpassung vorgenommen, $Wp^* = -0.27 \text{ mm} + 0.83 \cdot h^*$ (rote Linie).

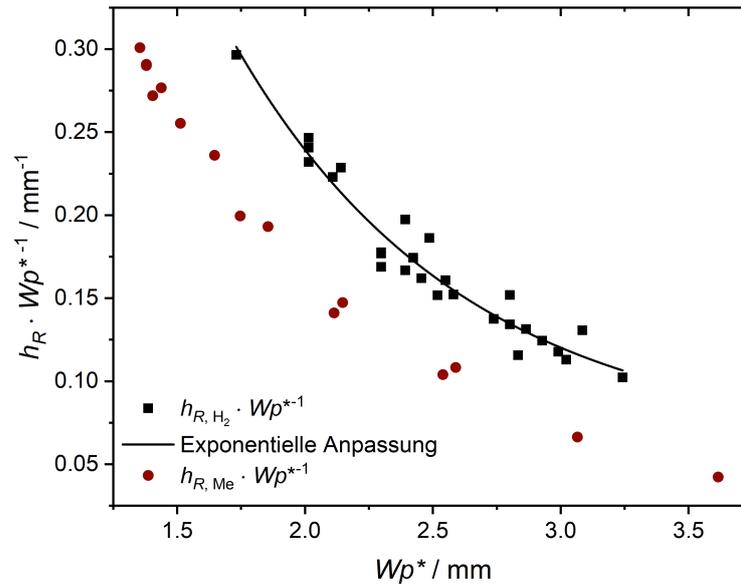


Abbildung 8.22.: Auftragung des Wärmeverlustkoeffizienten h_R nach Gleichung 8.2 pro Wendepunkt Wp^* in Abhängigkeit von dem Wendepunkt Wp^* für Wasserstoff- (schwarz) und Methan-Flammen (rot) mit exponentieller Anpassung der Wasserstoff-Flammen, $h_{R,H_2} = (0.062 \text{ mm}^{-1} + 1.66 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-1.12 \text{ mm}^{-1} \cdot Wp^*)) \cdot Wp^*$ (schwarze Linie). Verwendete Daten aus [38]. Die Wendepunkte der Profile der Methan-Flammen wurden nach Gleichung 8.15 mit der Flammenposition berechnet.

8.6.1. Kühleffekte

Analog zu den kohlenwasserstoffhaltigen Flammen wird die Leistung der jeweiligen Flamme verwendet, um nach Gleichung 8.2 den Wärmeverlustkoeffizienten zu berechnen. Der Wärmeverlustkoeffizient h_R gewichtet mit dem Wendepunkt des Chemilumineszenzprofils Wp^* wird abhängig von dem Wendepunkt aufgetragen und ist in Abbildung 8.22 zu sehen. Auch hier zeigt sich, wie es bereits bei den kohlenwasserstoffhaltigen Flammen zu beobachten war, ein exponentieller Verlauf. Dieser wird durch die Funktion

$$h_{R,H_2} = (0.062 \text{ mm}^{-1} + 1.66 \text{ mm}^{-1} \cdot \exp(-1.12 \text{ mm}^{-1} \cdot Wp^*)) \cdot Wp^* \quad (8.16)$$

beschrieben. In Abbildung 8.22 sind ebenfalls die Wärmeverlustkoeffizienten der Methan-Flammen eingezeichnet. Die Werte der Wendepunkte wurden mithilfe von Gleichung 8.15 und den Flammenpositionen bestimmt. Die Wärmeverlustkoeffizienten der Wasserstoff-Flammen sind größer als die der Methan-Flammen und zeigen einen ähnlichen Verlauf. Für die betrachteten Wasserstoff-Flammen ist die Wärmeabfuhr über den Brenner bei vergleichbaren Positionen also deutlich größer als für Methan-Flammen, sodass für Wasserstoff-Flammen auch insgesamt geringere Flammentemperaturen beobachtet werden.

Eine Abschätzung des Einflusses der Emission auf die Temperatur ist aufgrund der Absorption von Wasser (vgl. Kapitel 7) unter Verwendung der gemessenen Spektren nicht möglich. Gene-

rell ist die Gesamtemission der Wasserstoff-Flammen aber deutlich geringer als die der kohlenwasserstoffhaltigen Flammen, da keine Emission durch CO_2 oder CO beobachtet werden kann. Daher werden Strahlungsverluste für die Wasserstoff-Flammen weiterhin vernachlässigt.

8.6.2. Zusammenhang zwischen den Kühleffekten und der Flammentemperatur

In den vorherigen Ansätzen zur Ermittlung eines Zusammenhangs zwischen den Kühleffekten und der Flammentemperatur wurde versucht die für die Kohlenwasserstoff-Flammen gefundenen Korrelationen auch auf Wasserstoff-Flammen anzuwenden. Allerdings konnte kein Zusammenhang erhalten werden, der die Anpassung einer Funktion und damit die Beschreibung möglichst vieler Daten ermöglicht. Dies ist auch für die hier beschriebenen Korrelationen M_{h_R} nicht möglich. Es wurde daher unabhängig von den bisher betrachteten Zusammenhängen eine Korrelation für die Wasserstoff-Flammen ermittelt, die in Abbildung 8.23 gezeigt ist. Es wurde dabei wie zuvor die relative Abweichung gewichtet mit der Position der Flamme, in diesem Fall dem Wendepunkt Wp^* , verwendet. Für die x -Werte allerdings wird der Wärmeverlustkoeffizient gewichtet mit dem Wendepunkt und der Stöchiometrie ϕ verwendet. Es wird so ein linearer Zusammenhang erhalten, der durch Gleichung

$$\frac{\text{relative Abweichung}}{Wp^*} = 0.0700 \text{ mm}^{-1} + 0.514 \cdot x \quad (8.17)$$

h_{R, H_2}

$$\text{mit } x = h_R \cdot \left(\frac{Wp^*}{\phi} \right)^{-1}$$

beschrieben werden kann. Mithilfe der abgeleiteten Gleichungen ist eine Berechnung der Flammentemperatur im Abgas möglich. Für die betrachteten Flammen wird auf Basis von Gleichung 8.16 der Wärmeverlustkoeffizient und mit diesem unter Verwendung von Gleichung 8.17 die Modelltemperatur T_M berechnet. Die Abweichung zwischen der Modelltemperatur und der gemessenen Temperatur ist in Abbildung 8.24 gezeigt. Verglichen mit den Kohlenwasserstoff-Flammen sind hier aufgrund der vorliegenden Datenmenge deutlich weniger Flammen zur Berechnung und zum Test der abgeleiteten Korrelation gegeben. Es ist aber erkennbar, dass die Abweichungen zu einem Großteil zwischen -50 und 50 K liegen, die maximale Abweichung liegt bei einer brennstoffarmen Flamme (H_2 -1-0.6, $Wp^* = 2.52$ mm) mit 164 K vor. Diese Flamme ist auch bei der Anpassung der Funktion nicht berücksichtigt worden (vgl. Abbildung 8.23). Diese Flammenbedingung wurde auch mittels FTIR-Spektroskopie untersucht und eine Temperatur von $T_{FTIR} = 1670$ K bestimmt, welche eine geringere Abweichung zur berechneten Temperatur von $T_M = 1793$ K zeigt.

8.6.3. Einfluss der Parameter

Die Funktion zur Berechnung der Flammentemperatur von Wasserstoff-Flammen beruht neben dem Wendepunkt als Größe zur Bestimmung der Flammenposition auf der Stöchiome-

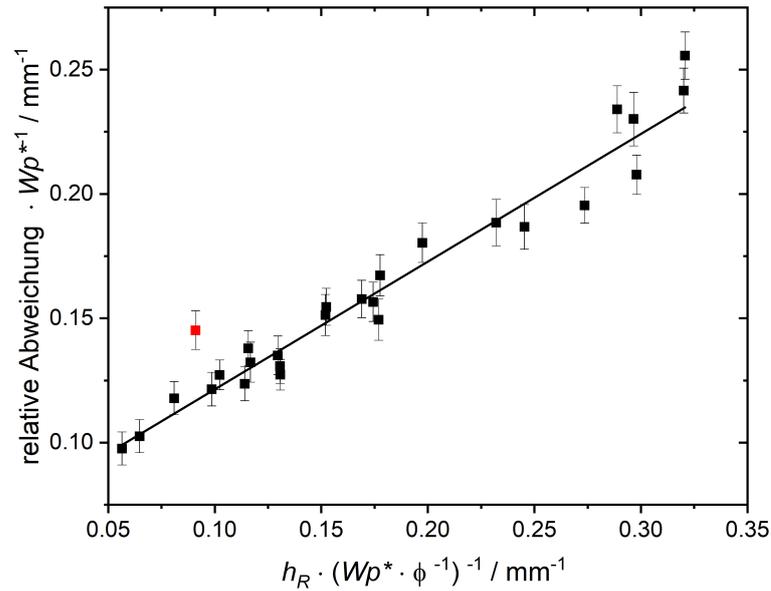


Abbildung 8.23.: Relative Abweichung pro Wendepunkt Wp^* in Abhängigkeit von dem Wärmeverlustkoeffizienten h_R , dem Wendepunkt Wp^* und der Stöchiometrie ϕ mit linearer Anpassung, $(\text{relative Abweichung}/Wp^*)_{h_{R,H_2}} = 0.0700 \text{ mm}^{-1} + 0.514 \cdot x$, mit $x = h_R \cdot (Wp^* \cdot \phi^{-1})^{-1}$. Der rot gekennzeichnete Wert wurde in der Anpassung nicht berücksichtigt. Gemessene Daten aus [38].

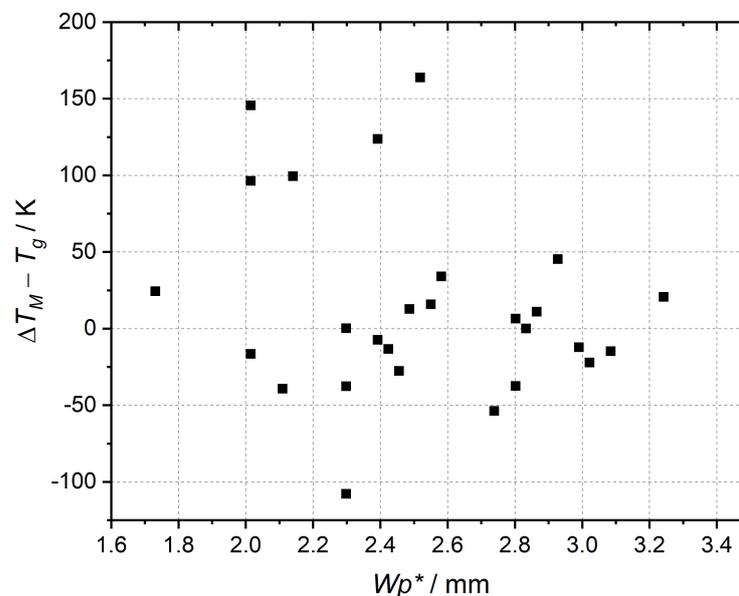


Abbildung 8.24.: Differenz zwischen der Modelltemperatur T_M und der mittels OH-PLIF gemessenen Temperatur T_g im Abgas in Abhängigkeit von dem Wendepunkt Wp^* des Chemilumineszenzprofils. Gemessene Chemilumineszenzprofile und Flammentemperaturen aus [38].

trie. Um die Auswirkung der Änderung einer dieser Größen auf die Flammentemperatur abschätzen zu können, wird eine hypothetische Flamme mit einer adiabatischen Temperatur von $T_{ad} = 2700 \text{ K}$ betrachtet. In Abbildung 8.25 ist die resultierende berechnete Temperatur bei einer Änderung der Stöchiometrie und des Wendepunkts gezeigt. Es ist zu sehen, dass die berechnete Temperatur sowohl mit zunehmenden Wendepunkt als auch zunehmender Stöchiometrie weiter abnimmt. Dabei können sich bei sehr hohen Stöchiometrien und Wendepunkten auch sehr geringe oder auch negative Temperaturen ergeben, die als nicht sinnvoll anzusehen sind. Die resultierende Flammentemperatur hängt damit entscheidend von dem Wendepunkt und der Stöchiometrie ab, da kleine Änderungen dieser Größen eine große Änderung der Temperatur mit sich ziehen.

Die Bedingungen der Flammen, deren Temperaturen^[38] zur Ableitung der Funktion verwendet worden sind, entsprechen denen der im Rahmen dieser Arbeit mittels FTIR-Spektroskopie untersuchten. Zusätzlich war noch die Temperatur einer stöchiometrischen Wasserstoff-Flamme bei $p = 80 \text{ mbar}$ gegeben. Die Ergebnisse der Berechnung von Flammentemperaturen von Wasserstoff-Flammen, die nicht in vergleichbaren Größenordnungen bezüglich der Stöchiometrie von $\phi = 0.5\text{--}1.8$, des Wendepunkts von $Wp^* = 1.7\text{--}3.3 \text{ mm}$ und des Drucks von $30\text{--}80 \text{ mbar}$ liegen, können daher große Abweichungen oder auch unphysikalische Werte zeigen, wie es anhand von Abbildung 8.25 zu sehen ist. Berechnete Temperaturen mit Parametern außerhalb dieses Bereichs sollten daher mit einer entsprechenden möglichen Abweichung interpretiert werden. Generell ist für die Berechnung der Wasserstoff-Flammen eine größere Unsicherheit anzunehmen, da deutlich weniger Daten als für die Kohlenwasserstoff-Flammen zur Verfügung standen und die Abweichung der Temperatur bei sich geringfügig ändernden Größen sehr groß ausfallen können.

8.6.4. Beschreibung des Temperaturprofils

Das Temperaturprofil der Wasserstoff-Flammen unterscheidet sich von denen der kohlenwasserstoffhaltigen insofern, dass das Profil einen breiteren ansteigenden Bereich aufweist, welches beispielhaft anhand des Temperaturprofils in Abbildung 8.20 gezeigt ist. Die Funktionen 8.1 oder 8.11 sind aufgrund der Form nicht zur Beschreibung des Profils geeignet. Zur Berechnung des Temperaturprofils wird daher im Folgenden die Funktion

$$T = A_1 + \frac{A_2 \cdot x}{k_H + x} \quad (8.18)$$

mit den Parametern A_1 , A_2 und k_H genutzt. Die Temperaturprofile^[38] der Wasserstoff-Flammen der 1-, 2- und 4-Serie (vgl. Tabelle 3.5) wurden mit Gleichung 8.18 angepasst. Das Temperaturprofil der Flamme mit der Bezeichnung $\text{H}_2\text{-2-40mbar}$ wurde dabei nicht berücksichtigt. Der Parameter A_1 entspricht näherungsweise der Temperatur bei einer Höhe von 0 mm . Bei der Anpassung der Temperaturprofile wurde für diese Position die eingestellte Kühlwassertemperatur angenommen, bei der Berechnung des Temperaturprofils wird diese Temperatur

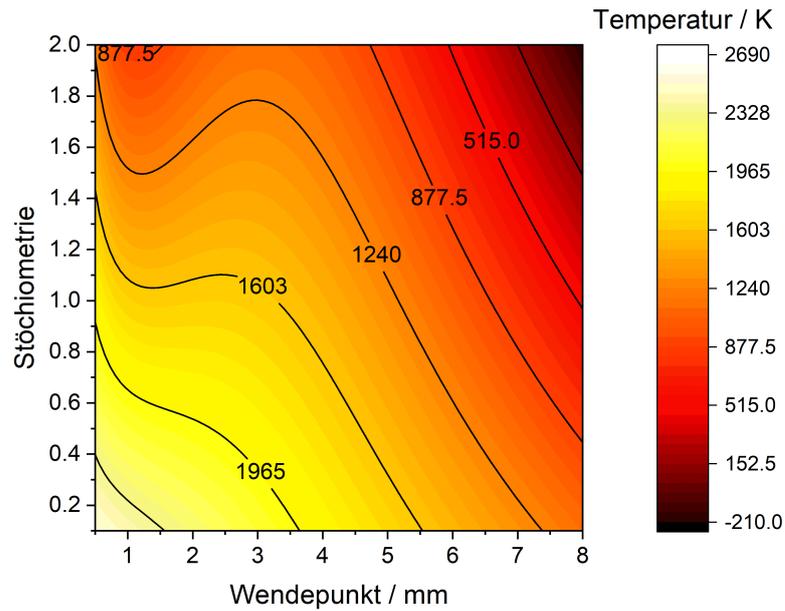


Abbildung 8.25.: Resultierende Temperatur T_M für das Modell zur Berechnung von Temperaturen von Wasserstoff-Flammen bei veränderlichen Stöchiometrien und Wendepunkten bei einer adiabatischen Temperatur von $T_{ad} = 2700$ K.

auf den entsprechenden Wert gesetzt. Für die übrigen Parameter muss zur Berechnung ein Zusammenhang mit den experimentellen Daten abgeleitet werden, welcher in Abbildung 8.26 gezeigt ist. Der Parameter A_2 kann über einen linearen Zusammenhang mit der gemessenen Temperatur T_g nach

$$A_2 = -468 \text{ K} + 1.16 \cdot T_g \quad (8.19)$$

bestimmt werden. Für k_H ist eine lineare Abhängigkeit von der Summe der Parameter A_1 und A_2 und der Flammenposition h^* nach

$$k_H = 0.48 \text{ mm} + 3.42 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \cdot (A_1 + A_2) \cdot h^* + 1.95 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^{-1} \text{ K}^{-2} \cdot ((A_1 + A_2) \cdot h^*)^2 \quad (8.20)$$

gegeben.

Für die Anpassung der Temperaturprofile und der Ableitung der Korrelationen der Parameter zur Berechnung des Temperaturprofils wurden die Daten der Wasserstoff-Flammen der H_2 -3-Serie nicht verwendet. Für die H_2 -3-50-Flamme wird als Beispiel das Temperaturprofil mithilfe der hier beschriebenen Gleichungen berechnet. Das resultierende Temperaturprofil ist in Abbildung 8.27 mit der mittels OH-PLIF gemessenen Temperatur^[38] und der Abweichung zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur gezeigt. Die Form des Temperaturprofils wird durch das berechnete sehr gut wiedergeben. Für Höhen über dem Brenner bis 2.5 mm kann keine Abweichung angegeben werden, da in diesem Bereich keine gemessenen Daten für die Flammentemperatur vorliegen. Die Differenzen des restlichen Höhenbereiches liegen aber zwischen -50 und 50 K. Da die berechnete Modelltemperatur ($T_M = 1510$ K) mit

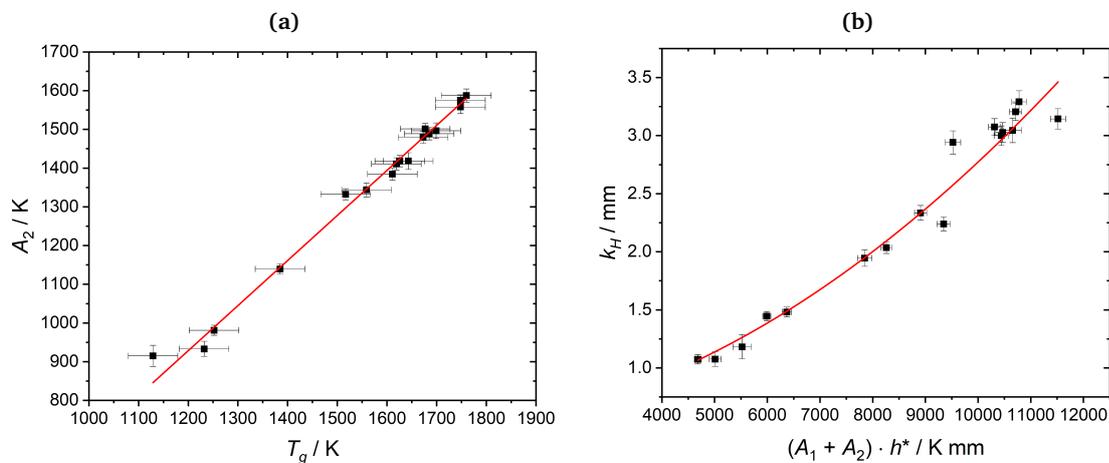


Abbildung 8.26.: (a) Korrelation zwischen dem Fitparameter A_2 und der gemessenen Flammentemperatur T_g mit linearer Anpassung, $A_2 = -468 \text{ K} + 1.16 \cdot T_g$.
 (b) Funktionsparameter k_H in Abhängigkeit von dem Produkt der Summe der Parameter A_1 und A_2 und der Flammenposition h^* mit parabolischer Anpassung,
 $k_H = 0.48 \text{ mm} + 3.42 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \cdot (A_1 + A_2) \cdot (h^*) + 1.95 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^{-1} \text{ K}^{-2} \cdot ((A_1 + A_2) \cdot (h^*))^2$.
 Verwendete Temperaturprofile für die Auswertung aus [38].

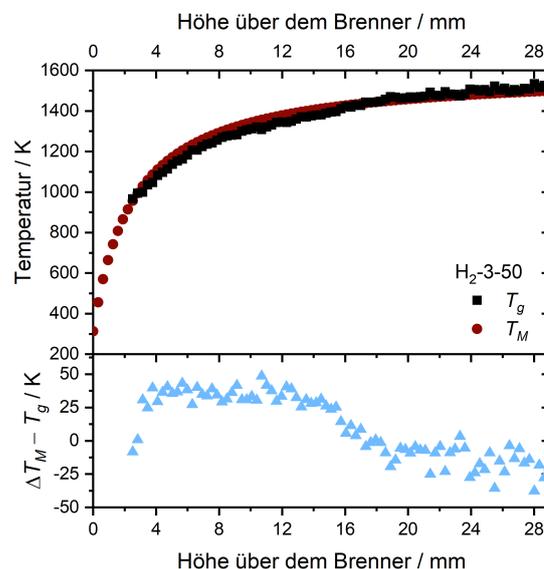


Abbildung 8.27.: Oben: Mit OH-PLIF gemessene Temperatur T_g (schwarz) einer Wasserstoff-Flamme (Bezeichnung: H₂-3-50)^[38] und die mithilfe der hier vorgestellten Methode zur Temperaturberechnung in Wasserstoff-Flammen bestimmten Temperatur T_M (rot) in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. Unten: Abweichung zwischen der berechneten Temperatur T_M und der gemessenen Temperatur T_g .

der gemessenen Temperatur ($T_g = 1510\text{ K}^{[38]}$) übereinstimmt, war besonders im Abgas eine gute Übereinstimmung zu erwarten. Bei Flammen, bei denen die Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur im Abgas größer ist, kann die Differenz entsprechend größer ausfallen.

Für die verschiedenen Korrelationen der kohlenwasserstoffhaltigen Flammen wurde anhand der Wärmekapazitäten und der Temperaturleitfähigkeiten festgelegt, welche Gleichungen zu nutzen sind. Die hier betrachteten Wasserstoff-Flammen weisen Wärmekapazitäten zwischen $24.9\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ und $28.3\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ auf. Die Temperaturleitfähigkeit liegt allerdings zwischen $8.29 \cdot 10^{-4}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ und $2.48 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ und damit deutlich oberhalb der betrachteten Kohlenwasserstoff-Flammen. Aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an Wasserstoff-Flammen ist die Definition von Kriterien, welche festlegen, ob das beschriebene Modell für Wasserstoff- oder für Methan-Flammen genutzt werden soll, nicht möglich. Da die Wasserstoff-Flammen tendenziell höhere Temperaturleitfähigkeiten aufweisen, sind diese zur Wahl der Funktion in Betracht zu ziehen. Aber auch bei Wasserstoff-Flammen mit einer Temperaturleitfähigkeit kleiner als $\alpha = 8.29 \cdot 10^{-4}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein sinnvolles Ergebnis erhalten werden kann. Dieser Fall konnte nur im Rahmen der Messdaten nicht beobachtet werden und ist daher mit entsprechender Vorsicht zu interpretieren.

8.7. Vergleich mit Literaturdaten

8.7.1. Kohlenwasserstoff-Flammen

Die Anwendung des Modells zur Berechnung von Flammentemperaturen erfolgte bislang an den für die Ableitung der Korrelationen untersuchten Flammen und den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammenbedingungen. Um die Funktionalität des Modells weiter zu testen, werden zusätzlich Daten aus der Literatur betrachtet. Es wurden verschiedene Brennstoffe und Bedingungen ausgewählt, deren Flammentemperaturen auch mithilfe verschiedener Methoden bestimmt worden sind. In Tabelle C.1 und Tabelle 8.2 sind diese Flammen aufgeführt. Neben dem untersuchten Brennstoff oder dem Brennstoffgemisch sind dort die Stöchiometrie, die gemessene Temperatur und die verwendete Messmethode zur Temperaturbestimmung aufgeführt. Die Werte für die Flammentemperaturen mussten dabei teils aus den gezeigten Abbildungen abgelesen werden, sodass eine entsprechende Abweichung zu berücksichtigen ist. Da nur selten Informationen zu dem OH^* -Chemilumineszenzprofil gegeben waren, musste die Position der Flamme abgeschätzt werden. Die Größe zur Abschätzung der Position ist in der Tabelle entsprechend gekennzeichnet. Dies erfolgte meist anhand der Molenbruchprofile, die jeweilige Spezies ist gekennzeichnet. Bei der Verwendung von Molenbruchprofilen oder Konzentrationsverläufen von Spezies sollte berücksichtigt werden, dass solche Spezies verwendet werden, die in den ersten Reaktionsschritten gebildet werden können. Sollten mehrere Reaktionsschritte nötig sein, könnte das Maximum dieser Spezies zu einem späteren Zeit-

punkt beobachtet werden. So könnte eine deutlich andere Temperatur erhalten werden, als bei der eigentlichen Flammenposition berechnet worden wäre. Für die Methan-Wasserstoff-Mischungsflammen (Tabelle C.1) erfolgt die Abschätzung der Position anhand eines Fotos der Flamme. Es ergab sich eine Position von 2.3 mm, welche in etwa der Position von 2.14 mm^[38] einer stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Flamme mit ansonsten vergleichbaren Bedingungen entspricht. Nicht in jeder Veröffentlichung waren die Kaltgasgeschwindigkeit oder alle Größen zur Berechnung dieser gegeben. Wenn die Kühlwassertemperatur des Brenners nicht angegeben war, die Kaltgasgeschwindigkeit aber für eine bestimmte Temperatur berechnet worden ist, wurde diese verwendet. Wenn kein Wert gegeben war, wurde für die Kühlwassertemperatur, die auch zur Berechnung der adiabatischen Flammentemperatur, der Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit benötigt wird, eine Temperatur angenommen, die in der jeweiligen Tabelle vermerkt ist. Für jene Flammen gibt die Kaltgeschwindigkeit nicht unbedingt die exakten experimentellen Bedingungen wieder und es kann zu Abweichungen kommen.

Einige Flammen, die im Folgenden ausführlicher betrachtet werden sollen, sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. Es wurde bereits in Abschnitt 8.4 darauf hingewiesen, dass ϕ einen Einfluss auf die berechnete Temperatur hat. Bei den aufgestellten Korrelationsfunktionen wurden Flammen mit einer Stöchiometrie zwischen 0.6 und 2.2 verwendet. Zum Test des Modells zur Berechnung der Flammentemperaturen wurden unter anderem Formaldehyd-Flammen^[162] betrachtet. Für die Flamme mit fast stöchiometrischen Bedingungen ist die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur sehr gut. Für die brennstoffarme Flamme mit $\phi = 0.22$ hingegen liegt die berechnete Temperatur fast 400 K unterhalb der gemessenen Temperatur. Es handelt sich hier bezogen auf den Brennstoff und die Stöchiometrie allerdings um vergleichsweise extreme Bedingungen. Als Beispiel wurde auch eine brennstoffarme Methan-Flamme^[83] mit $\phi = 0.5$ betrachtet. Hier liegt die Abweichung zwischen der berechneten und gemessenen Temperatur bei -84 K. Für Stöchiometrien, die nur geringfügig unterhalb eines Wertes von $\phi = 0.6$ liegen, kann eine Berechnung der Temperatur zwar möglich sein, bei einer sehr geringen Stöchiometrie ist aber besonders mit einer großen Abweichung zu rechnen. Ein Beispiel für eine Flamme mit einer Stöchiometrie größer 2.2 ist mit einer Ethanol-Flamme^[163] ($\phi = 2.57$) gegeben. Die Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Temperatur beträgt in diesem Fall -76 K. Allerdings sind bei allen Bedingungen auch große Abweichungen zwischen der gemessenen und berechneten Temperatur möglich. Zum Beispiel wurde für eine brennstoffreiche DME-Flamme^[164] ($\phi = 2.0$) eine Temperaturdifferenz von mehr als 250 K erhalten. Die berechnete Temperatur liegt dabei deutlich oberhalb der gemessenen. Selbstverständlich sind aufgrund des Messfehlers und der Schätzung der Flammenposition auf Basis von Molenbruchprofilen Abweichungen, die größer als der experimentelle Fehler sind, nicht vollkommen auszuschließen, werden allerdings nicht in dieser Größenordnung erwartet.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die adiabatische Flammentemperatur bei der Be-

rechnung eine entscheidene Rolle spielt. Dies ist zum Beispiel gut anhand von dem System aus Dimethylether und Kohlenstoffdioxid^[165] zu erkennen. Für die DME-Flamme ohne CO₂-Zugabe wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und gemessener Temperatur beobachtet. Bei der Flamme, der CO₂ hinzugesetzt worden ist, liegt die Abweichung bei 212 K. In der zugehörigen Veröffentlichung wird für die adiabatische Flammentemperatur ein Wert von $T_{ad} = 2244 \text{ K}$ ^[165] angegeben. Wird mit dieser adiabatischen Temperatur und der zuvor verwendeten Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit die entsprechende Temperatur berechnet, wird ein Wert von 2128 K erhalten, der sich nur noch etwa 100 K von dem gemessenen Wert unterscheidet.

Tabelle 8.2.: Auflistung verschiedener Kohlenwasserstoff-Flammen, der Stöchiometrie ϕ , der Flammenposition h^* , der Methode zur Temperaturbestimmung und der gemessenen Temperatur T_g . Ebenfalls aufgeführt sind die berechnete Temperatur T_M , die sich unter Verwendung des in dieser Arbeit beschriebenen Modells zur Berechnung für Kohlenwasserstoff-Flammen ergibt, und die adiabatische Temperatur T_{ad} . Diese wurde mittels Gaseq^[131] und der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet. Die Flammenposition h^* wurde auf Basis (^x) von Molenbruchprofilen oder (^z) Emissionsprofilen abgeschätzt. In dem Fall (^x) ist auch die verwendete Spezies zur Abschätzung angegeben. Die Abkürzung QCL entspricht der Temperaturbestimmung über Absorptionsspektroskopie an H₂O unter Verwendung von Quantenkaskadenlasern. Bei den gemessenen Temperaturen, die mit (^{max}) gekennzeichnet sind, wurde das Maximum des Temperaturprofils verwendet, bei den übrigen die Temperatur im Abgas.

Brennstoff/e	ϕ	h^* mm	Methode	T_g K	T_M K	T_{ad} K
Formaldehyd ^[162]	0.22	3.70 ^{x, CHO}	Thermocouples	1691	1309	2278
Formaldehyd ^[162]	1.09	2.00 ^{x, CHO}	Thermocouples	1860	1890	2348
CH ₄ ^[83]	0.50	2.00 ^z	NO-LIF	1850	1766	2503
Ethanol ^[163]	2.57	3.00 ^{x, CH₃}	NO-LIF	1900	1824	1962
DME ^[164]	2.00	3.90 ^{x, CH₃}	NO-LIF	2050	2318	2436
DME ^[165]	1.63	3.00 ^{x, CH₄}	QCL	2200	2159	2483
DME + 20% CO ₂ ^[165]	1.63	4.00 ^{x, CH₄}	QCL	2025	2237	2359
	1.63	4.00 ^{x, CH₄}	QCL	2025	2128	2244
2-Methylfuran ^[166]	1.00	3.25 ^{x, CH₃}	QCL	2000	2186	2557
2-Methylfuran ^[166]	1.70	2.50 ^{x, CH₃}	QCL	2250	2150	2595
Aceton ^[167]	0.76	4.50 ^{x, CH₃}	Thermocouples	2344 ^{max}	1972	2535
Aceton ^[167]	1.83	8.50 ^{x, CH₃}	Thermocouples	2230 ^{max}	2460	2468
<i>n</i> -Propanol ^[167]	0.75	4.00 ^{x, CH₃}	Thermocouples	2259 ^{max}	1903	2530
<i>n</i> -Propanol ^[167]	1.80	8.50 ^{x, CH₃}	Thermocouples	2123 ^{max}	2445	2453

Bei einigen Temperaturprofilen ist ein sehr deutlicher Abfall des Profils zu erkennen. Die maximale Temperatur nimmt innerhalb von 20–25 mm um teils zwei- oder dreihundert Kelvin ab. Für die 2-Methylfuran-Flammen^[168] sind in der Tabelle die gemessenen Temperaturen im Abgas gegeben. Die Temperaturen der brennstoffreichen Flamme zeigen im Abgas eine gute Übereinstimmung, für die stöchiometrische Flamme liegt der berechnete Wert oberhalb der gemessenen Temperatur. Für die stöchiometrische Flamme zeigt das Temperaturprofil allerdings eine deutlich höhere maximale Temperatur von etwa 2400 K. Die berechnete Temperatur liegt damit zwischen der maximalen und der Temperatur im Abgas.

Für die *n*-Propanol- und Aceton-Flammen^[167] sind in der Tabelle die maximalen Flammentemperaturen gegeben. Für die brennstoffarmen Flammen werden Temperaturen berechnet, die niedriger als die gemessenen Temperaturen sind. Für die brennstoffreichen Flammen hingegen ist die berechnete Temperatur größer als die maximale gemessene Temperatur. Werden für die brennstoffarmen Flammen die gemessenen Temperaturen weiter im Abgas betrachtet (HAB = 32 mm), liegt die Temperatur der *n*-Propanol-Flamme eher bei 2000 K und die der Aceton-Flamme eher bei 2150 K. Die Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Temperaturen ist damit deutlich geringer, aber gerade für die Aceton-Flamme noch vergleichsweise hoch. Durch das Modell könnte damit eine Temperatur im Abgas angenähert werden, es würde aber bei der Berechnung eines Temperaturprofils zu großen Abweichungen kommen. Wie bereits erwähnt, wird davon ausgegangen, dass die Temperatur entweder relativ konstant ist und die berechnete Temperatur dann der Temperatur im Abgas entspricht oder, dass die berechnete Temperatur mit der maximalen Temperatur vergleichbar ist und bei der Berechnung des Temperaturprofils (vgl. Unterkapitel 8.5) mithilfe des Parameters *m* die Abnahme der Temperatur beschrieben werden kann. Für die brennstoffarmen Flammen wäre damit nur die Berechnung eines Kalibrationspunkts im Abgas möglich. Für die beiden brennstoffreichen Flammen wird eine deutlich zu hohe Temperatur durch das Modell berechnet. Dies liegt daran, dass die Flammenposition mit 8.5 mm in beiden Fällen vergleichsweise weit von der Brenneroberfläche entfernt ist und sich damit zunehmend der adiabatischen Temperatur annähert. Da für beide Flammen die Temperaturen nach $M_{h_R, PB}$ berechnet werden, fällt die Temperaturabnahme noch geringer aus, als es für den Fall $M_{h_R, Me}$ gegeben wäre.

In den hier betrachteten Fällen wurde nicht beobachtet, dass die durch das Modell berechnete Temperatur oberhalb der adiabatischen Temperatur liegt. Dieser Extremfall kann durch verschiedene Bedingungen verursacht werden, ist allerdings physikalisch nicht möglich. Die hier diskutierten Fälle sollen die Grenzen und eventuelle Schwierigkeiten bei der Berechnung der Temperatur verdeutlichen. In Tabelle C.1 sind jedoch auch weitere Beispiele aufgeführt, für die die berechnete Temperatur eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten zeigt. Bislang wurden keine Flammen mit stickstoffhaltigen Brennstoffen oder Stickstoff als Edukt betrachtet, einige Beispiele sind ebenfalls in Tabelle C.1 zu finden. Für die stickstoffhaltigen Brennstoffe Ethylamin und Dimethylamin kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung beobachtet werden. Bei der Zugabe von Stickstoff oder Luft können

allerdings tendenziell größere Abweichungen beobachtet werden. Bei einigen dieser Flammen ist zu beachten, dass die Wärmekapazität maximal bei $C_p = 30.408 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegt. Da die Temperaturleitfähigkeit in allen Fällen oberhalb von $\alpha = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt, würde es bei einer geringeren Wärmekapazität zu einer Berechnung der Temperatur nach $M_{h_r, Me}$ kommen, sodass insgesamt geringere Temperaturen und damit auch Abweichungen erhalten werden. Da allerdings keine selbst gemessenen Daten über die Position und die Flammentemperatur von Flammen mit Stickstoff oder Luft als Oxidator vorliegen, kann nicht festgestellt, ob eine Anpassung der Kriterien notwendig wäre.

8.7.2. Wasserstoff-Flammen

In dem Fall der Wasserstoff-Flammen ist eine Abschätzung der Flammenposition deutlich erschwert. Für Kohlenwasserstoff-Flammen kann das Maximum eines Spezies-Profiles genutzt werden, während für die Wasserstoff-Flammen der Wendepunkt verwendet wurde. Die abgeschätzte Flammenposition ist daher mit einer höheren Ungenauigkeit verbunden. Da bereits in Unterabschnitt 8.6.3 gezeigt wurde, dass es bei geringfügigen Änderungen der Flammenposition zu großen Veränderungen der Temperatur kommen kann, ist hier eine größere Abweichung als bei den Kohlenwasserstoff-Flammen zu erwarten.

Die abgeleitete Funktion zur Berechnung der Temperatur von Wasserstoff-Flammen wird im Folgenden mit einigen Flammen aus Veröffentlichungen getestet. Für die CO-dotierte H_2 -Flammen^[111] lagen keine Daten für das Chemilumineszenzprofil vor, da diese Bedingungen aber in etwa denen der stöchiometrischen Wasserstoff-Flamme aus^[38] entsprechen, wird der Wendepunkt dieser Flamme verwendet. Zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Anhand einer weiteren Wasserstoff-Flamme^[169] wurde ein Bereich für die Position abgeschätzt, für den sich eine gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur ergibt. Es ist aber auch ein Beispiel für eine Wasserstoff-Flamme^[170] gegeben, für die eine deutlich zu niedrige Temperatur berechnet wird. Hier wird bei einer vergleichsweise hohen Stöchiometrie ($\phi = 1.91$) eine Flammenposition von etwa 5 mm abgeschätzt. Die Abweichung liegt mit -515 K deutlich außerhalb der Fehlergrenzen. Zwar war die Temperatur der Brennerkühlung für diese Flamme nicht gegeben und es wurde ein Wert von $T = 333 \text{ K}$ angenommen, aber diese wirkt sich nur um wenige Kelvin auf die adiabatische Temperatur aus und kann damit nicht die hohe Abweichung erklären. Allerdings befindet sich die Stöchiometrie außerhalb des bislang betrachteten Bereichs $\phi = 0.6\text{--}1.8$ und auch wurde bei der Berechnung der Funktion für den Wärmeverlustkoeffizienten nur ein Bereich von 1.7 bis 3.3 mm abgedeckt, sodass große Abweichungen nicht auszuschließen sind.

Tabelle 8.3.: Auflistung verschiedener Wasserstoff-Flammen mit eventuell weiteren zugesetzten Brennstoffen, der Stöchiometrie ϕ , des Wendepunkts Wp^* , der Methode zur Temperaturbestimmung und der gemessenen Temperatur im Abgas T_g . Ebenfalls aufgeführt sind die berechnete Temperatur T_M , die sich unter Verwendung des hier beschriebenen Modells zur Berechnung von Temperaturen für Wasserstoff-Flammen ergibt, und die adiabatische Temperatur T_{ad} , die mittels Gaseq^[131] und der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet worden ist. Die gemessene Temperatur musste teils aus den Abbildungen abgelesen werden. Für die Flammen, die mit ^K gekennzeichnet worden sind, wurde zur Berechnung der adiabatischen Temperatur eine Kühlwassertemperatur von $T = 333$ K angenommen. Der Wendepunkt wurde auf Basis (^x) vergleichbarer Bedingungen oder (^y) von Konzentrations- oder Molenbruchprofilen abgeschätzt.

Brennstoff/e	ϕ	Wp^* mm	Methode	T_g K	T_M K	T_{ad} K
H ₂ + 10% CO ^[111]	1.00	2.30 ^x	OH-PLIF	1600	1615	2624
H ₂ + 25% CO ^[111]	1.00	2.30 ^x	OH-PLIF	1590	1606	2609
H ₂ ^[169]	1.00	3.00 ^y	Thermocouples	1400	1448	2396
		3.50 ^y			1397	
		4.00 ^y			1324	
H ₂ ^[170]	1.91	5.00 ^y	Thermocouples	1200	685	2184 ^K
H ₂ + <i>n</i> -Butan ^[171]	1.25	3.00 ^y	Thermocouples	1600	1464	2622 ^K
H ₂ /N ₂ O ^[172]	1.00	5.00 ¹	Thermocouples	2150	1183	2497 ^K

Ein weiteres Beispiel ist mit einer *n*-Butan-Wasserstoff-Flamme gegeben. Für diese liegt die berechnete Temperatur 136 K unterhalb der gemessenen Flamme. Diese Flamme wurde, trotz der Dotierung eines Kohlenwasserstoffs, aufgrund der vorliegenden Eigenschaften mit dem Wasserstoff-Modell berechnet. Die Wärmekapazität der einströmenden Gasmischung beträgt $C_p = 29.109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die Temperaturleitfähigkeit liegt mit $\alpha = 1.55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ aber deutlich oberhalb der Temperaturleitfähigkeit der betrachteten Methan-Flammen, sodass hier auch eine Berechnung nach dem Modell für Wasserstoff-Flammen vorgenommen wird.

Für die Wasserstoff-Methan-Mischungsflammen (Tabelle C.1) erfolgte hingegen eine Berechnung mit dem Modell für Kohlenwasserstoff-Flammen. Die Wärmekapazität der Edukte der Flamme mit dem höchsten Wasserstoff-Anteil beträgt $C_p = 28.341 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die Temperaturleitfähigkeit $\alpha = 7.18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und ist damit eher mit Methan-Flammen vergleichbar. Bei deutlich größeren Temperaturleitfähigkeiten wäre eine Berechnung der Temperatur nach dem Modell für Wasserstoff-Flammen in Betracht zu ziehen.

¹Es wurde eine nicht-leuchtende Zone mit einer Breite etwa 5 mm vor der leuchtenden Zone beschrieben. Dieser Wert wurde für den Wendepunkt verwendet.

8.8. Skript zur Temperaturberechnung

Mithilfe der vorgestellten Gleichungen und Annahmen ist die Berechnung der Flammentemperatur im Abgas und auch eines Temperaturprofils möglich. Um eine Berechnung zu erleichtern, werden die gezeigten Korrelationen für die Kohlenwasserstoff-Flammen mit den jeweiligen Kriterien in einem Python-Skript hinterlegt, welches in Anhang D.1 zu finden ist. Zur Berechnung einer Flammentemperatur müssen daher nur als Eingabeparameter die Wärmekapazität des Gasgemisches zu Beginn der Reaktion C_p , die Temperaturleitfähigkeit α , die adiabatische Temperatur T_{ad} , die Flammenposition h^* , die Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} berechnet für die experimentellen Bedingungen und die Stöchiometrie ϕ in den jeweils angegebenen Einheiten gegeben werden. Mit Ausnahme der Flammenposition können alle Größen selbst oder unter der Verwendung von Programmen bestimmt werden. Mithilfe des Skripts wird die Temperatur auf Basis des Modells berechnet und auch das zugehörige Temperaturprofil bestimmt. Für das Temperaturprofil wird zuvor angegeben, ob eine Berechnung ohne oder mit Temperaturabnahme durchgeführt werden soll. Soll ein fallendes Temperaturprofil berechnet werden, so muss über den Parameter m der gewünschte Wert angegeben werden. Die zuvor eingegebenen Größen zur Berechnung der Temperatur und das entsprechende Temperaturprofil werden unter dem eingegebenen Speichernamen gespeichert. Neben den vorgegebenen Größen wird auch ausgegeben, nach welchem Zusammenhang die Modelltemperatur berechnet wurde, aber auch die Temperaturen, die sich je für das Modell auf Basis der Methan- und Propen/Butan-Flammen ergeben.

Die Berechnung der Temperatur im Abgas und des zugehörigen Temperaturprofils von Wasserstoff-Flammen kann mithilfe des Skripts aus D.2 erfolgen. Aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an Bedingungen zur Berechnung der Korrelation und dem anschließenden Test wurde die Berechnung separat aufgeführt, da es aufgrund der Datenlage nicht möglich ist, klare Kriterien zur Abgrenzung für den Wechsel zur Berechnung nach $M_{h_r, Me}$ zu definieren. Durch die Skripte wird in einigen Fällen eine Warnung ausgegeben. Dies geschieht, wenn ein eingegebener Wert kleiner gleich Null beziehungsweise für m kleiner als Null ist. Zusätzlich wird bei berechneten Temperaturen, die größer als die adiabatische Flammentemperatur sind oder einem Wert größer als 3000 K oder kleiner als 800 K aufweisen, eine Warnung angezeigt. Bei der Berechnung der Temperatur sollten unabhängig von der Nutzung des Skripts einige Aspekte berücksichtigt werden. So wurden für die Kohlenwasserstoff-Flammen (vgl. Abschnitt 8.4) und auch die Wasserstoff-Flammen (vgl. Unterabschnitt 8.6.3) auf die Bereiche der Eingabegrößen hingewiesen, die bei der Erstellung der Korrelationen vorlagen. Es können zwar Größen außerhalb dieser Bereiche angegeben werden, aber große Abweichungen nicht ausgeschlossen werden. Generell ist auch zu beachten, dass das Modell für laminare, nicht rußende, vorgemischte Flammen im Niederdruck mit Sauerstoff als Oxidator entwickelt wurde.

8.9. Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein umfassendes Modell zur Berechnung von Flammentemperaturen entwickelt werden, das für sehr viele Flammenbedingungen ein gutes bis sehr gutes Ergebnis liefert. Grundlage dieses Modells waren die Messungen von Flammentemperaturen im Abgas mittels OH-PLIF und das OH*-Chemilumineszenzprofil als Indikator für die Flammenposition. Ergänzend hierzu wurden die Temperaturdifferenz des ab- und zulaufenden Kühlwassers des Brenners verwendet, um eine Funktion zur Berechnung des Wärmeverlusts über die Brennermatrix zu bestimmen. Hierzu wurden neben den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Temperatur- und Chemilumineszenzprofilen und FTIR-Spektren auch bereits gemessene Temperatur- und Chemilumineszenzprofile, sowie gemessene Temperaturen des zu- und ablaufenden Kühlwassers aus^[38] verwendet. Unter Verwendung des sich ergebenden Datensatzes von mehr als 150 Flammenbedingungen, wobei für jede Flammenbedingung mindestens die Flammenposition und Temperatur vorlagen, konnte eine ausführliche Analyse des Zusammenhangs zwischen den experimentellen Randbedingungen und der Abweichung zwischen der adiabatischen und der gemessenen Flammentemperatur erfolgen. Ausgehend von dem bestehenden Temperaturmodell^[38] konnte die Genauigkeit für die hier betrachteten Flammen mehr als verdoppelt werden. Gemittelt über alle betrachteten Flammen liegt die Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen nun im Rahmen des experimentellen Fehlers der Temperaturmessungen. Für eine noch weitere Verbesserung des Modells müssten somit erheblich präzisere Temperaturmessungen durchgeführt werden.

Durch das Skript zur Berechnung von Flammentemperaturen ist eine direkte Berechnung möglich. Bei der Berechnung von Flammentemperaturen sind, unabhängig davon ob das Skript verwendet wird, selbstverständlich auch die Grenzen des Modells zu betrachten. Besonders außerhalb des betrachteten Parameterfelds bezüglich beispielsweise der Position können große Abweichungen nicht ausgeschlossen werden. Auch bei Berechnungen der Temperatur innerhalb dieses Bereichs sind große Abweichungen selbstverständlich nicht komplett auszuschließen, obwohl anhand vieler Beispiele eine zufriedenstellende Übereinstimmung gezeigt werden konnte. Da besonders bei den Wasserstoff-Flammen vergleichsweise wenige Flammen zur Ableitung der Korrelation vorlagen und die Funktionen eine starke Abhängigkeit von kleinen Veränderungen der Position zeigen, ist hier das ausgegebene Ergebnis mit Vorsicht zu betrachten. Durch die Berücksichtigung weiterer Messdaten wird erwartet, dass besonders für die Berechnung der Wasserstoff-Flammen eine Verbesserung der Genauigkeit erreicht werden kann.

Insgesamt handelt es sich bei dem Modell zur Berechnung der Flammentemperatur und des Temperaturprofils um eine Methode, die zur Temperaturabschätzung nur wenige Daten benötigt und sehr gute Übereinstimmungen zeigen kann. Zur Eingabe werden die Flammenposition, die adiabatische Temperatur, die Kaltgasgeschwindigkeit bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen, die Stöchiometrie, die Wärmekapazität und die Temperaturleitfähigkeit der Edukte benötigt. Die meisten Größen können mithilfe von Rechnung erhalten werden, für die

Bestimmung der Flammenposition bieten sich neben der Chemilumineszenz auch beispielsweise Molenbruchprofile an. Da die Flammenposition aber eine wichtige Eingabegröße auch für den Wärmeverlustkoeffizienten ist, kann hier eine Änderung der Größe zur Beobachtung der Veränderung des Ergebnisses sinnvoll sein. Insgesamt stellt das Modell auch eine Alternative zu kinetischen Simulationen dar. Es wird kein bestimmtes Programm benötigt und ebenfalls werden bei der Berechnung der Flammentemperatur keine Differenzialgleichungen gelöst, die einen entsprechenden Rechenaufwand erfordern, sodass die Temperatur im Abgas und ebenfalls ein entsprechendes Temperaturprofil direkt berechnet werden können.

9 | Spektroskopische Untersuchung der Rußflamme

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch eine Flamme bei Atmosphärendruck untersucht, die eine große Tendenz zur Rußbildung zeigt. Die Emission der chemilumineszenten Spezies und das Schwarzkörperspektrum dieser Flamme wird zunächst dargestellt.¹ Ein besonderes Interesse lag in der Untersuchung der Bandlücke der gebildeten Rußpartikel, die eine Möglichkeit zur Bestimmung ihrer Größe eröffnet. Die Ergebnisse der nach der Tauc-Analyse^[103,104] ausgewerteten Absorptionsspektren werden vorgestellt.

9.1. Übersichtsspektren

Die untersuchte rußende Flamme war mit einer Stöchiometrie von $\phi = 2.07$ (Bezeichnung: C3-Flamme) sehr brennstoffreich und wurde auf einem Brenner mit Stagnationsplatte stabilisiert. Ein Foto dieser Flamme ist in Abbildung 9.1 (links) zu sehen. Anhand des intensiven gelben Flammenleuchtens ist die Bildung von Rußpartikeln bereits zu erahnen, diese sind durch das emittierte Schwarzkörperspektrum für die Färbung der Flamme verantwortlich. Ein zusammengesetztes Datenbild der Flammenemission befindet sich in Abbildung 9.2a. Dieses Bild ist sowohl dunkelstrom- als auch detektionseffizienzkorrigiert und besteht aus drei einzeln aufgenommenen Bildern bei den Zentralwellenlängen 400, 500 und 600 nm und ist entlang der x -Achse wellenlängenaufgelöst. Die x -Achse reicht vom linken Bildrand von etwa 282 nm bis etwa 714 nm am rechten Bildrand. Das Datenbild ist entlang der y -Achse höhenaufgelöst. Der Brenner befindet sich in den Aufnahmen am unteren Bildrand. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Datenbilder wurden in SUAP^[124] synchronisiert, um eine einheitliche Intensitätsskala zu erhalten.

Wie bereits erwähnt, weist die untersuchte Flamme eine vergleichsweise hohe Stöchiometrie von $\phi = 2.07$ auf. Um die Emission einer Atmosphärenflamme mit geringerer Rußbildung zu beobachten, wurde auch eine Vergleichsflamme untersucht, die mit $\phi = 1.76$ eine geringere Stöchiometrie aufweist. Der Gesamtfluss der beiden Flammen ist nicht identisch, die Vergleichsflamme ist trotzdem geeignet, den Einfluss der Rußbildung auf die Gesamtemission herauszustellen. Auch von dieser Flamme sind das zusammengesetzte Datenbild über den gleichen Höhen- und Wellenlängenbereich (Abbildung 9.2d) sowie ein Foto (Abbildung 9.1,

¹Die in Abschnitt 9.1 vorgestellten Daten wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von L. Meier^[173] erhoben.



Abbildung 9.1.: Fotos der stark rußenden C3-Flamme (links) und der Vergleichsflamme (rechts). Als Aufnahmeeinstellungen waren eingestellt: Blendenzahl: F/2.8, Belichtungszahl 1/100 s. Die ISO-Empfindlichkeit bei der C3-Flamme betrug ISO-100, bei der Vergleichsflamme ISO-200. Beim Vergleich der Intensität der beiden Fotos muss beim rechten Foto eine Erhöhung um Faktor 2 berücksichtigt werden.

rechts) gezeigt. Um die Vergleichbarkeit der Datenbilder zu gewährleisten, wurde die Intensität auf eine identische Belichtungszeit gesetzt. Bei den Fotos sind leicht unterschiedliche Einstellungen der Kamera verwendet worden, Details hierzu finden sich in der Bildunterschrift. Das Foto der Vergleichsflamme zeigt eine deutlich geringere Gesamtemission. Das Leuchten der Flamme ist als eine Art „Scheibe“ über der Brenneroberfläche zu sehen, oberhalb der bläulichen Emission ist ein rotes Leuchten zu erkennen.

Bei genauer Betrachtung des Datenbildes der Rußflamme können Signale bei unterschiedlichen Positionen und Wellenlängen erkannt werden. Es handelt sich dabei um einige intensitätsschwächere schmalbandige Signale bei unterschiedlichen Wellenlängen nah an der Brenneroberfläche sowie um eine intensive Schwarzkörperstrahlung über einen großen Spektralbereich. Diese ist deutlich im Bild zu sehen und zeigt auch eine Veränderung mit der Höhe. Um die spektrale Struktur besser erkennen zu können, sind die Emissionsspektren der schmalbandigen Signale und des Schwarzkörperspektrums in Abbildung 9.2b und 9.2c in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt. In dem Datenbild der Vergleichsflamme ist die Emission nah der Brenneroberfläche zu erkennen und auch deutet sich bei Positionen weiter von der Brenneroberfläche entfernt eine breitbandige Emission an. Im Vergleich zu der Emission an der Brenneroberfläche ist das Schwarzkörperspektrum von geringerer Intensität. Auch von dieser Flamme wurden Emissionsspektren erstellt, diese sind in den Abbildungen 9.2e und 9.2f zu sehen.

Die Chemilumineszenzspektren in Abbildung 9.2b und 9.2e sind mit 1.4 mm nah an der Brenneroberfläche aufgenommen worden. In beiden sind die Emissionen von einzelnen chemilumineszenten Spezies zu sehen. Um 306 nm kann die Emission von OH^* , um 390 nm die Emission von $\text{CH}^*(\text{B-X})$, bei 430 nm die von $\text{CH}^*(\text{A-X})$ und von 450 bis 620 nm die Emission der Swan-Banden von C_2^* beobachtet werden. Für die C3-Flamme kann auch ein deutlicher Untergrund in Form eines mit der Wellenlänge intensiver werdenden Schwarzkörperspektrums erkannt

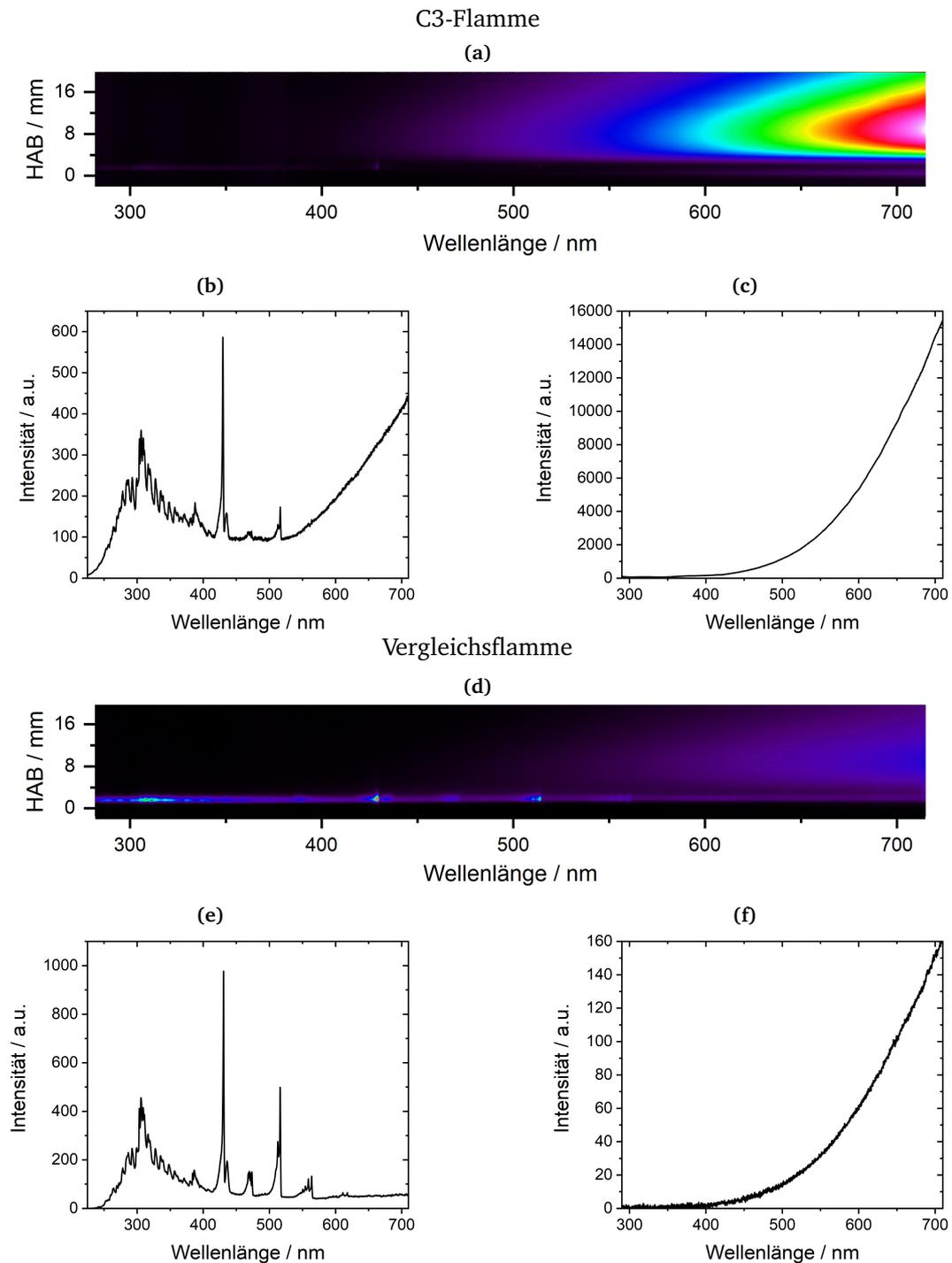


Abbildung 9.2.: Zusammengesetztes dunkelstrom- und detektionseffizienzkorrigiertes Datenbild der Emission der C3-Flamme (oben, a) und der Vergleichsflamme (unten, d) sowie daraus erstellte Emissionsspektren. Die y-Achsen der Datenbilder entsprechen der Höhe über dem Brenner, die x-Achse entspricht der Wellenlängenachse. Die Spektren (b) und (e) wurden bei einer Position von 1.4 mm über der Brenneroberfläche, die Spektren (c) und (f) bei 8.4 mm über der Brenneroberfläche erstellt.

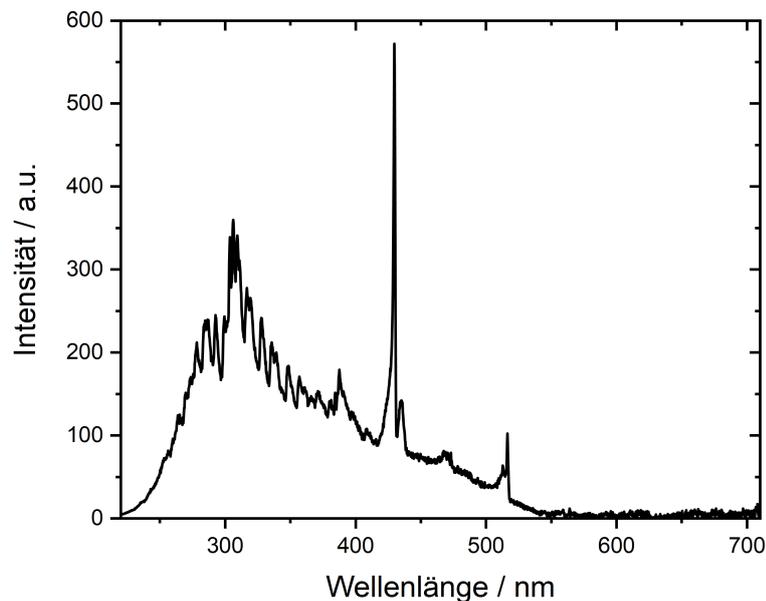


Abbildung 9.3.: Gezeigt ist das um die Schwarzkörperstrahlung korrigierte Emissionsspektrum (9.2b) der C3-Flamme.

werden. Beide Spektren weisen jedoch einen weiteren Untergrund auf, der bei etwa 250 nm beginnt. Aufgrund des ansteigenden Schwarzkörperspektrums kann hier zunächst kein klarer Bereich eingegrenzt werden. Da der Untergrund in diesem Wellenlängenbereich aber nur in einem sehr geringen Höhenbereich über dem Brenner zu beobachten ist, ist die Emission im Bereich von 250 bis etwa 530 nm wahrscheinlich durch weitere chemilumineszente Spezies bedingt. Von dem Chemilumineszenzspektrum der C3-Flamme wird ein angepasstes Schwarzkörperspektrum abgezogen, das resultierende Spektrum ist in Abbildung 9.3 gezeigt. Trotz des abgezogenen Spektrums verbleibt ein deutlicher Untergrund zwischen 250 und 550 nm. In diesem Bereich kann die Emission von HCO^* zwischen 250–410 nm und die Banden von CH_2O^* zwischen 340–523 nm beobachtet werden.^[79,174–176] Neben der Emission durch HCO^* und CH_2O^* kann dieser Untergrund auch auf die breitbandige Emission von CO_2^* zurückgeführt werden. Diese kann ab 240 nm bis in den nahen infraroten Bereich beobachtet werden, wobei die Hauptemission um 350–450 nm liegt.^[79]

Die Spektren, die bei 8.4 mm über der Brenneroberfläche erstellt worden sind, weisen die typische Form eines Schwarzkörperspektrums auf. Die Emission der chemilumineszenten Spezies kann nicht mehr beobachtet werden. An diese Spektren kann mithilfe einer Anpassung nach dem Planckschen Schwarzkörpergesetz nach Gleichung 2.31 eine Bestimmung der Temperatur vorgenommen werden. Für die C3-Flamme wird eine Temperatur von 1955 K, für die Vergleichsflamme eine Temperatur von 2041 K ermittelt.

Um eine Aussage über den Verlauf der Temperatur mit der Höhe über dem Brenner treffen zu können, werden an unterschiedlichen Positionen Spektren erstellt, aus denen die Temperatur über eine Anpassung nach Planck erhalten werden kann. Diese Spektren sind für die

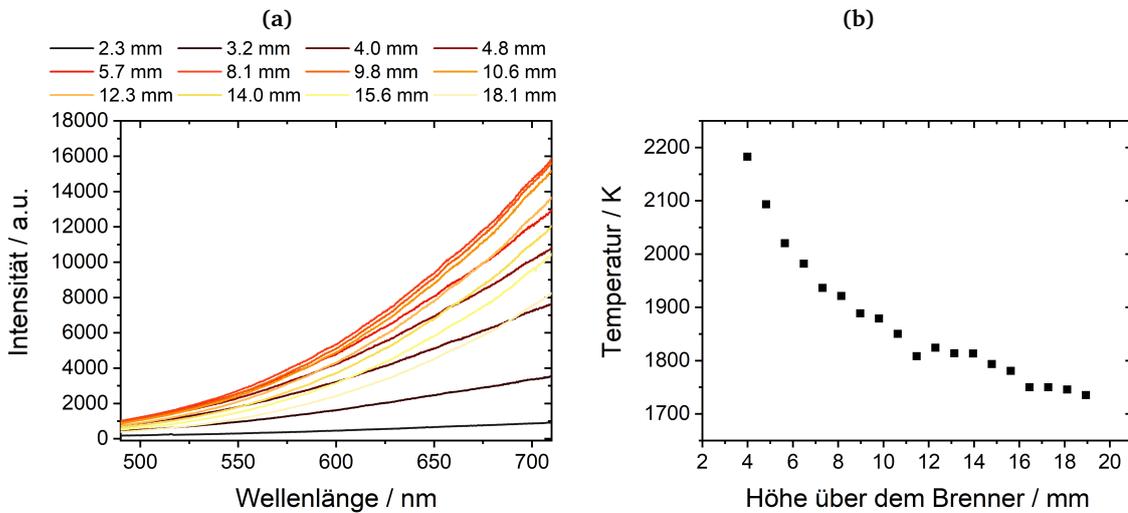


Abbildung 9.4.: (a) Schwarzkörperspektren der C3-Flamme an unterschiedlichen Positionen über der Brenneroberfläche. (b) Die aus der Anpassung erhaltene Temperatur für in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner.

C3-Flamme an einigen Höhen über der Brenneroberfläche in Abbildung 9.4a gezeigt. Die bestimmten Temperaturen sind in Abbildung 9.4b in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner dargestellt. Die höchste Temperatur ist nah der Brenneroberfläche zu finden, mit steigender Höhe nimmt die Temperatur ab. Durch *Abid et al.* wurde die Temperatur der Flamme mit Thermoelementen bestimmt und als maximale Flammentemperatur wurde ein Wert von $(1736 \pm 50) \text{ K}$ angegeben.^[177] Die über die Anpassung nach Planck erhaltenen Temperaturen weichen besonders direkt an der Brenneroberfläche mit Werten größer 2000 K ab, weiter von der Brenneroberfläche entfernt nimmt die Abweichung ab. Allerdings ist die Bestimmung der Temperatur nach Planck nur eine Näherung. Die Emission entspricht nicht notwendigerweise der Emission eines Schwarzen Strahlers, da sich die Emissivität der gebildeten Rußpartikel mit der Wellenlänge ändern kann.^[22] Da mit zunehmendem Fortschritt der Reaktion eine Änderung der Partikeleigenschaften zu erwarten ist, kann dies die großen Abweichungen nah an der Brenneroberfläche erklären.

9.2. Bestimmung der Bandlücke

Besonderes Interesse in der Betrachtung der Rußflamme lag in der Analyse der Bandlücke und der Veränderung dieser mit dem Reaktionsfortschritt. Dafür wurden Absorptionsspektren an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner aufgenommen und ausgewertet. Die Aufnahme der Bilder erfolgt nur bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda_{\text{Zentral}} = 700 \text{ nm}$. Die Auswertung wird nach dem in Unterabschnitt 4.2.6 beschriebenen Vorgehen durchgeführt. Hierfür werden zunächst mithilfe des Signals des Lichtwellenleiters die Kalibrationsfaktoren bestimmt. Diese

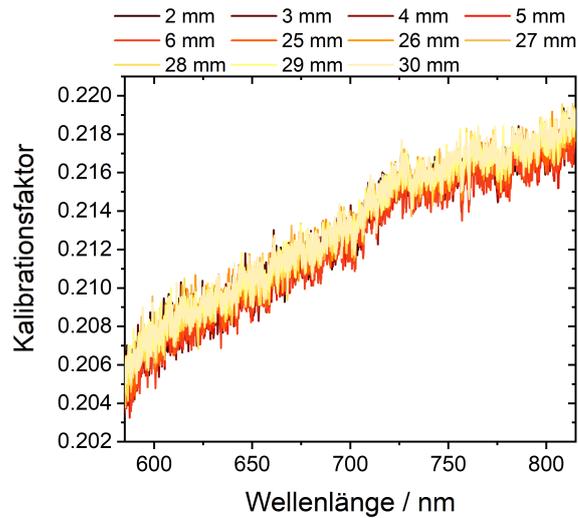


Abbildung 9.5.: Auftragung des wellenlängenabhängigen Kalibrationsfaktors bei unterschiedlichen Höhen über der Brenneroberfläche.

sind für unterschiedliche Höhen über der Brenneroberfläche in Abbildung 9.5 in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt. Generell fällt auf, dass die Kalibrationsfaktoren eine sehr starke Schwankung über den gesamten Wellenlängenbereich aufweisen. Mithilfe der Kalibrationsfaktoren wurden sowohl die Transmissionsspektren als auch die Auftragungen nach Tauc zur Bestimmung der optischen Bandlücke berechnet, welche in Abbildung 9.6a und 9.6b gezeigt sind. Die entsprechenden Transmissionsspektren weisen starke Schwankungen auf. Es lässt sich allerdings feststellen, dass die Transmission mit steigender Höhe über dem Brenner abnimmt und auch die Tendenz einer geringeren Transmission mit abnehmender Wellenlänge kann erkannt werden. Bei den Auftragungen nach Tauc bleibt die starke Schwankung in den Daten erhalten.

Für die Bestimmung der Bandlücke werden die Auftragungen nach Tauc verwendet. Trotz der starken Schwankungen erfolgt die Auswertung zunächst anhand dieser. Für die Tauc-Analyse wurde ein Wert von $r = 2$ genutzt.^[178] Als Beispiel wurde das Spektrum gewählt, welches bei einer Höhe über dem Brenner von 5 mm aufgenommen wurde. Dieses ist in Abbildung 9.7 gezeigt. Für Energiewerte zwischen 1.52 bis etwa 1.75 eV ist ein nahezu achsenparalleler Verlauf zu erkennen. Zwischen 1.8 und 2.12 eV kann, trotz des insgesamt starken Rauschens, ein in etwa linear ansteigender Verlauf erkannt werden, wobei die Werte ab 2.05 eV insgesamt geringer sind. Entsprechend der bereits beschriebenen Auswertung muss an den linearen Bereich eine Gerade nach Gleichung 2.36 angepasst werden. Da der Beginn und das Ende des linear ansteigenden Bereichs nicht klar zu identifizieren sind, wurden die Anpassungen an zwei Bereichen vorgenommen, die ebenfalls in Abbildung 9.7 gezeigt sind. So kann der Einfluss des gewählten Bereiches auf die Anpassung eingeschätzt werden. Die dunkelrote Anpassungsgerade wurde in einem Bereich von 1.85 bis 2.05 eV angepasst, die blaue Gerade in einem Bereich von 1.90 bis 2.10 eV. Es ergibt sich so eine Bandlücke von (1.06 ± 0.06) eV und (1.04 ± 0.05) eV.

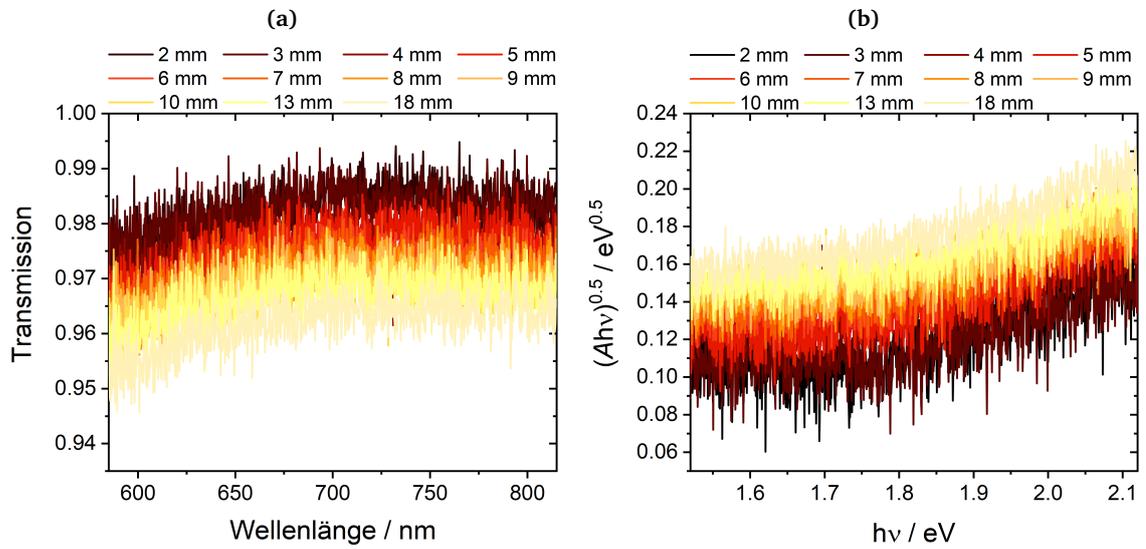


Abbildung 9.6.: (a) Transmissionsspektren und (b) Tauc-Auftragungen bei unterschiedlichen Höhen über dem Brenner für die C3-Flamme.

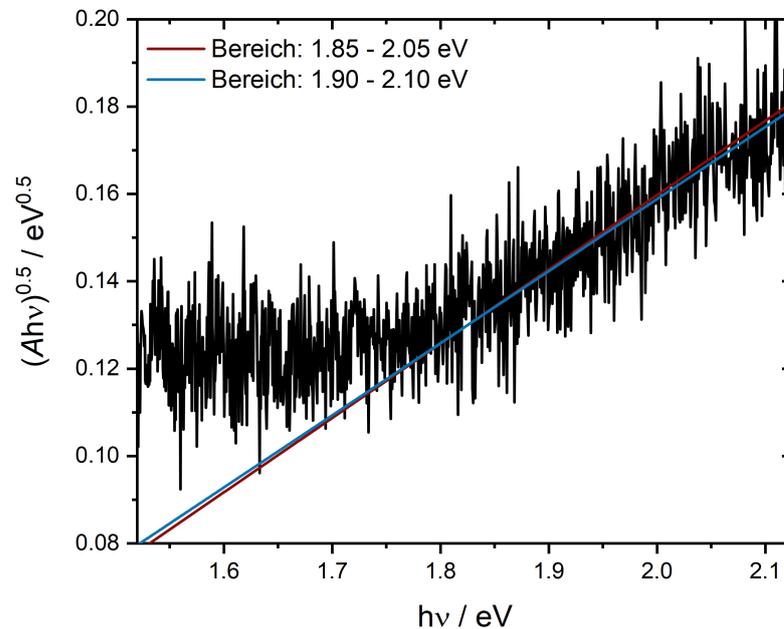


Abbildung 9.7.: Auftragung nach Tauc für das Absorptionsspektrum, das bei einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 5 \text{ mm}$ aufgenommen wurde. Es wurden zwei Bereiche mit einem linearen Plot angepasst, die Anpassung eines Bereichs (dunkelrot) erfolgt bei 1.85–2.05 eV, des anderen Bereichs (blau) bei 1.90–2.10 eV.

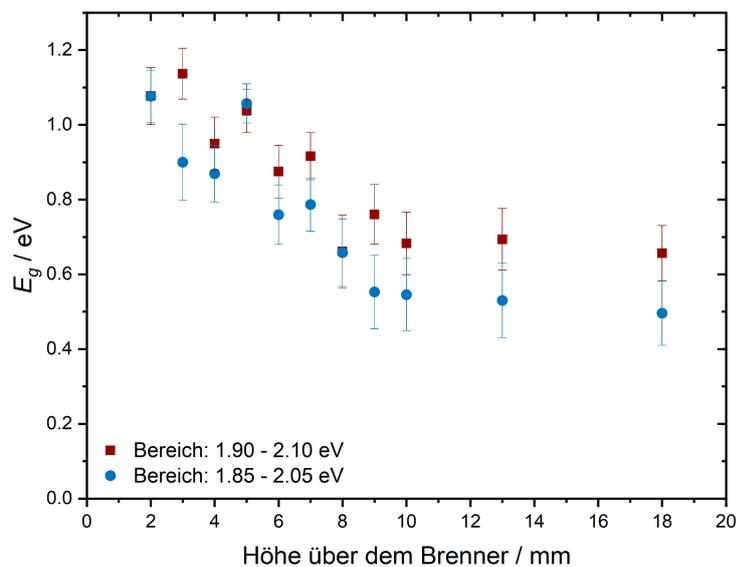


Abbildung 9.8.: Ermittelte Werte für die Bandlücke E_g der C3-Flamme für die Messungen bei den unterschiedlichen Höhen über dem Brenner für zwei unterschiedliche Anpassungsbereiche zur Bestimmung der Bandlücken. Dunkelrote Quadrate: 1.90–2.10 eV, blaue Kreise: 1.85–2.05 eV.

Die Bandlücke wurde auch für die anderen Spektren, die bei anderen Höhen über der Brenneroberfläche gemessen wurden, auf diese Art bestimmt. Die erhaltenen Werte für die beiden Anpassungsbereiche in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner sind in Abbildung 9.8 gezeigt. Dabei ist festzustellen, dass sich der Wert der Bandlücke mit zunehmender Entfernung vom Brenner, also auch entsprechend dem Reaktionsfortschritt, verringert. Die Abnahme der Größe der Bandlücke ist zu Beginn allerdings stärker, ab 8 mm über der Brenneroberfläche scheint sich ein nahezu konstanter Wert um 0.6–0.7 eV, abhängig vom angepassten Bereich, zu ergeben. Da die Schwankungen in den Messdaten eine Identifikation des linearen Bereiches erschweren, wurde die Datenmenge reduziert. Auf diese Art sollen die Schwankungen deutlich minimiert werden, aber die relevanten Informationen erhalten bleiben.

Datenreduktion

Das Rauschen in den Messdaten ist bereits in den Intensitätsverläufen der Lichtquelle und des Referenzstrahls gegeben. Um den Einfluss der Schwankungen zu reduzieren, aber die wesentlichen Informationen zu erhalten, wurde mithilfe des Programms Origin^[125] eine Datenreduktion vorgenommen. Die vorhandene Datenmenge entlang der x -Achse (1024 Datenpunkte) wurde dabei unterschiedlich stark reduziert, wobei angegeben wird, nach welchem N -ten Datenpunkt die Werte zusammengefügt werden und der Durchschnitt bestimmt wird. Für N wurden $N = 2, 5$ und 10 gewählt, nach der Datenreduktion bleiben dann je 512, 205 und 103 Datenpunkte vorhanden.

In Abbildung 9.9 sind die Intensitäten der Lichtquelle (durchgezogene Linie) und des Referenzstrahls (gestrichelte Linie) dargestellt.

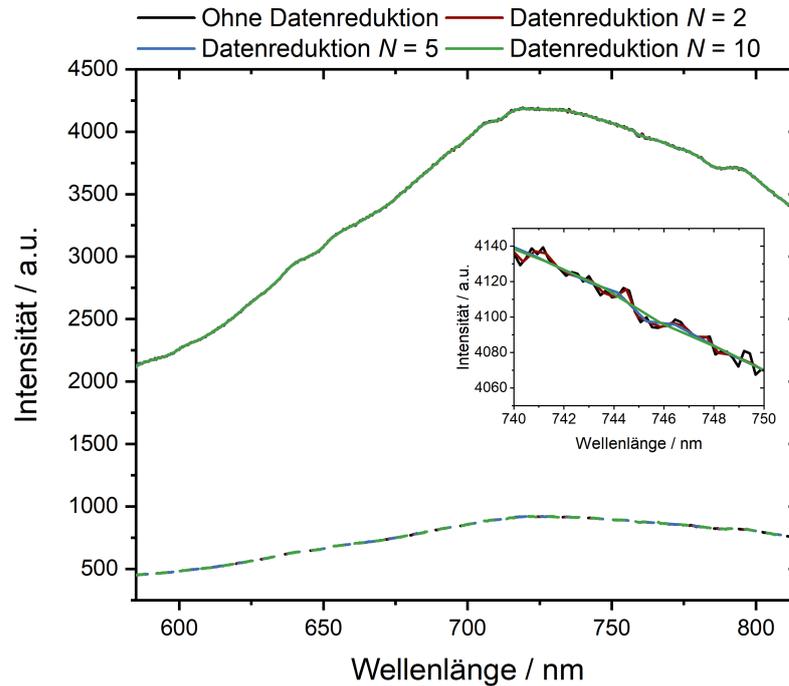


Abbildung 9.9.: Intensitätsverläufe der Lichtquelle (durchgezogene Linie) und des Referenzstrahls (gestrichelte Linie) bei unterschiedlichen Graden der Datenreduktion. Schwarz: Keine Datenreduktion, dunkelrot: Reduktion mit $N = 2$, blau: Reduktion mit $N = 5$ und grün: Reduktion mit $N = 10$. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Bereichs zwischen 740 und 750 nm zur Verdeutlichung der Abnahme der Schwankungen durch die Datenreduktion.

renzstrahls (gestrichelte Linie) bei unterschiedlichen Graden der Datenreduktion zu sehen. In schwarz, sind jene Daten gezeigt bei denen keine Reduktion vorgenommen worden ist, bei den dunkelroten fand eine Datenreduktion um $N = 2$, bei den blauen um $N = 5$ und den grünen um $N = 10$ statt. Anhand des Insets, in welchem ein Ausschnitt aus dem Intensitätsverlauf der Lichtquelle gezeigt ist, ist zu sehen, dass der Verlauf des Signals mit zunehmender Datenreduktion noch wiedergegeben wird, die Schwankungen aber deutlich reduziert sind.

Im Folgenden wurden auch die Transmissionsspektren mit den reduzierten Daten berechnet und eine Auftragung der Daten nach Tauc durchgeführt. Das Transmissionsspektrum ist in Abbildung 9.10a und die Tauc-Analyse in Abbildung 9.10b beispielhaft für das Spektrum, das bei einer Position von 5 mm über der Brenneroberfläche aufgenommen wurde, bei den unterschiedlich starken Datenreduktionen gezeigt. Anhand der Transmissionsspektren ist eine Auswirkung der Datenreduktion schwer einzuschätzen. Es scheint, als sei die Form des Spektrums auch bei der stärksten Datenreduktion (grün) erhalten geblieben und es sei nur eine Reduktion der Schwankungen erfolgt. Bei Betrachtung der Auftragungen für die Tauc-Analyse fällt jedoch auf, dass bei der Datenreduktion um $N = 10$ ein deutlicher anderer Verlauf vorliegt. Die Form ist stark verändert und zeigt über den gesamten Bereich der x -Achse einen nahezu linearen Verlauf, während die Auftragungen der übrigen Daten bis 1.75 eV wieder einen nahezu parallelen Verlauf zur x -Achse und ab etwa diesem Punkt bis 2.10 eV einen Anstieg zeigen.

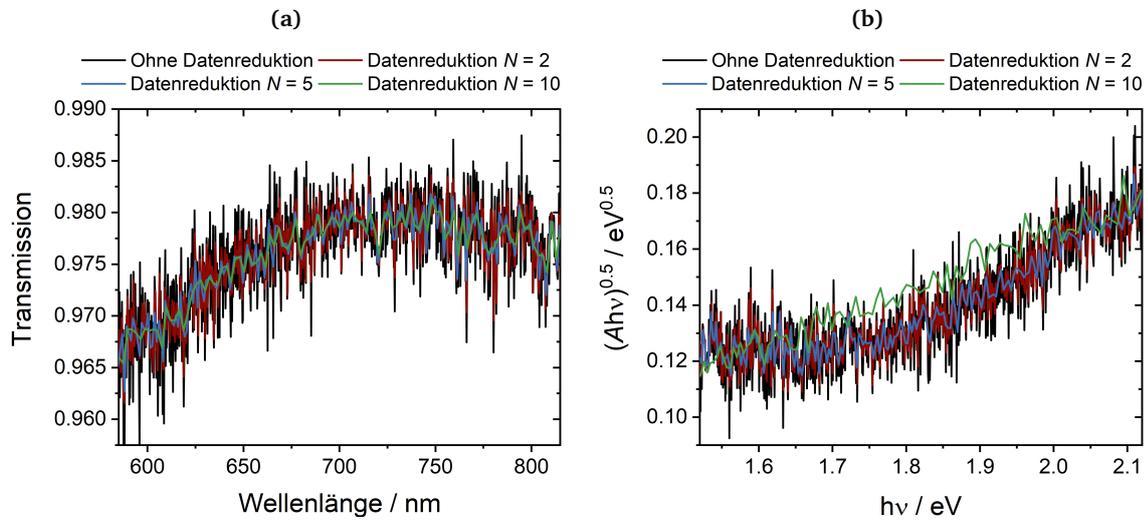


Abbildung 9.10.: (a) Transmissionsspektrum und (b) Tauc-Auftragung für das Absorptionsspektrum, das bei einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 5$ mm aufgenommen wurde, bei unterschiedlichen Graden der Datenreduktion von keiner (schwarz), mit $N = 2$ (dunkelrot), mit $N = 5$ (blau) und $N = 10$ (grün).

Wird aus den am stärksten reduzierten Daten (grün) eine Bandlücke bestimmt, so ergeben sich teils negative Werte, sodass dieser Datensatz im Folgenden nicht weiter betrachtet wird. Für die übrigen Grade der Datenreduktion wurden wieder beide Anpassungsbereiche von 1.90 bis 2.10 eV und 1.85 bis 2.05 eV verwendet und der Wert für die Bandlücken unter Verwendung von Gleichung 2.36 bestimmt.

Die Ergebnisse für die Bestimmung der Bandlücke in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner sind in Abbildung 9.11 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Ergebnisse bei keiner und einer Datenreduktion von $N = 2$ gezeigt, für die Datenreduktion für $N = 5$ ergeben sich allerdings vergleichbare Ergebnisse. Die unterschiedlichen Bereiche zur Anpassung wurden farbig, 1.90–2.10 eV (dunkelrot) und 1.85–2.05 eV (blau), gekennzeichnet. Für identische Bereiche wurde unabhängig von der Datenreduktion ein vergleichbarer Wert erhalten, die Ergebnisse für die verschiedenen Bereiche unterscheiden sich um maximal etwa 0.2 eV. Durch die Datenreduktion sind damit die relevanten Informationen erhalten geblieben, es kann aber eine leichtere Identifikation eines linearen Bereichs erfolgen, da ein Einfluss des Rauschens reduziert wird. Die bestimmten Werte für die Bandlücke sinken, wie bereits in Abbildung 9.8 zu sehen ist, mit zunehmender Höhe über dem Brenner, ab etwa 9 mm sinkt der Wert nur noch geringfügig und scheint einen nahezu konstanten Wert um 0.49 oder 0.66 eV, abhängig von dem gewählten Anpassungsbereich, anzunehmen.

Die bestimmten Bandlücken sind als gemittelte Werte für die vorliegenden Partikel bei der jeweiligen Höhe zu verstehen. Insgesamt zeigt die abnehmende Bandlücke an, dass der Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband der Partikel kleiner geworden ist. Für amorphem

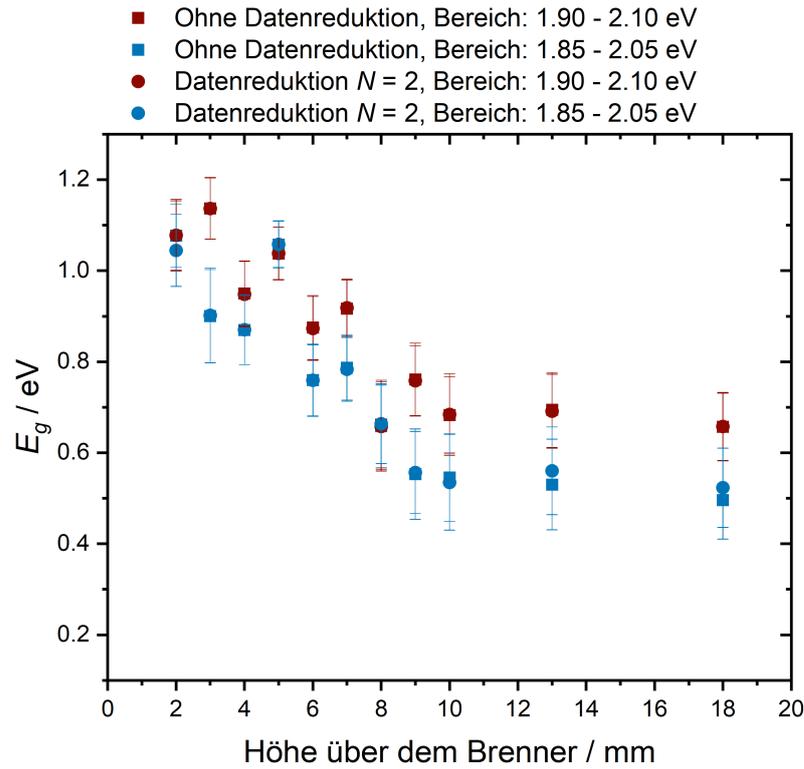


Abbildung 9.11.: Ermittelte Werte für die Bandlücke E_g für die Messungen bei den unterschiedlichen Höhen über dem Brenner mit zwei unterschiedlichen Bereichen für die lineare Anpassung. Die roten Symbole geben das Ergebnis des Bereichs 1.90–2.10 eV an, die blauen Symbole des Bereichs 1.85–2.05 eV. Die Quadrate entsprechen dem Ergebnis der Daten, an denen keine Datenreduktion vorgenommen worden ist, die Kreise den Daten mit einer Reduktion von $N = 2$. Die Fehlerbalken ergeben sich aus dem Fehler der linearen Anpassung.

Kohlenstoff entspricht das Leitungsband den gefüllten π -Zuständen, das Valenzband bilden die ungefüllten π^* -Zustände.^[178] Mit zunehmender Höhe über dem Brenner nimmt die Bandlücke und damit der Abstand zwischen den π - und π^* -Zuständen ab. Anhand des Verlaufs der Bandlücke mit der Höhe über dem Brenner ist zu erkennen, dass bis 9 mm die größten Veränderungen auftreten. Ab dieser Höhe zeigen sich nur noch geringfügige Auswirkungen auf die Größe der Bandlücke.

Die Brus-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Bandlücke von der Größe der Partikel.^[179] Durch Singh *et al.*^[70] wurde die folgende Gleichung

$$\langle E_g^{opt} \rangle = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2}{8} \cdot \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \cdot \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \quad (9.1)$$

mit der Bandlücke des Bulk-Materials E_g^{bulk} , der effektiven Masse eines Elektrons m_e^* und eines Lochs m_h^* , der Elementarladung e , der Permittivität im Vakuum ϵ_0 , der relativen Permittivität des Partikels ϵ_r und dem Partikelradius r , genutzt. Für die Größe des Partikels wurden unter anderem der gemessene Median Mobilitätsdurchmesser verwendet. Da im Rahmen dieser Ar-

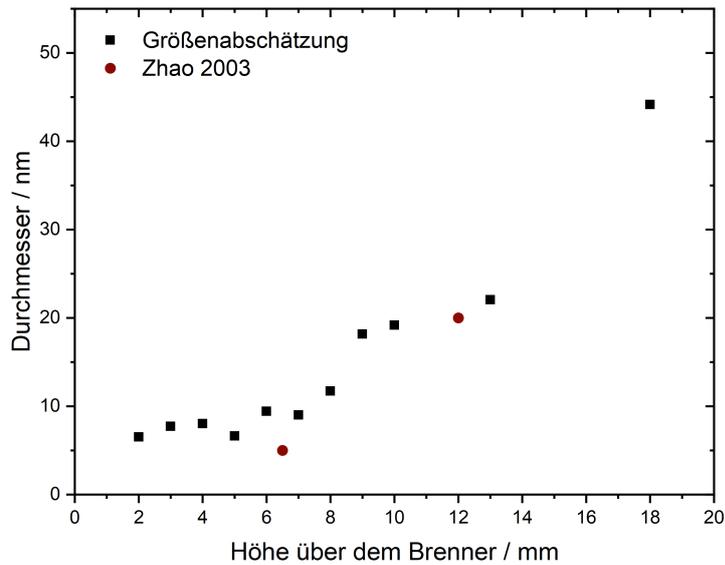


Abbildung 9.12.: Berechnete Durchmesser der Rußpartikel in der Flamme basierend auf Gleichung 9.1 unter Verwendung einiger von Liu *et al.*^[180] bestimmter Parameter für die Anpassung und einer Bandlücke des Bulk-Materials von $E_g^{bulk} = 0.49$ eV. Es wurden die Bandlücken verwendet, die aus den Daten ohne Datenreduktion durch Anpassung an den Bereich von 1.85 bis 2.05 eV erhalten worden sind. Die roten Punkte entsprechen den Größen, die durch Zhao *et al.*^[52] über Bestimmung der Median Durchmesser über Partikelgrößenverteilungen erhalten wurden.

beit keine Partikelgrößen bestimmt worden sind, ist es nur möglich, die Größe der Bandlücke in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner darzustellen. Die Funktion 9.1 kann aufgrund fehlender Parameter nicht an die erhaltenen Daten angepasst werden. Daher werden die von Liu *et al.*^[180] bestimmten Parameter der effektiven Massen m_e^* (0.176) und m_h^* (0.081) und der relativen Permittivität ϵ_r (15) für die Gleichung verwendet. Genutzt werden die erhaltenden Bandlücken durch die Anpassung an den Bereich von 1.85 bis 2.05 eV. Es werden die Daten verwendet, an denen keine Datenreduktion vorgenommen worden ist. Da durch Liu *et al.*^[180] ein deutlich geringer Wert für die Bandlücke des Bulk-Materials verwendet wurde (0.12 eV) als sich bei den hier erhaltenden Bandlücken einzustellen scheint, wird für die Bandlücke des Bulk-Materials E_g^{bulk} ein Wert von 0.49 eV genutzt. Der entsprechende Durchmesser für die Partikel bei der jeweiligen Bandlücke wurde berechnet und ist in Abbildung 9.12 in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner gezeigt. Bei einer Höhe über der Brenneroberfläche von 2 mm wird für den Partikeldurchmesser ein Wert von 6 nm erhalten. Mit zunehmender Höhe nimmt der Durchmesser weiter zu und erreicht bei 18 mm einen Durchmesser von 44 nm. Durch Zhao *et al.*^[52] wurde bei vergleichbaren Flammenbedingungen der Median Durchmesser über Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner bestimmt. Diese sind als rote Punkte ebenfalls in Abbildung 9.12 eingezeichnet und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den hier berechneten Durchmessern. Obwohl es sich um unterschiedliche Methoden handelt, zeigen die Werte vergleichbare Durchmesser. Es ist allerdings

auch zu beachten, dass es sich bei den hier bestimmten Durchmessern ausschließlich um Werte handelt, die durch eine Näherung erhalten worden sind.

Mit dem hier verwendeten optischen Aufbau wurde eine Flamme mit einer großen Rußbildungstendenz untersucht. Anhand der Chemilumineszenzspektren lassen sich Aussagen über die gebildeten Spezies und das ausgesendete Schwarzkörperspektrum treffen. Mit den durchgeführten Absorptionsmessungen mit Referenzstrahl sind Transmissionsspektren zur Bestimmung der Bandlücke aufgenommen worden. Es war zwar möglich, plausible Werte zu erhalten, allerdings ist zu beachten, dass diese Daten ein sehr starkes Rauschen aufweisen. Die Fehler in den bestimmten Werten für die Bandlücke sind daher eher als größer einzuschätzen. Auch mussten für die Einschätzung der Größe der Partikel andere Arbeiten herangezogen werden. Die erhaltenen Werte sind daher nur als Näherungen zu verstehen und könnten eine große Abweichung aufweisen.

10 | Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden laminare vorgemischte Niederdruckflammen und eine laminare vorgemischte Flamme bei Atmosphärendruck als Modellsysteme für Verbrennungsprozesse betrachtet. Mit der planaren laserinduzierten Fluoreszenz (OH-PLIF), der FTIR-Spektroskopie, der Absorptionsspektroskopie und der Aufnahme von Chemilumineszenzspektren wurden verschiedene optische Methoden verwendet, um unterschiedliche Fragestellungen zu untersuchen.

An einer laminaren vorgemischten Flamme bei Atmosphärendruck, die eine starke Tendenz zur Rußbildung zeigt, wurde mittels *In-situ*-Absorptionsspektroskopie die Bandlücke der gebildeten Rußpartikel bestimmt. Durch die Tauc-Analyse der erhaltenen Absorptionsspektren wurden Informationen über die Größe der Bandlücke der gebildeten Partikel in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner erhalten. Analog zu bisherigen Ergebnissen nimmt die Bandlücke mit dem Reaktionsfortschritt ab. Für die Berechnung der Größe der Partikel wurden andere Arbeiten herangezogen, um aus den bestimmten Bandlücken eine Einschätzung der Größe vornehmen zu können. Die erhaltenen Größen der Rußpartikel zeigen eine im Vergleich zu den bestimmten Größen aus der Literatur vergleichbare Dimension. Ergänzend zu der Untersuchung der Bandlücke erfolgte die Aufnahme von Chemilumineszenzspektren einer rußbildenden und einer weniger stark rußenden Flamme. So konnten Veränderungen des Spektrums mit der Höhe über dem Brenner im sichtbaren Spektralbereich verfolgt werden. Auch war der Nachweis von verschiedenen chemilumineszenten Spezies direkt über dem Brenner möglich. Anhand des auftretenden Schwarzkörperspektrums konnte die Rußbildung deutlich erkannt werden und unter Verwendung der Spektren eine Einschätzung der Flammentemperatur vorgenommen werden.

Zur Analyse des Ablaufs der Verbrennung sind laminare vorgemischte Niederdruckflammen häufig genutzte Modellsysteme. Die vorliegende Flammentemperatur und die Änderung der Temperatur mit dem Reaktionsfortschritt ist für die Auswertung von Experimenten und die Simulation des Verbrennungsprozesses von großem Interesse. Aufgrund der Bedeutung der Flammentemperatur und der Notwendigkeit der Kenntnis dieser wurde als Methode zur Berechnung von Temperaturprofilen ein semiempirisches Modell^[38] weiterentwickelt.

Notwendig für die Weiterentwicklung eines solchen Modells ist die Kenntnis des Temperaturprofils unterschiedlicher Flammen bei verschiedenen experimentellen Bedingungen und Brennstoffen. In dieser Arbeit wurde die Flammentemperatur verschiedener Flammen ortsaufgelöst mittels OH-PLIF bestimmt. Dabei wurden unter anderem verschiedene Brennstoffe

und ihre Gemische betrachtet, deren Einsatz als alternative Kraftstoffe diskutiert wird. Durch die Messung der Flammentemperatur wurde ein unverzichtbarer Beitrag für die Auswertung der Daten und der Analyse mittels chemisch-kinetischer Simulationen für unterschiedliche Publikationen geliefert. Ergänzend wurden an verschiedenen Butan-Sauerstoff-Flammen systematische Temperaturmessungen vorgenommen. Durch die Veränderung eines Parameters, wie beispielsweise des Drucks oder des Gesamtflusses, konnte die Veränderung der Flammenposition und die Auswirkung auf die Flammentemperatur analysiert werden. Es wurde deutlich, dass die resultierende Flammentemperatur, auch bei Verwendung des gleichen Brennstoffes, von den verschiedenen experimentellen Randbedingungen unterschiedlich beeinflusst wird. Ein entscheidender Parameter für die Flammentemperatur ist die Position der Flamme über der Brenneroberfläche, da die Wärmeabfuhr über den Brenner von der Flammenposition abhängt. Um Informationen über die Flammenposition über dem Brenner zu erhalten, wurde diese mittels höhen- und wellenlängen aufgelöster Chemilumineszenz des OH^{*}-Radikals bestimmt.

Neben der Wärmeabfuhr über den gekühlten Brenner kann auch durch eine Wärmeabfuhr über Strahlung eine Temperaturverringerung auftreten. Da diese in dem beschriebenen Modell aus ^[38] vernachlässigt worden ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Emission der laminaren vorgemischten Niederdruckflammen im infraroten Spektralbereich analysiert. Hierzu wurden unter Verwendung einer Fotodiode und eines Fotowiderstands Detektoren konstruiert, die eine Betrachtung der Emission in dem jeweils zugänglichen Spektralbereich ermöglichen. So konnte eine Abhängigkeit der Emission vom Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Um auch spektral aufgelöste Informationen zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I die Emission dieses Flammentyps in ein FTIR-Spektrometer eingekoppelt und analysiert. Durch den Vergleich mit simulierten Spektren unter Verwendung der HITEMP-Datenbank^[135] konnten Beiträge von Methan, Wasser, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid in den Spektren identifiziert werden. Auch wurden systematische Flammenmessungen an verschiedenen Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-Flammen durchgeführt. Diese ermöglichten eine Beobachtung der Auswirkungen der Veränderung von beispielsweise der Stöchiometrie auf die Spektren. Da für einige Flammen Spektren in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner aufgenommen worden sind, konnte die Veränderung in der Spezieszusammensetzung und der vorliegenden Temperatur betrachtet werden.

Die aufgenommenen FTIR-Spektren konnten auch genutzt werden, um Informationen über die vorliegende Flammentemperatur zu erhalten. Aufgrund der Absorption von Wasser in der Brennerkammer in dem Fall der Wasserstoff-Flammen und der Überlagerung von Beiträgen der Emission von Wasser und Kohlenstoffdioxid in den Spektren von Kohlenwasserstoff-Flammen, war eine direkte Bestimmung der Flammentemperatur in dem betrachteten Spektralbereich nicht möglich. Es wurde daher eine Methode zur Korrektur der Absorption für die Spektren der Wasserstoff-Flammen beziehungsweise der Überlagerung der Emission für die Spektren der Kohlenwasserstoff-Flammen vorgestellt. Für diese Korrektur wurden neben berechneten

Spektren von Wasser bei verschiedenen Temperaturen auch die gemessene Emission von Wasser und Kohlenstoffdioxid genutzt. Dabei wurde für Wasser der Spektralbereich so gewählt, dass die Absorption als möglichst gering anzunehmen ist und für Kohlendioxid so, dass keine Überlagerung bei anderen Spezies vorliegt. Die nach der Korrektur der Spektren mittels FTIR-Spektroskopie erhaltenen Temperaturen wurden mit Ergebnissen verglichen, die mittels OH-PLIF bestimmt worden sind und es ergab sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Insgesamt ist die FTIR-Spektroskopie als berührungslose Methode zum Nachweis von Spezies und zur Bestimmung der Flammentemperatur durchaus als Alternative oder Ergänzung zu anderen Methoden zur Spezies- und Temperaturbestimmung in laminaren vorgemischten Niederdruckflammen Betracht zu ziehen.

Für die Weiterentwicklung des Modells zur Berechnung von Flammentemperaturen lagen so Messungen der Flammentemperaturen mittels OH-PLIF und das OH*-Chemilumineszenzprofil als Indikator für die Position der Flamme über dem Brenner vor. Neben den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten FTIR-Spektren, den erhaltenen Informationen über das Temperaturprofil und die Flammenposition wurden auch gemessene Temperatur- und Chemilumineszenzprofile und die gemessenen Temperaturen des zu- und ablaufenden Kühlwassers des Brenners aus^[38] verwendet. Insgesamt war so ein umfangreicher Datensatz von mehr als 150 unterschiedlichen Flammenbedingungen vorhanden. Für jede Flammenbedingung lagen dabei mindestens Informationen über die Flammenposition und das Temperaturprofil vor, sodass der Zusammenhang zwischen der vorliegenden Temperatur, der adiabatischen Temperatur und den experimentellen Bedingungen analysiert werden konnte.

Bei der Anwendung des bestehenden Modells Graf 2017^[38] auf verschiedene Flammen, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt worden sind, wurde eine nicht ausreichende Beschreibung der Kühleffekte festgestellt, welche in sehr großen Abweichungen zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur resultiert. Um eine bessere Beschreibung der Kühleffekte zu erreichen, wurde eine im Vergleich zu dem beschriebenen Modell Graf 2017^[38] erweiterte und differenziertere Betrachtung der Brennstoffe vorgenommen, für welche zunächst nur Daten von Methan-, Propen- und Butan-Flammen verwendet wurden. Über einen großen Höhenbereich erfolgte für jeden Brennstoff eine separate Beschreibung der Wärmeabfuhr über den Brenner. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass in dem beschriebenen Modell zur Berechnung der Flammentemperaturen Graf 2017^[38] nicht alle notwendigen experimentellen Größen berücksichtigt werden. Unter Einbeziehung der Stöchiometrie konnte eine bessere Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Temperaturverringerung im Vergleich zu der adiabatischen Temperatur und der experimentellen Größen für die Methan- und zusammengefasst für die Propen- und Butan-Flammen erhalten werden. Statt wie im vorherigen Modell bloß die Kettenlänge des Brennstoffs bei der Berechnung zu betrachten, werden die Wärmekapazität und die Temperaturleitfähigkeit der einströmenden Gasmischung als Kriterien für die Wahl der Korrelation zur Temperaturberechnung verwendet. In dem hier vorgestellten, weiterentwickelten Modell zur Berechnung von Temperaturprofilen findet der Wärmeverlust

über Strahlungsprozesse keine direkte Berücksichtigung, da der Anteil des Wärmeverlusts über Strahlungsprozesse nicht klar von dem Wärmeverlust über den Brenner zu trennen ist.

Als Eingabeparameter werden für das hier vorgestellte Modell mit der adiabatischen Temperatur, der Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit einige theoretische, mit der Kaltgasgeschwindigkeit bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen, der Stöchiometrie und der Flammenposition, auch einige experimentelle Größen benötigt, welche allesamt leicht zu erhalten sind. Besonders zu beachten ist allerdings, dass die für die Modellentwicklung betrachteten Flammen ein bestimmtes Parameterfeld bezüglich beispielsweise der Flammenposition oder Kaltgasgeschwindigkeit umfassen. Bei der Berechnung von Bedingungen außerhalb dieses Bereiches sind große Abweichungen nicht auszuschließen. Das beschriebene Modell mit den neu abgeleiteten Korrelationen und den Kriterien zur Wahl der Korrelation wurde an dem vorliegenden Datensatz getestet und die Übereinstimmung liegt mit Ausnahme einiger weniger Flammenbedingungen in einem Bereich von $\Delta T = \pm 100$ K. Die Abweichung liegt damit in dem Bereich des Messfehlers üblicher Methoden zur Temperaturbestimmung und ist als sehr gute Übereinstimmung zu betrachten. Insgesamt konnten durch die erfolgten Verbesserungen die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen im Vergleich zu dem Modell Graf 2017^[38] um einen Faktor 2 reduziert werden und bewegen sich gemittelt über alle im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Flammen im Bereich des Messfehlers der Temperatur von ± 50 K.

Zur Berechnung des gesamten Temperaturverlaufs mit der Höhe über dem Brenner wurden Korrelationen zwischen der berechneten Temperatur und der Flammentemperatur sowie den Funktionsparametern für die Berechnung des Profils aufgezeigt. Es ist die Möglichkeit gegeben, eine Temperaturabnahme im Abgas zu beschreiben. Ein Zusammenhang zwischen den experimentellen Größen und der Grad der Abnahme war allerdings nicht abzuleiten. Die Abnahme muss, wenn gewünscht, durch den Anwender selbst festgelegt oder anhand von experimentellen Daten bestimmt werden. Ansonsten besteht die Möglichkeit, ein Temperaturprofil mit einem konstanten Verlauf im Abgas zu berechnen, welches für die meisten Fälle eine ausreichende Beschreibung liefert. Dieses Profil kann dann zur Auswertung von Daten oder als Eingabegröße für Simulationen verwendet werden.

Für das vorgestellte Modell zur Berechnung der Temperatur in Kohlenwasserstoff-Flammen wurden anhand von Einzelfällen und Beispielen aus der Literatur die Grenzen des Modells diskutiert. Für sehr viele Flammenbedingungen konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Temperatur beobachtet werden. Da nur selten Informationen über die Flammenposition anhand von Chemilumineszenzdaten gegeben waren, erfolgte die Abschätzung der Position beispielsweise anhand von Molenbruchprofilen, was aber keine grob abweichende berechnete Temperatur zur Folge hatte.

Um eine Berechnung der Temperaturen von Wasserstoff-Flammen zu ermöglichen, wurde ein anderer Ansatz als für die Kohlenwasserstoff-Flammen gewählt. Aufgrund des im Vergleich zu Kohlenwasserstoff-Flammen breiteren Chemilumineszenzprofils und dem langsamer an-

steigenden Temperaturprofil waren die Korrelationen der Kohlenwasserstoff-Flammen nicht auf Wasserstoff-Flammen übertragbar. Für Wasserstoff-Flammen wurde als Indikator für die Flammenposition der Wendepunkt des Chemilumineszenzprofils genutzt und auch hier kein Emissionsanteil berücksichtigt, da die gemessenen Spektren stark von der Absorption durch Wasser in der Brennerkammer betroffen waren. Es konnte eine Funktion zur Beschreibung der Abweichung zwischen der adiabatischen und gemessenen Temperatur unter Berücksichtigung der Wärmeabfuhr über den Brenner, der Flammenposition und der Stöchiometrie beschrieben werden. Generell standen für die Entwicklung des Modells zur Berechnung von Temperaturen von Wasserstoff-Flammen deutlich weniger Daten als für Kohlenwasserstoff-Flammen zur Verfügung. Bei denen, die zur Bestimmung der Korrelation verwendet wurden, liegt aber eine zufriedenstellende Übereinstimmung vor. Insgesamt ist bei der Berechnung der Wasserstoff-Flammen eine größere Änderung der Temperatur bei einer Variation der Parameter zur Berechnung gegeben, was bei einer Abschätzung der Flammenposition zu einer gravierenden Abweichung führen kann. Für die Wasserstoff-Flammen ist auch das Parameterfeld der experimentellen Größen der verwendeten Flammen zu beachten, welches kleiner als das der Kohlenwasserstoff-Flammen ist. Auch zum Test dieses Modells wurden verschiedene Flammen aus der Literatur herangezogen.

Um eine Anwendung des Modells zu erleichtern, sind die Korrelationen je für die Wasserstoff- und die Kohlenwasserstoff-Flammen in einem Python-Skript hinterlegt. Die für die Berechnung benötigten Größen sind mit Ausnahme der Flammenposition unter Verwendung von Programmen leicht zu ermitteln und erfordern keinen komplexen experimentellen Aufbau oder Messungen. Für die Flammenposition wurde anhand einiger Beispiele gezeigt, dass auch bei Verwendung eines Molenbruchprofils oder eines Fotos eine Abschätzung erfolgen kann und für die berechnete Temperatur eine gute Übereinstimmung erhalten wird.

Durch das hier vorgestellte Modell zur Berechnung von Flammentemperaturen kann nicht nur die Temperatur im Abgas, sondern auch ein gesamtes Temperaturprofil berechnet werden. Für sehr viele Flammenbedingungen war eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen gegeben, nur für einige wenige Bedingungen lag eine vergleichsweise große Abweichung vor. Da die benötigten Parameter insgesamt leicht zu erhalten sind und ein großer Anwendungsbereich bezüglich der experimentellen Bedingungen gegeben ist, stellt das hier entwickelte Modell für laminare, nicht rußende Niederdruckflammen eine Alternative zu zeitaufwändigen Messungen dar. Da dieser Flammentyp immer noch Gegenstand der Forschung ist, kann durch weitere Messungen und Einbeziehung weiterer Datensätze eine ständige Überprüfung und gegebenenfalls Ergänzung der beschriebenen Korrelationen erfolgen. Besonders für die Wasserstoff-Flammen wäre so eine Möglichkeit gegeben, ein größeres Parameterfeld bezüglich der experimentellen Bedingungen zu berücksichtigen und gegebenenfalls eine höhere Genauigkeit zu erreichen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Wullenkord, I. Graf, M. Baroncelli, D. Felsmann, L. Cai, H. Pitsch und K. Kohse-Höinghaus, Laminar premixed and non-premixed flame investigation on the influence of dimethyl ether addition on *n*-heptane combustion, *Combustion and Flame* **212**, 323–336, 2020.
- [2] S. Schmitt, M. Wick, C. Wouters, L. Ruwe, I. Graf, J. Andert, N. Hansen, S. Pischinger und K. Kohse-Höinghaus, Effects of water addition on the combustion of *iso*-octane investigated in laminar flames, low-temperature reactors and an HCCI engine, *Combustion and Flame* **212**, 433–447, 2020.
- [3] J. Pieper, C. Hemken, R. Büttgen, I. Graf, N. Hansen, K. A. Heufer und K. Kohse-Höinghaus, A high-temperature study of 2-pentanone oxidation: Experiment and kinetic modeling, *Proceedings of the Combustion Institute* **37**(2), 1683–1690, 2019.
- [4] M. Salamanca, J. Wullenkord, I. Graf, S. Schmitt, L. Ruwe und K. Kohse-Höinghaus, An experimental laminar flame investigation of dual-fuel mixtures of C₄ methyl esters with C₂–C₄ hydrocarbon base fuels, *Proceedings of the Combustion Institute* **37**(2), 1725–1732, 2019.
- [5] J. Wullenkord, L.-S. Tran, J. Böttchers, I. Graf und K. Kohse-Höinghaus, A laminar flame study on di-*n*-butyl ether as a potential biofuel candidate, *Combustion and Flame* **190**, 36–49, 2018.
- [6] N. Hansen, J. Wullenkord, D. A. Obenchain, I. Graf, K. Kohse-Höinghaus und J.-U. Grabow, Microwave spectroscopic detection of flame-sampled combustion intermediates, *RSC Advances* **7**(60), 37867–37872, 2017.
- [7] BP, BP Statistical Review of World Energy, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>, 2020, Zugriff am 08.02.2021 um 12:57 Uhr.
- [8] I. M. Kennedy, The health effects of combustion-generated aerosols, *Proceedings of the Combustion Institute* **31**(2), 2757–2770, 2007.
- [9] P. J. Landrigan, R. Fuller, N. J. R. Acosta, O. Adeyi, R. Arnold, N. (Nil) Basu, A. B. Baldé, R. Bertollini, S. Bose-O'Reilly, J. I. Boufford, P. N. Breyse, T. Chiles, C. Mahidol, A. M.

- Coll-Seck, M. L. Cropper, J. Fobil, V. Fuster, M. Greenstone, A. Haines, D. Hanrahan, D. Hunter, M. Khare, A. Krupnick, B. Lanphear, B. Lohani, K. Martin, K. V. Mathiasen, M. A. McTeer, C. J. L. Murray, J. D. Ndahimananjara, F. Perera, J. Potočnik, A. S. Preker, J. Ramesh, J. Rockström, C. Salinas, L. D. Samson, K. Sandilya, P. D. Sly, K. R. Smith, A. Steiner, R. B. Stewart, W. A. Suk, O. C. P. van Schayck, G. N. Yadama, K. Yumkella und M. Zhong, The *Lancet* Commission on pollution and health, *The Lancet* **391**(10119), 462–512, 2018.
- [10] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, Übereinkommen von Paris, https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/paris_abkommen_bf.pdf, 2016, Zugriff am 19.05.2020 um 15:10 Uhr.
- [11] International Energy Agency, World Energy Outlook Executive Summary, <https://iea.blob.core.windows.net/assets/1f6bf453-3317-4799-ae7b-9cc6429c81d8/English-WEO-2019-ES.pdf>, 2019, Zugriff 19.05.2020 um 15:09 Uhr.
- [12] Europäische Kommission, Der europäische Grüne Deal, Brüssel, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX:52019DC0640>, 2019, Zugriff am 14.09.2020 um 15:28 Uhr.
- [13] Bundesministerium für Justiz und Verbraucherschutz, Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 21. Juli 2014 (BGBl. I S. 1066), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 21. Dezember 2020 (BGBl. I S. 3138) geändert worden ist, https://www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014/, 2021, Zugriff am 08.02.2021 um 13:21 Uhr.
- [14] Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und nukleare Sicherheit, Klimaschutzprogramm 2030 der Bundesregierung zur Umsetzung des Klimaschutzplans 2050, <https://www.bundesregierung.de/resource/blob/975226/1679914/e01d6bd855f09bf05cf7498e06d0a3ff/2019-10-09-klima-massnahmen-data.pdf?download=1>, 2019, Zugriff am 29.05.2020 um 10:16 Uhr.
- [15] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Die Nationale Wasserstoffstrategie, https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.pdf?__blob=publicationFile&v=20, 2020, Zugriff am 13.09.2020 um 20:52 Uhr.
- [16] A. T. Hartlieb, B. Atakan und K. Kohse-Höinghaus, Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame, *Combustion and Flame* **121**(4), 610–624, 2000.
- [17] U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke und K. Kohse-Höinghaus, Sampling Probe Influences on Temperature and Species

- Concentrations in Molecular Beam Mass Spectroscopic Investigations of Flat Premixed Low-pressure Flames, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **223**(4-5), 503–537, 2009.
- [18] L. Deng, A. Kempf, O. Hasemann, O. P. Korobeinichev und I. Wlokas, Investigation of the sampling nozzle effect on laminar flat flames, *Combustion and Flame* **162**(5), 1737–1747, 2015.
- [19] N. Hansen, R. S. Tranter, K. Moshhammer, J. B. Randazzo, J. P. A. Lockhart, P. G. Fugazzi, T. Tao und A. L. Kastengren, 2D-imaging of sampling-probe perturbations in laminar premixed flames using Kr X-ray fluorescence, *Combustion and Flame* **181**, 214–224, 2017.
- [20] V. Hindasageri, R. P. Vedula und S. V. Prabhu, Thermocouple error correction for measuring the flame temperature with determination of emissivity and heat transfer coefficient, *Review of Scientific Instruments* **84**(2), 024902, 2013.
- [21] T. Dreier und D. J. Rakestraw, Measurement of OH rotational temperatures in a flame using degenerate four-wave mixing, *Optics Letters* **15**(1), 72–74, 1990.
- [22] A. G. Gaydon und H. G. Wolfhard, *Flames: their structure, radiation and temperature*, 3., überarbeitete Auflage, Chapman and Hall, London, 1970.
- [23] J. G. Clouston, A. G. Gaydon und I. I. Glass, Temperature measurements of shock waves by the spectrum-line reversal method, *Proceedings of the Royal Society A* **248**(1255), 429–444, 1958.
- [24] R. W. Pitz, R. Cattolica, F. Robben und L. Talbot, Temperature and Density in a Hydrogen-Air Flame From Rayleigh Scattering, *Combustion and Flame* **27**, 313–320, 1976.
- [25] J.-b. Zheng, J. B. Snow, D. V. Murphy, A. Leipertz, R. K. Chang und R. L. Farrow, Experimental comparison of broadband rotational coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) and broadband vibrational CARS in a flame, *Optics Letters* **9**(8), 341–343, 1984.
- [26] L. R. Boedeker und G. M. Dobbs, CARS Temperature Measurements in Sooting, Laminar Diffusion Flames, *Combustion Science and Technology* **46**(3-6), 301–323, 1986.
- [27] K. J. Rensberger, J. B. Jeffries, R. A. Copeland, K. Kohse-Höinghaus, M. L. Wise und D. R. Crosley, Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames, *Applied Optics* **28**(17), 3556–3566, 1989.
- [28] A. Arnold, H. Becker, R. Suntz, P. Monkhouse, J. Wolfrum, R. Maly und W. Pfister, Flame front imaging in an internal-combustion engine simulator by laser-induced fluorescence of acetaldehyde, *Optics Letters* **15**(15), 831–833, 1990.

- [29] F. Grossmann, P. B. Monkhouse, M. Ridder, V. Sick und J. Wolfrum, Temperature and pressure dependences of the laser-induced fluorescence of gas-phase acetone and 3-pentanone, *Applied Physics B* **62**(3), 249–253, 1996.
- [30] F. Ossler und M. Aldén, Measurements of picosecond laser induced fluorescence from gas phase 3-pentanone and acetone: Implications to combustion diagnostics, *Applied Physics B* **64**(4), 493–502, 1997.
- [31] R. A. Bryant, J. M. Donbar und J. F. Driscoll, Acetone laser induced fluorescence for low pressure/low temperature flow visualization, *Experiments in Fluids* **28**(5), 471–476, 2000.
- [32] J. Trost, L. Zigan, A. Leipertz, D. Sahoo und P. C. Miles, Fuel concentration imaging inside an optically accessible diesel engine using 1-methylnaphthalene planar laser-induced fluorescence, *International Journal of Engine Research* **15**(6), 741–750, 2014.
- [33] S. Faust, M. Goschütz, S. A. Kaiser, T. Dreier und C. Schulz, A comparison of selected organic tracers for quantitative scalar imaging in the gas phase via laser-induced fluorescence, *Applied Physics B* **117**(1), 183–194, 2014.
- [34] R. K. Hanson, J. M. Seitzman und P. H. Paul, Planar laser-fluorescence imaging of combustion gases, *Applied Physics B* **50**(6), 441–454, 1990.
- [35] J. Sjöholm, J. Rosell, B. Li, M. Richter, Z. Li, X.-S. Bai und M. Aldén, Simultaneous visualization of OH, CH, CH₂O and toluene PLIF in a methane jet flame with varying degrees of turbulence, *Proceedings of the Combustion Institute* **34**(1), 1475–1482, 2013.
- [36] J. M. Seitzman, G. Kychakoff und R. K. Hanson, Instantaneous temperature field measurements using planar laser-induced fluorescence, *Optics Letters* **10**(9), 439–441, 1985.
- [37] N. Hansen, X. He, R. Griggs und K. Moshhammer, Knowledge generation through data research: New validation targets for the refinement of kinetic mechanisms, *Proceedings of the Combustion Institute* **37**(1), 743–750, 2019.
- [38] I. Graf, LIF-Messungen und Entwicklung eines semiempirischen Modells für den Temperaturverlauf in eindimensionalen Niederdruckflammen, Masterarbeit, Universität Bielefeld, 2017.
- [39] S. Prucker, W. Meier und W. Stricker, A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H₂/air flames, *Review of Scientific Instruments* **65**(9), 2908–2911, 1994.
- [40] M. Köhler, Systematische Brennstoffuntersuchungen mittels quasi-simultaner CRD- und LIF-Spektroskopie, Dissertation, Universität Bielefeld, 2008.

- [41] N. Docquier, S. Belhafaoui, F. Lacas, N. Darabiha und C. Rolon, Experimental and numerical study of chemiluminescence in methane/air high-pressure flames for active control applications, *Proceedings of the Combustion Institute* **28**(2), 1765–1774, 2000.
- [42] Y. Hardalupas, M. Orain, C. S. Panoutsos, A. M. K. P. Taylor, J. Olofsson, H. Seyfried, M. Richter, J. Hult, M. Aldén, F. Hermann und J. Klingmann, Chemiluminescence sensor for local equivalence ratio of reacting mixtures of fuel and air (FLAMESEEK), *Applied Thermal Engineering* **24**(11-12), 1619–1632, 2004.
- [43] F. Guethe, D. Guyot, G. Singla, N. Noiray und B. Schuermans, Chemiluminescence as diagnostic tool in the development of gas turbines, *Applied Physics B* **107**(3), 619–636, 2012.
- [44] J. Wang, X. Wang, H. Li und X. Gu, Flame temperature remote measurement from infrared emission line intensities of rotation-vibration band of molecules, *Spectroscopy Letters* **23**(4), 515–526, 1990.
- [45] D. Bailly, C. Camy-Peyret und R. Lanquetin, Temperature Measurement in Flames through CO₂ and CO Emission: New Highly Excited Levels of CO₂, *Journal of Molecular Spectroscopy* **182**(1), 10–17, 1997.
- [46] C. C. Ferriso, C. B. Ludwig und F. P. Boynton, A band-ratio technique for determining temperatures and concentrations of hot combustion gases from infrared-emission spectra, *Symposium (International) on Combustion* **10**(1), 161–175, 1965.
- [47] C. C. Ferriso und C. B. Ludwig, An Infrared Band Ratio Technique for Temperature Determinations of Hot Gases, *Applied Optics* **4**(1), 47–51, 1965.
- [48] M. Frenklach und H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Symposium (International) on Combustion* **23**(1), 1559–1566, 1991.
- [49] H. Wang, Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **33**(1), 41–67, 2011.
- [50] M. Frenklach und A. M. Mebel, On the mechanism of soot nucleation, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**(9), 5314–5331, 2020.
- [51] L. Ruwe, K. Moshhammer, N. Hansen und K. Kohse-Höinghaus, Influences of the molecular fuel structure on combustion reactions towards soot precursors in selected alkane and alkene flames, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**(16), 10780–10795, 2018.
- [52] B. Zhao, Z. Yang, M. V. Johnston, H. Wang, A. S. Wexler, M. Balthasar und M. Kraft, Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame, *Combustion and Flame* **133**(1-2), 173–188, 2003.

- [53] F. Schulz, M. Commodo, K. Kaiser, G. De Falco, P. Minutolo, G. Meyer, A. D'Anna und L. Gross, Insights into incipient soot formation by atomic force microscopy, *Proceedings of the Combustion Institute* **37**(1), 885–892, 2019.
- [54] M. Commodo, K. Kaiser, G. De Falco, P. Minutolo, F. Schulz, A. D'Anna und L. Gross, On the early stages of soot formation: Molecular structure elucidation by high-resolution atomic force microscopy, *Combustion and Flame* **205**, 154–164, 2019.
- [55] M. Schenk, S. Lieb, H. Vieker, A. Beyer, A. Götzhäuser, H. Wang und K. Kohse-Höinghaus, Imaging nanocarbon materials: Soot particles in flames are not structurally homogeneous, *ChemPhysChem* **14**(14), 3248–3254, 2013.
- [56] C. Russo, M. Alfe, J.-N. Rouzaud, F. Stanzione, A. Tregrossi und A. Ciajolo, Probing structures of soot formed in premixed flames of methane, ethylene and benzene, *Proceedings of the Combustion Institute* **34**(1), 1885–1892, 2013.
- [57] H. A. Michelsen, Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of *in situ* diagnostic techniques and needs, *Proceedings of the Combustion Institute* **36**(1), 717–735, 2017.
- [58] C. Betrancourt, F. Liu, P. Desgroux, X. Mercier, A. Faccinetto, M. Salamanca, L. Ruwe, K. Kohse-Höinghaus, D. Emmrich, A. Beyer, A. Götzhäuser und T. Tritscher, Investigation of the size of the incandescent incipient soot particles in premixed sooting and nucleation flames of *n*-butane using LII, HIM, and 1 nm-SMPS, *Aerosol Science and Technology* **51**(8), 916–935, 2017.
- [59] J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle und K. F. Ren, Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements, *Applied Physics B* **104**(2), 253–271, 2011.
- [60] P. Desgroux, X. Mercier, B. Lefort, R. Lemaire, E. Therssen und J. F. Pauwels, Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy: Effect of pressure on soot formation, *Combustion and Flame* **155**(1-2), 289–301, 2008.
- [61] X. Mercier, M. Wartel, J.-F. Pauwels und P. Desgroux, Implementation of a new spectroscopic method to quantify aromatic species involved in the formation of soot particles in flames, *Applied Physics B* **91**(2), 387–395, 2008.
- [62] H. Wang, B. Zhao, B. Wyslouzil und K. Streletzky, Small-angle neutron scattering of soot formed in laminar premixed ethylene flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **29**(2), 2749–2757, 2002.

- [63] J. P. Hessler, S. Seifert, R. E. Winans und T. H. Fletcher, Small-angle X-ray studies of soot inception and growth, *Faraday Discussions* **119**, 395–407, 2002.
- [64] A. Braun, F. E. Huggins, S. Seifert, J. Ilavsky, N. Shah, K. E. Kelly, A. Sarofim und G. P. Huffman, Size-range analysis of diesel soot with ultra-small angle X-ray scattering, *Combustion and Flame* **137**(1-2), 63–72, 2004.
- [65] P. Minutolo, G. Gambi und A. D'Alessio, The optical band gap model in the interpretation of the UV-visible absorption spectra of rich premixed flames, *Symposium (International) on Combustion* **26**(1), 951–957, 1996.
- [66] A. D'Alessio, A. D'Anna, G. Gambi und P. Minutolo, The spectroscopic characterisation of UV absorbing nanoparticles in fuel rich soot forming flames, *Journal of Aerosol Science* **29**(4), 397–409, 1998.
- [67] E. M. Adkins und J. Houston Miller, Extinction measurements for optical band gap determination of soot in a series of nitrogen-diluted ethylene/air non-premixed flames, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**(4), 2686–2695, 2015.
- [68] B. Dischler, A. Bubenzer und P. Koidl, Hard carbon coatings with low optical absorption, *Applied Physics Letters* **42**(8), 636–638, 1983.
- [69] J. Robertson und E. P. O'Reilly, Electronic and atomic structure of amorphous carbon, *Physical Review B* **35**(6), 2946–2957, 1987.
- [70] A. V. Singh, C. Liu, K. Wan und H. Wang, Optical Properties of Flame-Synthesized Carbon Nanoparticles, in *10th US National Combustion Meeting Organized by the Eastern States Section of the Combustion Institute College Park, Maryland* 2017.
- [71] M. Lackner, Á. B. Palotás und F. Winter, *Combustion: From Basics to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [72] U. Maas und J. Warnatz, Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures, *Combustion and Flame* **74**(1), 53–69, 1988.
- [73] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner Jr., V. V. Lissianski und Z. Qin, GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [74] E. Ranzi, A. Frassoldati, A. Stagni, M. Pelucchi, A. Cuoci und T. Faravelli, Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels, *International Journal of Chemical Kinetics* **46**(9), 512–542, 2014.
- [75] E. Ranzi, C. Cavallotti, A. Cuoci, A. Frassoldati, M. Pelucchi und T. Faravelli, New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes, *Combustion and Flame* **162**(5), 1679–1691, 2015.

- [76] E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A. P. Kelley und C. K. Law, Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* **38**(4), 468–501, 2012.
- [77] J. Warnatz und U. Maas, *Technische Verbrennung*, Springer-Lehrbuch, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993.
- [78] F. N. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C. K. Law und F. Qi, Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry, *Progress in Energy and Combustion Science* **43**, 36–67, 2014.
- [79] A. G. Gaydon, *The spectroscopy of flames*, 2. Auflage, Chapman and Hall, London, 1974.
- [80] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4., vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [81] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [82] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume I - Spectra of Diatomic Molecules*, 2., nachgedruckte Auflage, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1989, Nachdruck mit Korrekturen von Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- [83] T. Kathrotia, U. Riedel, A. Seipel, K. Moshhammer und A. Brockhinke, Experimental and numerical study of chemiluminescent species in low-pressure flames, *Applied Physics B* **107**(3), 571–584, 2012.
- [84] A. G. Gaydon und I. Kopp, Predissociation in the spectrum of OH; a reinterpretation, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **4**(5), 752–758, 1971.
- [85] H. B. Palmer und D. W. Naegeli, On the crossing of the $^4\Sigma^-$ and $A^2\Sigma^+$ states of OH, *The Journal of Chemical Physics* **59**(2), 994, 1973.
- [86] K. P. Huber and G. H. Herzberg (data prepared by J. W. Gallagher and R. D. Johnson, III), Constants of Diatomic Molecules, in P. J. Linstrom und W. G. Mallard (Hrsg.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, Hydroxyl radical, Zugriff am 24.03.2020 und 09:55 Uhr.
- [87] D. R. Yarkony, A theoretical treatment of the predissociation of the individual rovibronic levels of OH/OD($A^2\Sigma^+$), *The Journal of Chemical Physics* **97**(3), 1838–1849, 1992.
- [88] R. Luque und D.R. Crosley, *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5)* 1999, SRI International Report MP 99-009.

- [89] K. Kohse-Höinghaus, Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems, *Progress in Energy and Combustion Science* **20**(3), 203–279, 1994.
- [90] P. Andresen, A. Bath, W. Gröger, H. W. Lülff, G. Meijer und J. J. ter Meulen, Laser-induced fluorescence with tunable excimer lasers as a possible method for instantaneous temperature field measurements at high pressures: checks with an atmospheric flame, *Applied Optics* **27**(2), 365–378, 1988.
- [91] R. D. Cowan und G. H. Dieke, Self-Absorption of Spectrum Lines, *Review of Modern Physics* **20**(2), 418–456, 1948.
- [92] H. J. Eichler, *Laser*, 8., aktualisierte und überarbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [93] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1*, 6., aktualisierte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [94] J. W. Daily, Laser induced fluorescence spectroscopy in flames, *Progress in Energy and Combustion Science* **23**(2), 133–199, 1997.
- [95] K. Kohse-Höinghaus, U. Meier und B. Attal-Trétout, Laser-induced fluorescence study of OH in flat flames of 1–10 bar compared with resonance CARS experiments, *Applied Optics* **29**(10), 1560–1569, 1990.
- [96] J. C. Biordi, Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames, *Progress in Energy and Combustion Science* **3**(3), 151–173, 1977.
- [97] M. F. Modest, *Radiative heat transfer*, 3. Auflage, Academic Press, Elsevier, Oxford, Amsterdam, 2013.
- [98] F. Joos, *Technische Verbrennung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [99] R. Gross und A. Marx, *Festkörperphysik*, De Gruyter Studium, 3. Auflage, De Gruyter, Berlin, 2018.
- [100] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer-Lehrbuch, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer, Berlin [u.a.], 1988.
- [101] Y. P. Varshni, Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *Physica* **34**(1), 149–154, 1967.
- [102] K. P. O'Donnell und X. Chen, Temperature dependence of semiconductor band gaps, *Applied Physics Letters* **58**(25), 2924–2926, 1991.

- [103] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *physica status solidi (b)* **15**(2), 627–637, 1966.
- [104] J. Tauc und A. Menth, States in the gap, *Journal of Non-Crystalline Solids* **8–10**, 569–585, 1972.
- [105] N. F. Mott und E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, International series of monographs on physics, 2. Auflage, Oxford University Press, Oxford, 2012.
- [106] J. Wullenkord, Massenspektrometrische Untersuchungen zur Einflussnahme von Dimethylether und Diethylether als einfachste Vertreter der Ether-Stoffklasse auf die Verbrennungschemie des Diesel-Surrogat-Brennstoffs *n*-Heptan, Masterarbeit, Universität Bielefeld, 2015.
- [107] Sirah Lasertechnik GmbH, Rhodamin 6G, <http://www.sirah.com/dyes-accessories/laser-dyes-532-nm/rhodamine-6g-new>, Zugriff am 19.11.2018 um 17:35 Uhr.
- [108] Sirah Lasertechnik GmbH, Sirah Control Version 3.19, 1998–2015.
- [109] Princeton Instruments, Acton Series Monochromator Control Software Version 5.00, 2000–2008.
- [110] Andor, SOLIS for Imaging Version 4.22.30005.0, 2008.
- [111] J. Krüger, Spektroskopische Charakterisierung von Verbrennungsprozessen unter besonderer Berücksichtigung von Chemilumineszenz, Dissertation, Universität Bielefeld, 2014.
- [112] Laser Components GmbH, Regular InGaAs Photodiodes IG17-Series, <https://www.lasercomponents.com/de/produkt/ingaas-500-2600-nm/>, Zugriff am 08.01.2019 um 09:57 Uhr.
- [113] Meilhaus Electronic, TracerDAQ Version 2.2.0.0.
- [114] Laser Components GmbH, PbSe Detectors PB45-Series, <https://www.lasercomponents.com/de/produkt/pbse-detektoren/>, Zugriff am 12.12.2018 um 15:53 Uhr.
- [115] Bruker Optik GmbH, OPUS Version 7.5, 2014.
- [116] M. Schenk, Rußbildung in Flammen: Untersuchung von Verbrennungschemie und Partikelmorphologie, Dissertation, Universität Bielefeld, 2014.
- [117] L. Ruwe, Untersuchung der Rußvorläuferbildung und Nukleationsprozesse in Laborflammen, Masterarbeit, Universität Bielefeld, 2015.

- [118] L. Ruwe, Brennstoffspezifische Reaktionspfade in laminaren Flammen: Auf dem Weg vom Vorläufermolekül zur Partikelnukleation, Dissertation, Universität Bielefeld, 2018.
- [119] Osram GmbH, Halogen-Niedervoltlampen ohne Reflektor, https://www.osram.de/ecat/Halogen-Niedervoltlampen%20ohne%20Reflektor-Halogen-Niedervoltlampen-Halogenlampen-Entertainment-Spezialbeleuchtung/de/de/GPS01_1028526/PP_EUROPE_DE_eCat/, 2019, Zugriff am 15.03.2019 um 14:44 Uhr.
- [120] Roper Scientific, WinSpec32 Version 2.6.8.0, 1999-2008.
- [121] A. D. Abid, J. Camacho, D. A. Sheen und H. Wang, Quantitative measurement of soot particle size distribution in premixed flames - The burner-stabilized stagnation flame approach, *Combustion and Flame* **156**(10), 1862–1870, 2009.
- [122] E. B. Saloman, Wavelengths, Energy Level Classifications, and Energy Levels for the Spectrum of Neutral Mercury, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **35**(4), 1519–1548, 2006.
- [123] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader und NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, <https://physics.nist.gov/asd>, 2019, Version 5.7.1, Zugriff am 08.04.2020.
- [124] M. Letzgus-Koppmann, SUAP, 2017.
- [125] OriginLab Corporation, OriginPro 2019, Northampton, MA, USA, 1991–2018.
- [126] Osram GmbH, Quartz Glasses, http://edison-tek.com/images/Quarzgl_ser_engl.pdf, 2013, Zugriff am 22.03.2019 um 09:30 Uhr.
- [127] M. Letzgus-Koppmann, Autoboltz, 2015.
- [128] Python Software Function, Python 3.4.3, <https://www.python.org/>, 2015.
- [129] Pierre Raybaut und The Spyder Development Team, Spyder The Scientific Python Development Environment Version 2.3.5.2, 2009–2015.
- [130] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu und J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(38), 20382–20386, 2014.
- [131] C. Morley, Gaseq Chemical equilibria in perfect gas, <http://www.gaseq.co.uk/>, 2005, Version 0.79.

- [132] E. Goos, A. Burcat und B. Ruscic, Extended Thrid Millenium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database For Combustion With Updates From Active Therochemical Tabels, <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/Archives/>, 2014, Zugriff am 04.02.2019 um 13:33 Uhr.
- [133] D. G. Goodwin, R. L. Speth, H. K. Moffat und B. W. Weber, Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes, <https://www.cantera.org> 2018, Version 2.4.0, doi:10.5281/zenodo.1174508.
- [134] I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. F. Bernath, M. Birk, V. Bouodon, A. Campargue, K. V. Chance, B. J. Drouin, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Jacquemart, V. I. Perevalov, A. Perrin, K. P. Shine, M.-A. H. Smith, J. Tennyson, G. C. Toon, H. Tran, V. G. Tyuterev, A. Barbe, A. G. Császár, V. M. Devi, T. Furtenbacher, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, A. Jolly, T. J. Johnson, T. Karman, I. Kleiner, A. A. Kyuberis, J. Loos, O. M. Lyulin, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, N. Moazzen-Ahmadi, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, O. L. Polyansky, M. Rey, M. Rotger, S. W. Sharpe, K. Sung, E. Starikova, S. A. Tashkun, J. Vander Auwera, G. Wagner, J. Wilzewski, P. Wcisło, S. Yu und E. J. Zak, The HITRAN2016 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **203**, 3–69, 2017.
- [135] L. S. Rothman, I. E. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. I. Perevalov, S. A. Tashkun und J. Tennyson, HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111**(15), 2139–2150, 2010.
- [136] G. Li, I. E. Gordon, L. S. Rothman, Y. Tan, S.-M. Hu, S. Kassı, A. Campargue und E. S. Medvedev, Rovibrational line lists for nine isotopologues of the CO molecule in the $X^1\Sigma^+$ ground electronic state, *The Astrophysical Journal Supplement Series* **216**(1), 15, 2015.
- [137] R. J. Hargreaves, I. E. Gordon, M. Rey, A. V. Nikitin, V. G. Tyuterev, R. V. Kochanov und L. S. Rothman, An Accurate, Extensive, and Practical Line List of Methane for the HITEMP Database, *The Astrophysical Journal Supplement Series* **247**(2), 55, 2020.
- [138] R. V. Kochanov, I. E. Gordon, L. S. Rothman, P. Wcisło, C. Hill und J. S. Wilzewski, HITRAN Application Programming Interface (HAPI): A comprehensive approach to working with spectroscopic data, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **177**, 15–30, 2016.
- [139] HITRAN Team, HITRAN Application Programming Interface (HAPI), 2018, <https://hitran.org/hapi>, <https://github.com/hitranonline/hapi>, Version 1.1.0.8.7.
- [140] HITRANonline HITEMP, <https://hitran.org/hitemp/>, Datenbanken (2010) H₂O, CO₂, CO, OH: Zugriff am 28.02.2019 und 01.03.2019, Datenbank (2019) CO: Zugriff am 30.10.2020, Datenbank (2020) CH₄: Zugriff am 28.10.2020.

- [141] M. Alberti, R. Weber, M. Mancini, A. Fateev und S. Clausen, Validation of HITEMP-2010 for carbon dioxide and water vapour at high temperatures and atmospheric pressures in 450–7600 cm^{-1} spectral range, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **157**, 14–33, 2015.
- [142] W. L. Grosshandler, RADCAL: A Narrow-Band Model for Radiation Calculations in a Combustion Environment 1993, NIST Technical Note 1402.
- [143] radcal, <https://github.com/firemodels/radcal>, Zugriff am 25.05.2020 um 08:23 Uhr.
- [144] W. L. Grosshandler und V. R. Lecoustre, RadCal: A Narrow-Band Model for Radiation Calculations in a Combustion Environment 2020, NIST Technical Note 1402 Second Edition.
- [145] S. Thion, C. Togbé, Z. Serinyel, G. Dayma und P. Dagaut, A chemical kinetic study of the oxidation of dibutyl-ether in a jet-stirred reactor, *Combustion and Flame* **185**, 4–15, 2017.
- [146] F. L. Dryer, Water addition to practical combustion systems—Concepts and applications, *Symposium (International) on Combustion* **16**(1), 279–295, 1977.
- [147] M. Yao, Z. Zheng und H. Liu, Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines, *Progress in Energy and Combustion Science* **35**(5), 398–437, 2009.
- [148] Y. Iwashiro, T. Tsurushima, Y. Nishijima, Y. Asaumi und Y. Aoyagi, Fuel Consumption Improvement and Operation Range Expansion in HCCI by Direct Water Injection, *SAE Technical Paper*, 2002.
- [149] Y. Ying und D. Liu, Effects of water addition on soot properties in ethylene inverse diffusion flames, *Fuel* **247**, 187–197, 2019.
- [150] P. Nau, J. Krüger, A. Lackner, M. Letzgus und A. Brockhinke, On the quantification of OH^* , CH^* , and C_2^* chemiluminescence in flames, *Applied Physics B* **107**(3), 551–559, 2012.
- [151] P. J. Linstrom und W. G. Mallard (Hrsg.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, Argon - Gas phase thermochemistry data, Zugriff am 08.05.2020 um 15:54 Uhr.
- [152] P. J. Linstrom und W. G. Mallard (Hrsg.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithers-

- burg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, Water - Gas phase thermochemistry data, Zugriff am 08.05.2020 um 15:53 Uhr.
- [153] W. R. Anderson, L. J. Decker und A. J. Kotlar, Temperature profile of a stoichiometric CH₄/N₂O flame from laser excited fluorescence measurements on OH, *Combustion and Flame* **48**, 163–177, 1982.
- [154] E. W. Kaiser, T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. Platz, H. J. Curran, W. J. Pitz und C. K. Westbrook, Experimental and Modeling Study of Premixed Atmospheric-Pressure Dimethyl Ether– Air Flames, *The Journal of Physical Chemistry A* **104**(35), 8194–8206, 2000.
- [155] P. J. Linstrom und W. G. Mallard (Hrsg.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, Zugriff am 02.12.2020.
- [156] C. L. Tien und S. C. Lee, Flame radiation, *Progress in Energy and Combustion Science* **8**(1), 41–59, 1982.
- [157] J. P. Gore und G. M. Faeth, Structure and spectral radiation properties of turbulent ethylene/ air diffusion flames, *Symposium (International) on Combustion* **21**(1), 1521–1531, 1988.
- [158] J. Ji, Y. R. Sivathanu und J. P. Gore, Thermal radiation properties of turbulent lean premixed methane air flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **28**(1), 391–398, 2000.
- [159] Y. Liu und B. Rogg, Prediction of radiative heat transfer in laminar flames, *Combustion Science and Technology* **118**(1-3), 127–145, 1996.
- [160] R. M. Fristrom, *Flame structure and processes*, Oxford University Press, New York [u.a.], 1995.
- [161] P. von Böckh und T. Wetzel, *Wärmeübertragung*, 5., überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [162] V. Dias, C. Duynslaegher, F. Contino, J. Vandooren und H. Jeanmart, Experimental and modeling study of formaldehyde combustion in flames, *Combustion and Flame* **159**(5), 1814–1820, 2012.
- [163] T. S. Kasper, P. Oßwald, M. Kamphus und K. Kohse-Höinghaus, Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry, *Combustion and Flame* **150**(3), 220–231, 2007.

- [164] J. Wang, U. Struckmeier, B. Yang, T. A. Cool, P. Osswald, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen und P. R. Westmoreland, Isomer-specific influences on the composition of reaction intermediates in dimethyl ether/propene and ethanol/propene flame, *The Journal of Physical Chemistry A* **112**(39), 9255–9265, 2008.
- [165] D. Liu, J. Santner, C. Togbé, D. Felsmann, J. Koppmann, A. Lackner, X. Yang, X. Shen, Y. Ju und K. Kohse-Höinghaus, Flame structure and kinetic studies of carbon dioxide-diluted dimethyl ether flames at reduced and elevated pressures, *Combustion and Flame* **160**(12), 2654–2668, 2013.
- [166] L.-S. Tran, C. Togbé, D. Liu, D. Felsmann, P. Oßwald, P.-A. Glaude, R. Fournet, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc und K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part II: 2-Methylfuran, *Combustion and Flame* **161**(3), 766–779, 2014.
- [167] Y. Li, L. X. Wei, Z. Tian, B. Yang, J. Wang, T. Zhang und F. Qi, A comprehensive experimental study of low-pressure premixed C₃-oxygenated hydrocarbon flames with tunable synchrotron photoionization, *Combustion and Flame* **152**(3), 336–359, 2008.
- [168] D. Liu, C. Togbé, L.-S. Tran, D. Felsmann, P. Oßwald, P. Nau, J. Koppmann, A. Lackner, P.-A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc und K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part I: Furan, *Combustion and Flame* **161**(3), 748–765, 2014.
- [169] O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, S. B. Il'in, A. A. Chernov und T. A. Bol'shova, Laminar Flame Structure in a Low-Pressure Premixed H₂/O₂/Ar Mixture, *Combustion, Explosion and Shock Waves* **35**(3), 239–244, 1999.
- [170] J. Vandooren und J. Bian, Validation of H₂/O₂ reaction mechanisms by comparison with the experimental structure of a rich hydrogen-oxygen flame, *Symposium (International) on Combustion* **23**(1), 341–346, 1991.
- [171] D. Krüger, P. Oßwald, M. Köhler, P. Hemberger, T. Bierkandt, Y. Karakaya und T. Kasper, Hydrogen abstraction ratios: A systematic iPEPICO spectroscopic investigation in laminar flames, *Combustion and Flame* **191**, 343–352, 2018.
- [172] R. C. Sausa, W. R. Anderson, D. C. Dayton, C. M. Faust und S. L. Howard, Detailed structure study of a low pressure, stoichiometric H₂/N₂O/Ar flame, *Combustion and Flame* **94**(4), 407–425, 1993.
- [173] L. Meier, Absorptionsmessungen an Ruß, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, 2017.

- [174] R. N. Dixon, Rotational structure of some hydrocarbon flame bands, *Transactions of the Faraday Society* **65**, 3141–3149, 1969.
- [175] W. M. Vaidya, Spectrum of the flame of ethylene, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* **147**(862), 513–521, 1934.
- [176] W. G. Agnew und J. T. Agnew, Visible Emission Spectra of Two-Stage Flames of Diethyl Ether Produced in Flat-Flame Burner, *Industrial and Engineering Chemistry* **48**(12), 2224–2231, 1956.
- [177] A. D. Abid, N. Heinz, E. D. Tolmachoff, D. J. Phares, C. S. Campbell und H. Wang, On evolution of particle size distribution functions of incipient soot in premixed ethylene-oxygen-argon flames, *Combustion and Flame* **154**(4), 775–788, 2008.
- [178] J. Robertson, Hard amorphous (diamond-like) carbons, *Progress in Solid State Chemistry* **21**(4), 199–333, 1991.
- [179] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *The Journal of Physical Chemistry* **90**(12), 2555–2560, 1986.
- [180] C. Liu, A. V. Singh, C. Saggese, Q. Tang, D. Chen, K. Wan, M. Vinciguerra, M. Commodo, G. De Falco, P. Minutolo, A. D’Anna und H. Wang, Flame-formed carbon nanoparticles exhibit quantum dot behaviors, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **116**(26), 12692–12697, 2019.
- [181] D. Felsmann, H. Zhao, Q. Wang, I. Graf, T. Tan, X. Yang, E. A. Carter, Y. Ju und K. Kohse-Höinghaus, Contributions to improving small ester combustion chemistry: Theory, model and experiments, *Proceedings of the Combustion Institute* **36**(1), 543–551, 2017.
- [182] C. Hemken, U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S. M. Sarathy, K. A. Heufer und K. Kohse-Höinghaus, A laminar flame investigation of 2-butanone, and the combustion-related intermediates formed through its oxidation, *Proceedings of the Combustion Institute* **36**(1), 1175–1183, 2017.
- [183] M. Zeng, J. Wullenkord, I. Graf und K. Kohse-Höinghaus, Influence of dimethyl ether and diethyl ether addition on the flame structure and pollutant formation in premixed iso-octane flames, *Combustion and Flame* **184**, 41–54, 2017.
- [184] L.-S. Tran, J. Pieper, H.-H. Carstensen, H. Zhao, I. Graf, Y. Ju, F. Qi und K. Kohse-Höinghaus, Experimental and kinetic modeling study of diethyl ether flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **36**(1), 1165–1173, 2017.
- [185] L.-S. Tran, J. Pieper, M. Zeng, Y. Li, X. Zhang, W. Li, I. Graf, F. Qi und K. Kohse-Höinghaus, Influence of the biofuel isomers diethyl ether and n-butanol on flame structure and

- pollutant formation in premixed *n*-butane flames, *Combustion and Flame* **175**, 47–59, 2017.
- [186] B. Atakan, A. T. Hartlieb, J. Brand und K. Kohse-Höinghaus, An experimental investigation of premixed fuel-rich low-pressure propene/oxygen/argon flames by laser spectroscopy and molecular-beam mass spectrometry, *Symposium (International) on Combustion* **27**(1), 435–444, 1998.
- [187] A. T. Hartlieb, B. Atakan und K. Kohse-Höinghaus, Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames, *Applied Physics B* **70**(3), 435–445, 2000.
- [188] T. Hartlieb, Laserspektroskopische Untersuchungen brennstoffreicher Kohlenwasserstoffflammen, Dissertation, Universität Bielefeld, 1999.
- [189] A. G. Löwe, A. T. Hartlieb, J. Brand, B. Atakan und K. Kohse-Höinghaus, Diamond deposition in low-pressure acetylene flames: *In situ* temperature and species concentration measurements by laser diagnostics and molecular beam mass spectrometry, *Combustion and Flame* **118**(1-2), 37–50, 1999.
- [190] A. Lucassen, K. Zhang, J. Warkentin, K. Moshhammer, P. Glarborg, P. Marshall und K. Kohse-Höinghaus, Fuel-nitrogen conversion in the combustion of small amines using dimethylamine and ethylamine as biomass-related model fuels, *Combustion and Flame* **159**(7), 2254–2279, 2012.
- [191] K. Moshhammer, Massenspektrometrische Analyse laminarer Flammen als Modellsysteme für alternative Verbrennungskonzepte, Dissertation, Universität Bielefeld, 2013.
- [192] S. Dooley, F. L. Dryer, B. Yang, J. Wang, T. A. Cool, T. Kasper und N. Hansen, An experimental and kinetic modeling study of methyl formate low-pressure flames, *Combustion and Flame* **158**(4), 732–741, 2011.
- [193] S. Dooley, M. P. Burke, M. Chaos, Y. Stein, F. L. Dryer, V. P. Zhukov, O. Finch, J. M. Simmie und H. J. Curran, Methyl formate oxidation: Speciation data, laminar burning velocities, ignition delay times, and a validated chemical kinetic model, *International Journal of Chemical Kinetics* **42**(9), 527–549, 2010.
- [194] L. Seidel, K. Moshhammer, X. Wang, T. Zeuch, K. Kohse-Höinghaus und F. Mauss, Comprehensive kinetic modeling and experimental study of a fuel-rich, premixed *n*-heptane flame, *Combustion and Flame* **162**(5), 2045–2058, 2015.
- [195] L. Dupont, A. El Bakali, J.-F. Pauwels, I. Da Costa, P. Meunier und H. Richter, Investigation of stoichiometric methane/air/benzene (1.5%) and methane/air low pressure flames, *Combustion and Flame* **135**(1-2), 171–183, 2003.

- [196] N. Hansen, W. Li, M. E. Law, T. Kasper, P. R. Westmoreland, B. Yang, T. A. Cool und A. Lucassen, The importance of fuel dissociation and propargyl + allyl association for the formation of benzene in a fuel-rich 1-hexene flame, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**(38), 12112–12122, 2010.
- [197] W. Li, M. E. Law, P. R. Westmoreland, T. Kasper, N. Hansen und K. Kohse-Höinghaus, Multiple benzene-formation paths in a fuel-rich cyclohexane flame, *Combustion and Flame* **158**(11), 2077–2089, 2011.
- [198] N. Lamoureux, P. Desgroux, A. El Bakali und J. F. Pauwels, Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure CH₄-O₂-N₂ and C₂H₂-O₂-N₂ flames, *Combustion and Flame* **157**(10), 1929–1941, 2010.

A | Temperaturbestimmung mittels FTIR-Spektroskopie

Im Folgenden sind die mittels FTIR-Spektroskopie ermittelten Flammentemperaturen T_{FTIR} aufgeführt. Für die Auswertung der Spektren wurden die im Unterabschnitt 7.3.1 beschriebenen Korrekturen vorgenommen. In der Tabelle finden sich neben der Bezeichnung der Flamme und der bestimmten Temperatur aus den FTIR-Spektren auch die mittels OH-PLIF ermittelten Flammentemperaturen T_{PLIF} . Die aus ^[38] entnommenen Temperaturen sind entsprechend gekennzeichnet, die übrigen Flammentemperaturen wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt (vgl. Kapitel 6).

Tabelle A.1.: Übersicht der mittels FTIR-Spektroskopie und den in Unterabschnitt 7.3.1 beschriebenen Korrekturen bestimmten Temperaturen T_{FTIR} bei einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 37$ mm. Im Vergleich hierzu ist auch die mittels OH-PLIF gemessene Flammentemperatur T_{PLIF} bei einer HAB von 20.2 mm, beziehungsweise gemittelt über 17 Punkte im Bereich von $HAB = 24 - 29$ mm für die aus ^[38] entnommenen Temperaturen, aufgeführt.

Bezeichnung	$T_{PLIF}^{[38]}$	T_{FTIR}	Bezeichnung	$T_{PLIF}^{[38]}$	T_{FTIR}	Bezeichnung	T_{PLIF}	T_{FTIR}
	K	K		K	K		K	K
Methan (CH₄)			Wasserstoff (H₂)			<i>n</i>-Butan (C₄H₁₀)		
Methan-3-0.6	1905	2090	H ₂ -1-0.6	1626	1670	Butan-1-0.6	1972 ^[38]	2083
Methan-3-0.7	1917	2113	H ₂ -1-0.8	1748	1675	Butan-1-0.8	2039 ^[38]	2051
Methan-3-0.8	1955	2158	H ₂ -1-1.0	1619	1694	Butan-1-1.0	2146 ^[38]	2055
Methan-3-0.9	1986	2126	H ₂ -1-1.2	1385	1511	Butan-1-1.2	2152 ^[38]	2074
Methan-3-1.0	2007	2094	H ₂ -1-1.4	1252	1249	Butan-1-1.4	2220 ^[38]	2185
Methan-3-1.1	2002	2115	H ₂ -1-1.6	1232	1064	Butan-1-1.5	2398 ^[38]	2224
Methan-3-1.2	2001	2084	H ₂ -1-1.8	1129	980	Butan-1-1.6	2360 ^[38]	2230
Methan-3-1.3	2042	2134	H ₂ -3-0.7	1773	1681	Butan-1-1.8	2423 ^[38]	2247
Methan-3-1.4	2010	2142	H ₂ -3-0.9	1713	1687	Butan-1-2.0	2451 ^[38]	2250
Methan-3-1.5	2083	2126	H ₂ -3-1.1	1593	1650	Butan-4-2.00	1755	1640
Methan-3-1.6	2172	2095	H ₂ -3-1.3	1265	1343	Butan-4-6.00	2191	2109
Methan-3-1.7	2198	2107	H ₂ -3-3.00	1495	1590	Butan-4-8.00	2312	2173
Methan-3-1.8	2250	2181	H ₂ -3-6.00	1727	1746	Butan-6-0	1811	1673
Methan-3-1.9	2280	2235	H ₂ -3-30	1618	1631	Butan-6-10	1835	1743
Methan-4-50	1931	1897	H ₂ -3-50	1510	1475	Butan-6-20	1874	1787

Tabelle A.1.: Übersicht der mittels FTIR-Spektroskopie und den in Unterabschnitt 7.3.1 beschriebenen Korrekturen bestimmten Temperaturen T_{FTIR} bei einer Höhe über dem Brenner von $HAB = 37$ mm. Im Vergleich hierzu ist auch die mittels OH-PLIF gemessene Flammentemperatur T_{PLIF} bei einer HAB von 20.2 mm, beziehungsweise gemittelt über 17 Punkte im Bereich von $HAB = 24—29$ mm für die aus ^[38] entnommenen Temperaturen, aufgeführt.

Bezeichnung	$T_{PLIF}^{[38]}$	T_{FTIR}	Bezeichnung	$T_{PLIF}^{[38]}$	T_{FTIR}	Bezeichnung	T_{PLIF}	T_{FTIR}
	K	K		K	K		K	K
Methan-4-40	1935	2000				Butan-6-30	1877	1869
Methan-4-30	1984	2078	Propen (C₃H₆)			Butan-6-40	1923	1921
Methan-4-20	2016	2121	Propen-1-0.8	2075	1928	Butan-6-50	1930	1894
Methan-7-0	1657	1714	Propen-1-1.0	2128	1901			
Methan-7-10	1708	1797	Propen-1-1.2	2178	2018	Ethan (C₂H₆)		
Methan-7-20	1766	1775	Propen-1-1.4	2305	2116	Ethan-0.8	2033 ^[38]	2021
Methan-7-25	1761	1770	Propen-1-1.5	2388	2161	Ethan-1.0	2022 ^[38]	2077
Methan-7-30	1773	1790	Propen-1-1.6	2586	2236	Ethan-1.2	2088 ^[38]	2088
Methan-7-40	1802	1848	Propen-1-1.8	2464	2285	Ethan-1.5	2200 ^[38]	2148
Methan-7-50	1827	1853	Propen-1-2.0	2436	2194			
Methan-7-60	1904	1795	Propen-1-2.2	2346	2220			
Methan-7-70	1942	1736						

B | Vergleich der gemessenen und berechneten Flammentemperaturen

In der folgenden Tabelle sind die Flammen, deren Temperaturen im Rahmen dieser Arbeit mittels OH-PLIF gemessen worden sind, aufgeführt. Neben der jeweiligen Flammenposition h^* , der adiabatischen Temperatur T_{ad} und der gemessenen Temperatur im Abgas T_g , sind dort auch die zur Berechnung der Flammentemperatur mit dem hier vorgestellten Modell benötigten Größen, die Stöchiometrie ϕ und die Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} , aufgeführt. Es sind die berechneten Temperaturen T_M nach dem Modell Graf 2017^[38] sowie die berechneten Temperaturen $T_{M_{h_R}}$ nach dem im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Modells M_{h_R} angegeben. Für beide Modelle ist auch die jeweilige Abweichung ΔT zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur aufgelistet. In der Tabelle sind auch die berechneten Werte für die Wärmekapazität C_p und die Temperaturleitfähigkeit α aufgeführt. Diese wurden mit Gaseq^[131] und sofern nicht anders gekennzeichnet der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet. Für 2-Pentanon und Di-*n*-butylether ist der Nachweis zu dem verwendeten Mechanismus bei der adiabatischen Temperatur gegeben.

Tabelle B.1.: Auflistung der Flammenposition h^* , der adiabatischen Temperatur T_{ad} , der gemessenen Temperatur im Abgas T_g (bei HAB = 20.2 mm), der Stöchiometrie ϕ und der Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} bei den experimentellen Bedingungen. Zusätzlich aufgeführt ist die berechnete Temperatur nach dem Modell Graf 2017^[38] (T_M) und nach dem hier vorgestellten Modell M_{hr} ($T_{M_{hr}}$) mit je der entsprechenden Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur (ΔT). Ebenfalls sind der Tabelle die berechnete Wärmekapazität C_p und Temperaturleitfähigkeit α zu finden. Diese wurden mit Gaseq^[131] und, sofern nicht anders an der jeweiligen T_{ad} gekennzeichnet, der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet.

Bezeichnung	h^*	T_{ad}	T_g	ϕ	v_{KG}	T_M nach ^[38]	ΔT	$T_{M_{hr}}$	ΔT	C_p	α
Einheit	mm	K	K		cm s ⁻¹	K	K	K	K	J mol ⁻¹ K ⁻¹	m ² s ⁻¹
Ethylen (C₂H₄)											
Ethylen-1.7	4.60	2691	2528	1.70	62.04	2580	52	2315	-213	31.864	4.95 · 10 ⁻⁴
n-Butan (C₄H₁₀)											
Butan-0.5Ar-4.55-40-1.0	3.53	2588	2103	1.00	70.59	2376	273	2001	-102	30.304	5.21 · 10 ⁻⁴
Butan-0.5Ar-4.55-20-1.0	5.57	2528	2290	1.00	141.18	2498	208	2309	19	30.304	1.02 · 10 ⁻³
Butan-0.5Ar-2.28-40-1.0	4.60	2588	1876	1.00	35.29	2413	537	1813	-63	30.303	5.21 · 10 ⁻⁴
Butan-2.28-20-1.0	4.75	2590	1940	1.00	70.59	2505	565	2121	181	34.145	9.53 · 10 ⁻⁴
Butan-0.5Ar-2.28-20-1.0	6.64	2528	2075	1.00	70.59	2500	425	2260	185	30.303	1.02 · 10 ⁻³
Butan-2-110mbar	1.54	2776	2065	1.00	24.87	2059	-6	2060	-5	34.600	1.56 · 10 ⁻⁴
Butan-2-130mbar	1.51	2793	2034	1.00	21.04	2045	11	2027	-7	34.600	1.33 · 10 ⁻⁴
Butan-2-140mbar	1.48	2801	2053	1.00	19.54	2042	-11	2004	-49	34.600	1.23 · 10 ⁻⁴
Butan-2-150mbar	1.51	2809	2007	1.00	18.24	2024	17	1979	-28	34.600	1.15 · 10 ⁻⁴
Butan-3-0.5	3.21	2400	1804	0.50	70.59	2156	352	1628	-176	27.912	5.66 · 10 ⁻⁴
Butan-3-0.7	2.77	2520	1882	0.70	70.58	2185	303	1834	-48	28.937	5.46 · 10 ⁻⁴
Butan-3-1.3	3.18	2595	2158	1.30	70.57	2325	167	2077	-81	31.672	4.99 · 10 ⁻⁴
Butan-3-1.5	3.65	2563	2243	1.50	70.52	2371	128	2125	-118	32.545	4.85 · 10 ⁻⁴

Tabelle B.1.: Auflistung der Flammenposition h^* , der adiabatischen Temperatur T_{ad} , der gemessenen Temperatur im Abgas T_g (bei $HAB = 20.2$ mm), der Stöchiometrie ϕ und der Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} bei den experimentellen Bedingungen. Zusätzlich aufgeführt ist die berechnete Temperatur nach dem Modell Graf 2017^[38] (T_M) und nach dem hier vorgestellten Modell M_{hr} ($T_{M_{hr}}$) mit je der entsprechenden Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur (ΔT). Ebenfalls sind der Tabelle die berechnete Wärmekapazität C_p und Temperaturleitfähigkeit α zu finden. Diese wurden mit Gaseq^[131] und, sofern nicht anders an der jeweiligen T_{ad} gekennzeichnet, der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet.

Bezeichnung	h^*	T_{ad}	T_g	ϕ	v_{KG}	T_M nach ^[38]	ΔT	$T_{M_{hr}}$	ΔT	C_p	α
Einheit	mm	K	K		cm s ⁻¹	K	K	K	K	J mol ⁻¹ K ⁻¹	m ² s ⁻¹
Butan-4-2.00	2.64	2691	1755	1.00	23.33	1903	148	1850	95	34.580	$3.47 \cdot 10^{-4}$
Butan-4-6.00	2.05	2691	2191	1.00	70.00	2212	21	2205	14	34.580	$3.47 \cdot 10^{-4}$
Butan-4-8.00	2.01	2691	2312	1.00	93.33	2292	-20	2287	-25	34.580	$3.47 \cdot 10^{-4}$
Butan-5-40mbar	2.36	2668	2066	1.00	54.83	2158	92	2129	63	34.657	$4.36 \cdot 10^{-4}$
Butan-5-60mbar	1.86	2709	2159	1.00	54.83	2144	-15	2149	-10	34.528	$2.89 \cdot 10^{-4}$
Butan-5-80mbar	1.61	2741	2219	1.00	54.76	2179	-40	2193	-26	34.567	$2.16 \cdot 10^{-4}$
Butan-6-0	2.36	2738	1811	1.00	23.33	1911	100	1888	77	39.299	$3.27 \cdot 10^{-4}$
Butan-6-10	2.36	2722	1835	1.00	25.90	1936	101	1910	75	37.464	$3.34 \cdot 10^{-4}$
Butan-6-20	2.36	2703	1874	1.00	29.17	1963	89	1936	62	35.596	$3.42 \cdot 10^{-4}$
Butan-6-30	2.39	2680	1877	1.00	33.36	1997	120	1965	88	33.732	$3.51 \cdot 10^{-4}$
Butan-6-40	2.42	2650	1923	1.00	38.85	2033	110	1950	27	31.905	$3.62 \cdot 10^{-4}$
Butan-6-50	2.49	2611	1930	1.00	46.66	2078	148	1975	45	30.042	$3.74 \cdot 10^{-4}$
Dimethylether, DME (C₂H₆O)											
DME-2.0	5.73	2444	2264	2.00	63.55	2400	136	2410	146	39.613	$4.26 \cdot 10^{-4}$
2-Pentanon (C₅H₁₀O)											
Pentanon-1.6	4.28	2531 ^[3]	2290	1.60	72.84	2416	126	2300	10	35.039	$4.51 \cdot 10^{-4}$

Tabelle B.1.: Auflistung der Flammenposition h^* , der adiabatischen Temperatur T_{ad} , der gemessenen Temperatur im Abgas T_g (bei $HAB = 20.2$ mm), der Stöchiometrie ϕ und der Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} bei den experimentellen Bedingungen. Zusätzlich aufgeführt ist die berechnete Temperatur nach dem Modell Graf 2017^[38] (T_M) und nach dem hier vorgestellten Modell M_{hr} ($T_{M_{hr}}$) mit je der entsprechenden Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur (ΔT). Ebenfalls sind der Tabelle die berechnete Wärmekapazität C_p und Temperaturleitfähigkeit α zu finden. Diese wurden mit Gaseq^[131] und, sofern nicht anders an der jeweiligen T_{ad} gekennzeichnet, der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet.

Bezeichnung	h^*	T_{ad}	T_g	ϕ	v_{KG}	T_M nach ^[38]	ΔT	$T_{M_{hr}}$	ΔT	C_p	α
Einheit	mm	K	K		cm s ⁻¹	K	K	K	K	J mol ⁻¹ K ⁻¹	m ² s ⁻¹
Di-<i>n</i>-butylether, DBE (C₈H₁₈O)											
DBE-0.8	3.34	2556 ^[145]	1902	0.80	59.98	2280	378	1833	-69	31.115	5.08 · 10 ⁻⁴
DBE-1.5	4.41	2572 ^[145]	2161	1.50	59.92	2446	285	2295	134	35.751	4.42 · 10 ⁻⁴
Ethylen (C₂H₄) + Wasser (H₂O)											
Ethylen-1.6	4.41	2609	2275	1.60	72.82	2501	226	2255	-20	28.073	5.38 · 10 ⁻⁴
Ethylen-30Wasser-1.6	4.60	2475	2186	1.60	72.82	2387	201	2155	-31	31.971	5.11 · 10 ⁻⁴
Ethylen-20Wasser-1.6	4.60	2514	2194	1.60	72.82	2424	230	2189	-5	30.672	5.19 · 10 ⁻⁴
Ethylen-10Wasser-1.6	4.60	2558	2232	1.60	72.82	2466	234	2227	-5	29.372	5.28 · 10 ⁻⁴
Ethylen (C₂H₄) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)											
MC-1.6	3.21	2608	2297	1.60	72.76	2350	53	2398	101	43.700	3.87 · 10 ⁻⁴
MC-0.5Ar-1.6	4.31	2531	2212	1.60	72.76	2418	206	2425	213	35.976	4.39 · 10 ⁻⁴
MB-1.6	3.24	2565	2387	1.60	72.77	2316	-71	2362	-25	43.218	3.91 · 10 ⁻⁴
MB-0.5Ar-1.6	4.63	2487	2223	1.60	72.82	2400	177	2286	63	35.597	4.44 · 10 ⁻⁴
0.5MC-0.5Ethylen-1.6	4.38	2570	2257	1.60	72.84	2461	204	2218	-39	32.833	4.73 · 10 ⁻⁴
0.5MB-0.5Ethylen-1.6	4.34	2520	2235	1.60	72.83	2411	176	2295	60	33.016	4.71 · 10 ⁻⁴

Tabelle B.1.: Auflistung der Flammenposition h^* , der adiabatischen Temperatur T_{ad} , der gemessenen Temperatur im Abgas T_g (bei $HAB = 20.2$ mm), der Stöchiometrie ϕ und der Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} bei den experimentellen Bedingungen. Zusätzlich aufgeführt ist die berechnete Temperatur nach dem Modell Graf 2017^[38] (T_M) und nach dem hier vorgestellten Modell M_{hr} ($T_{M_{hr}}$) mit je der entsprechenden Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur (ΔT). Ebenfalls sind der Tabelle die berechnete Wärmekapazität C_p und Temperaturleitfähigkeit α zu finden. Diese wurden mit Gaseq^[131] und, sofern nicht anders an der jeweiligen T_{ad} gekennzeichnet, der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet.

Bezeichnung	h^*	T_{ad}	T_g	ϕ	v_{KG}	T_M nach ^[38]	ΔT	$T_{M_{hr}}$	ΔT	C_p	α
Einheit	mm	K	K		cm s ⁻¹	K	K	K	K	J mol ⁻¹ K ⁻¹	m ² s ⁻¹
iso-Buten (C₄H₈) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)											
iButen-1.6	3.27	2672	2506	1.60	72.78	2418	-88	2464	-42	37.584	4.08 · 10 ⁻⁴
0.5iButen-0.5MC-1.6	3.37	2640	2475	1.60	72.76	2404	-71	2444	-31	40.642	3.96 · 10 ⁻⁴
0.5MB-0.5iButen-1.6	3.24	2642	2373	1.60	72.77	2385	12	2432	59	39.335	4.14 · 10 ⁻⁴
1-Buten (C₄H₈) + Methylcrotonat, MC (C₅H₈O₂) / Methylbutyrat, MB (C₅H₁₀O₂)											
1-Buten-1.6	3.46	2679	2555	1.60	72.76	2455	-100	2364	-191	37.341	4.53 · 10 ⁻⁴
0.5MC-0.5-1Buten-1.6	3.31	2643	2535	1.60	72.76	2397	-138	2440	-95	40.520	4.17 · 10 ⁻⁴
0.5-1Buten-0.5MB-1.6	3.27	2618	2470	1.60	72.77	2369	-101	2413	-57	40.386	4.19 · 10 ⁻⁴
n-Pentan (C₅H₁₂) + Ethanol (C₂H₅OH) / Dimethylether, DME (C₂H₆O)											
nPentan-1.7	5.29	2503	2310	1.70	60.02	2439	129	2324	14	33.200	4.76 · 10 ⁻⁴
0.5EtOH-0.5Pentan-1.7	5.86	2470	2260	1.70	60.02	2427	167	2326	66	33.039	4.78 · 10 ⁻⁴
0.75EtOH-0.25Pentan-1.7	6.26	2438	2194	1.70	59.98	2404	210	2218	24	32.797	4.81 · 10 ⁻⁴
EtOH-1.7	5.16	2390	2045	1.70	59.92	2324	279	2095	50	32.615	4.84 · 10 ⁻⁴
0.5Pentan-0.5DME-1.7	5.63	2487	2273	1.70	60.00	2437	164	2330	57	33.028	4.78 · 10 ⁻⁴
0.25Pentan-0.75.DME-1.7	5.60	2473	2177	1.70	60.00	2423	246	2204	27	32.774	4.82 · 10 ⁻⁴
DME-1.7	5.26	2449	2080	1.70	59.99	2386	306	2155	75	32.580	4.84 · 10 ⁻⁴

Tabelle B.1.: Auflistung der Flammenposition h^* , der adiabatischen Temperatur T_{ad} , der gemessenen Temperatur im Abgas T_g (bei HAB = 20.2 mm), der Stöchiometrie ϕ und der Kaltgasgeschwindigkeit v_{KG} bei den experimentellen Bedingungen. Zusätzlich aufgeführt ist die berechnete Temperatur nach dem Modell Graf 2017^[38] (T_M) und nach dem hier vorgestellten Modell M_{hr} ($T_{M_{hr}}$) mit je der entsprechenden Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Temperatur (ΔT). Ebenfalls sind der Tabelle die berechnete Wärmekapazität C_p und Temperaturleitfähigkeit α zu finden. Diese wurden mit Gaseq^[131] und, sofern nicht anders an der jeweiligen T_{ad} gekennzeichnet, der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet.

Bezeichnung	h^*	T_{ad}	T_g	ϕ	v_{KG}	T_M nach ^[38]	ΔT	$T_{M_{hr}}$	ΔT	C_p	α
Einheit	mm	K	K		cm s ⁻¹	K	K	K	K	J mol ⁻¹ K ⁻¹	m ² s ⁻¹
iso-Oktan (C₈H₁₈) + Wasser (H₂O)											
i-Oktan-1.7	5.19	2525	2346	1.70	60.11	2456	110	2338	-8	35.783	4.41 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-Wasser-1.7	5.19	2502	2340	1.70	59.95	2434	94	2317	-23	36.596	4.39 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-15.18%Wasser-1.7	5.35	2466	2303	1.70	60.07	2406	103	2294	-9	37.764	4.35 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-18.98%Wasser-1.7	5.16	2454	2285	1.70	59.97	2386	101	2270	-15	38.279	4.34 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-22.77%Wasser-1.7	5.57	2441	2230	1.70	59.93	2390	160	2283	53	38.784	4.33 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-26.57%Wasser-1.7	5.98	2427	2159	1.70	60.05	2387	228	2291	132	39.241	4.32 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-1.4	3.53	2601	2214	1.40	58.92	2351	137	2212	-2	34.111	4.63 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-0.7Wasser-1.4	3.65	2524	2108	1.40	58.92	2302	194	2159	51	37.018	4.53 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-0.6Wasser-1.4	3.71	2534	2131	1.40	58.90	2321	190	2173	42	36.607	4.54 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-0.5Wasser-1.4	3.62	2544	2135	1.40	58.88	2315	180	2172	37	36.197	4.55 · 10 ⁻⁴
i-Oktan-0.4Wasser-1.4	3.65	2554	2166	1.40	58.86	2329	163	2184	18	35.787	4.57 · 10 ⁻⁴

C | Vergleich von Literaturdaten und berechneten Flammentemperaturen

In der folgenden Tabelle sind verschiedene Flammen aus der Literatur aufgeführt, deren Temperaturen nach dem hier vorgestellten Modell M_{h_R} zur Berechnung der Flammentemperatur erhalten worden sind. Neben dem verwendeten Brennstoff oder den Brennstoffen sind die Stöchiometrie ϕ und die abgeschätzte Flammenposition h^* angegeben. Abhängig davon, wie die Abschätzung der Position erfolgte, ist ein Index gegeben. Für die Abschätzung anhand von Molenbruch- oder Konzentrationsprofilen ist auch die verwendete Spezies angegeben. In der Tabelle ist die in der jeweiligen Veröffentlichung verwendete Methode zur Bestimmung der Flammentemperatur T_g aufgelistet. Die Abkürzung QCL entspricht der Temperaturbestimmung über Absorptionsspektroskopie an H_2O unter Verwendung von Quantenkaskadenlasern, die Abkürzung TC entspricht Thermocouple. Die Flammentemperaturen mussten teils aus den Abbildungen abgelesen werden, sodass eine Abweichung zu berücksichtigen ist. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurde die Temperatur im Abgas verwendet und adiabatische Temperatur mit Gaseq^[131] und der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet. Ebenfalls wurden solche Flammen gekennzeichnet, bei denen zur Berechnung der adiabatischen Temperatur eine Kühlwassertemperatur angenommen werden musste.

Tabelle C.1.: Auflistung verschiedener Kohlenwasserstoff-Flammen, der Stöchiometrie ϕ , der Flammenposition h^* , der Methode zur Temperaturbestimmung sowie der gemessenen Temperatur T_g . Ebenfalls aufgeführt sind die berechnete Temperatur T_M , die sich unter Verwendung des in dieser Arbeit beschriebenen Modells M_{h_R} für Kohlenwasserstoff-Flammen ergibt und die adiabatische Temperatur T_{ad} . Diese wurde mittels Gaseq^[131] und sofern nicht anders gekennzeichnet, mit der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet. Die Flammenposition h^* wurde auf Basis von (^x) Molenbruch- oder Konzentrationsprofilen, (^y) Fotos oder (^z) Emissionsprofilen abgeschätzt. In dem Fall (^x) ist auch die zur Abschätzung verwendete Spezies angegeben. Bei den gemessenen Temperaturen, die mit (^{max}) gekennzeichnet sind, wurde das Maximum des Temperaturprofils verwendet, bei den übrigen die Temperatur im Abgas. Für die Flammen, die mit ^K gekennzeichnet sind, wurde zur Berechnung der adiabatischen Temperatur eine Kühlwassertemperatur von $T = 300$ K angenommen.

Brennstoff/e	ϕ	h^* mm	Methode	T_g K	T_M K	T_{ad} K
Methylpropionat ^[181]	0.80	2.25 ^{x, CH₃}	OH-PLIF	1890	1901	2495
Methylpropionat ^[181]	1.50	2.75 ^{x, CH₃}	OH-PLIF	2167	2124	2484
Butanon ^[182]	1.60	3.75 ^{x, CH₃}	OH-PLIF	2160	2248	2521

Tabelle C.1.: Auflistung verschiedener Kohlenwasserstoff-Flammen, der Stöchiometrie ϕ , der Flammenposition h^* , der Methode zur Temperaturbestimmung sowie der gemessenen Temperatur T_g . Ebenfalls aufgeführt sind die berechnete Temperatur T_M , die sich unter Verwendung des in dieser Arbeit beschriebenen Modells M_{h_r} für Kohlenwasserstoff-Flammen ergibt und die adiabatische Temperatur T_{ad} . Diese wurde mittels Gaseq^[131] und sofern nicht anders gekennzeichnet, mit der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet. Die Flammenposition h^* wurde auf Basis von (^x) Molenbruch- oder Konzentrationsprofilen, (^y) Fotos oder (^z) Emissionsprofilen abgeschätzt. In dem Fall (^x) ist auch die zur Abschätzung verwendete Spezies angegeben. Bei den gemessenen Temperaturen, die mit (^{max}) gekennzeichnet sind, wurde das Maximum des Temperaturprofils verwendet, bei den übrigen die Temperatur im Abgas. Für die Flammen, die mit ^K gekennzeichnet sind, wurde zur Berechnung der adiabatischen Temperatur eine Kühlwassertemperatur von $T = 300$ K angenommen.

Brennstoff/e	ϕ	h^* mm	Methode	T_g K	T_M K	T_{ad} K
Heptan ^[1]	1.48	2.74 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2288	2156	2589
0.5Heptan-0.5DME ^[1]	1.54	2.98 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2203	2155	2554
0.2Heptan-0.8DME ^[1]	1.65	3.73 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2122	2187	2495
DME ^[183]	1.84	5.47 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2058	2141	2396
0.2 <i>iso</i> -Oktan-0.8DME ^[183]	1.63	3.73 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2178	2203	2515
0.5 <i>iso</i> -Oktan-0.5DME ^[183]	1.53	3.48 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2216	2210	2569
<i>iso</i> -Oktan ^[183]	1.47	2.98 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2278	2169	2585
DEE ^[183]	1.60	3.48 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2216	2181	2522
0.8DEE-0.2 <i>iso</i> -Oktan ^[183]	1.55	3.23 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2222	2165	2539
0.5DEE-0.5 <i>iso</i> -Oktan ^[183]	1.51	2.98 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2263	2163	2570
DEE ^[184,185]	1.80	2.98 ^{x,CH₃}	OH-PLIF/TC	2386	2330	2536
0.5DEE-0.5Butan ^[185]	1.75	2.49 ^{x,CH₃}	OH-PLIF/TC	2355	2305	2572
Butan ^[185]	1.70	2.50 ^{x,C₂H₂}	OH-PLIF/TC	2413	2320	2594
0.5Butanol-0.5Butan ^[185]	1.75	2.49 ^{x,CH₃}	OH-PLIF/TC	2375	2301	2567
Butanol ^[185]	1.81	2.98 ^{x,CH₃}	OH-PLIF/TC	2429	2317	2521
Propen ^[186]	2.20	5.90 ^{x,CH₃}	OH-PLIF	2330	2412	2441
Propen ^[187,188] , 50 mbar	1.80	3.50 ^z	NO-LIF	2300	2416	2657
Propen ^[187] , 200 mbar	1.80	2.00 ¹	H ₂ O Raman	1976	2036	2724
Acetylen ^[187,189]	1.80	2.70 ^{x,CH₃}	OH-LIF	2650	2400	2818
Ethylamin ^[190]	0.80	3.60 ^{x,CH₃}	NO-LIF	1700	1668	2616
Ethylamin ^[190]	1.00	3.40 ^{x,CH₃}	NO-LIF	1750	1932	2644
Ethylamin ^[190]	1.30	4.20 ^{x,CH₃}	NO-LIF	2300	2346	2641
Dimethylamin ^[190]	0.80	2.20 ^{x,CH₃}	NO-LIF	1900	1822	2627
Dimethylamin ^[190]	1.00	2.40 ^{x,CH₃}	NO-LIF	1850	1914	2655
Dimethylamin ^[190]	1.30	3.80 ^{x,CH₃}	NO-LIF	2200	2283	2654

¹Die Position wurde auf Basis der Propen-Flamme mit 50 mbar abgeschätzt.

Tabelle C.1.: Auflistung verschiedener Kohlenwasserstoff-Flammen, der Stöchiometrie ϕ , der Flammenposition h^* , der Methode zur Temperaturbestimmung sowie der gemessenen Temperatur T_g . Ebenfalls aufgeführt sind die berechnete Temperatur T_M , die sich unter Verwendung des in dieser Arbeit beschriebenen Modells M_{h_R} für Kohlenwasserstoff-Flammen ergibt und die adiabatische Temperatur T_{ad} . Diese wurde mittels Gaseq^[131] und sofern nicht anders gekennzeichnet, mit der Datenbank nach Goos *et al.*^[132] berechnet. Die Flammenposition h^* wurde auf Basis von (^x) Molenbruch- oder Konzentrationsprofilen, (^y) Fotos oder (^z) Emissionsprofilen abgeschätzt. In dem Fall (^x) ist auch die zur Abschätzung verwendete Spezies angegeben. Bei den gemessenen Temperaturen, die mit (^{max}) gekennzeichnet sind, wurde das Maximum des Temperaturprofils verwendet, bei den übrigen die Temperatur im Abgas. Für die Flammen, die mit ^K gekennzeichnet sind, wurde zur Berechnung der adiabatischen Temperatur eine Kühlwassertemperatur von $T = 300$ K angenommen.

Brennstoff/e	ϕ	h^* mm	Methode	T_g K	T_M K	T_{ad} K
Furan ^[168]	1.00	3.00 ^{x, CH₃}	QCL	2175	2180	2565
Furan ^[168]	1.70	3.00 ^{x, CH₃}	QCL	2270	2176	2613
Propen ^[164]	1.50	2.65 ^{x, CH₃}	NO-LIF	2425	2370	2697
0.5DME-0.5Propen ^[164]	1.67	2.90 ^{x, CH₃}	NO-LIF	2325	2357	2618
Ethanol ^[163]	1.00	1.20 ^{x, CH₃}	NO-LIF	1960	2110	2624
Ethanol/Propen ^[163]	2.30	3.75 ^{x, 2}	NO-LIF	2060	2133	2248
Ethanol/Propen ^[163]	2.42	4.50 ^{x, 2}	NO-LIF	2260	2282	2352
CH ₄ /10%H ₂ ^[83, 191]	1.00	2.30 ^y	NO-LIF	2147	1996	2646
CH ₄ /20%H ₂ ^[83, 191]	1.00	2.30 ^y	NO-LIF	1958	1996	2646
CH ₄ /30%H ₂ ^[83, 191]	1.00	2.30 ^y	NO-LIF	2099	1995	2645
CH ₄ /50%H ₂ ^[83, 191]	1.00	2.30 ^y	NO-LIF	2010	1994	2643
Methylformiat ^[192]	1.00	2.50 ^{x, CH₃}	OH-LIF	2125 ^{max}	2074	2497 ^[193]
Methylformiat ^[192]	1.20	2.00 ^{x, CH₃}	OH-LIF	2000 ^{max}	2089	2499 ^[193]
<i>n</i> -Heptan ^[191, 194]	1.69	2.50 ^{x, CH₃}	NO-LIF	2211	2306	2608
Methan/Luft ^[195]	1.00	6.50 ^{x, CH₃}	TC	1575 ^{max}	2044	2297
Methan/Luft/Benzol ^[195]	1.00	6.00 ^{x, CH₃}	TC	1600 ^{max}	1988	2290
1-Hexen ^[196]	2.00	4.00 ^{x, CH₃}	OH-LIF	2300 ^{max}	2372	2523
Cyclohexan ^[197]	2.00	5.00 ^{x, CH₃}	OH-LIF	2325 ^{max}	2401	2476
CH ₄ /O ₂ /N ₂ ^[198]	1.25	8.00 ^{x, CH}	OH/NO-LIF	1750	1992	2148 ^K
C ₂ H ₂ /O ₂ /N ₂ ^[198]	1.00	3.00 ^{x, CH}	OH/NO-LIF	1650	1878	2276 ^K
C ₂ H ₂ /O ₂ /N ₂ ^[198]	1.25	3.00 ^{x, CH}	OH/NO-LIF	1750	1989	2336 ^K

²Es wurde der Molenbruch von Benzol genutzt. Da Benzol nicht in den ersten Reaktionsschritten erwartet wird, wurden für $\phi = 2.30$ von dem Maximum 2 mm, für $\phi = 2.42$ 2.5 mm abgezogen.

D | Skript zur Temperaturberechnung

D.1. Kohlenwasserstoff-Flammen

Im Folgenden ist das Skript zur Berechnung der Temperaturen und der zugehörigen Profile von Kohlenwasserstoff-Flammen aufgeführt. Es sind die Werte der Wärmekapazität (C_p), der Temperaturleitfähigkeit (td), der adiabatischen Temperatur (T_{ad}), der Flammenposition (h), der Kaltgasgeschwindigkeit (v) bei den experimentellen Bedingungen und der Stöchiometrie (ϕ) in den jeweils angegebenen Einheiten anzugeben. Soll eine Temperaturabnahme im Abgas beschrieben werden, muss (m) auf den entsprechenden Wert gesetzt werden. Der gewünschte Speichername kann unter `datei` eingegeben werden. Unterhalb der Eingabe der Größen, abgetrennt durch die Linie, sind keine Eingaben oder Änderungen nötig. Als Beispiel sind hier die Werte einer brennstoffreichen n -Pentan Flamme angegeben, für die eine Modelltemperatur von $T_M = 2324\text{ K}$ berechnet wird.

```
#Temperatur Berechnung Kohlenwasserstoff-Flammen
2 import numpy as np
  import matplotlib.pyplot as plt
4 #Eingabe der Größen

6 Cp = 33.200      #Wärmekapazität Cp in J/mol/K
  td = 4.76E-04   #Temperaturleitfähigkeit (Thermal Diffusivity) td in m2/s
8 Tad = 2502.8    #Adiabatische Flammentemperatur in K
  h = 5.29       #Flammenposition h in mm
10 v = 60.02     #Kaltgasgeschwindigkeit v in cm/s (bei den exp. Bedingungen!)
  phi = 1.7      #Stöchiometrie
12 m = 0         #Abklingfaktor m

14 datei = 'T'   #Speichername

16 #-----
  #Berechnung
18
  def x(h_r, phi, v, h):
20     return (h_r)/(0.1*phi*v*h)

22 def h_r_Methan(h):
  return (3.79981 * np.exp(-h/0.36665) + 0.653 * np.exp(-h/1.58642) + 3.90005E
-4) * h

24
```

D. Skript zur Temperaturberechnung

```
def h_r_Butan(h):
26     return (64743.09252 * np.exp(-h/0.09666) + 1.18004 * np.exp(-h/1.08347) +
           2.47529E-4) * h

28 def T_m_Methan(h, Tad, x):
    return Tad*(-0.082 * np.exp(x/-0.01017) - 0.42761 * np.exp(x/-0.47304) +
           0.51326) * h * Tad

30
def T_m_Butan(h, Tad, x):
32     return Tad*(-0.13224 * np.exp(x/-0.02594) + 0.02652 * np.exp(x/0.13603) +
           0.10557) * h * Tad

34 def T_p(x_HAB, a, k, x_c):
    return a/(1 + np.exp(-k * (x_HAB - x_c))) - m * x_HAB

36
    h_r_me = h_r_Methan(h)
38    x_r_me = x(h_r_me, phi, v, h)
    T_m_me = T_m_Methan(h, Tad, x_r_me)
40    h_r_b = h_r_Butan(h)
    x_r_b = x(h_r_b, phi, v, h)
42    T_m_b = T_m_Butan(h, Tad, x_r_b)

44 if Cp <= 0 or td <= 0 or Tad <= 0 or v <= 0 or phi <= 0 or h <= 0:
    Wärmeverlust = 'Mindestens ein Wert fehlt'
46    Korrelation = 'Mindestens ein Wert fehlt'
    T_m = 'Fehler'
48 elif Cp <= 28 or (28 < Cp <= 30 and td >= 2.0E-4) or (30 < Cp <= 33 and td >= 4.4E
-4) or (33 < Cp <= 36 and td > 6.0E-4):
    h_r = h_r_Methan(h)
50    Wärmeverlust = 'Wärmeverlust Methan'
    x_r = x(h_r, phi, v, h)
52    T_m = T_m_Methan(h, Tad, x_r)
    Korrelation = 'Korrelation Methan wird genutzt'
54 elif (33 < Cp <= 36 and td < 4.4E-4) or (36 < Cp <= 40 and td < 4.3E-4) or Cp >
40:
    h_r = h_r_Butan(h)
56    Wärmeverlust = 'Wärmeverlust Butan'
    x_r = x(h_r, phi, v, h)
58    T_m = T_m_Butan(h, Tad, x_r)
    Korrelation = 'Korrelation Propen/Butan wird genutzt'
60 elif (28 < Cp <= 30 and td < 2.0E-4) or (30 < Cp <= 33 and td < 4.4E-4) or (33 <
Cp <= 36 and 4.4E-4 <= td <= 6.0E-4) or (36 < Cp <= 40 and td >= 4.3E-4):
    T_m = T_m_me *0.5 + T_m_b*0.5
62    Wärmeverlust = 'Temperatur wird gemittelt.'
    Korrelation = 'Temperatur wird gemittelt.'
64 else:
    Text = 'Fehler'
66    Korrelation = 'Keiner der beschriebenen Fälle ist eingetreten.'
```

```

print(Wärmeverlust)
68 print(Korrelation)
print(int(round(T_m)))
70
#Temperaturprofil wird berechnet und gezeichnet
72 if 0 <= m <= 1:
    a = T_m -21
74    x_c = -0.00409 + 0.3626 * h
    k = 0.5448 + 5.09347 * np.exp(-1.55233 * x_c)
76    x_HAB = np.arange(0, 30, 0.1)
    T_profil = T_p(x_HAB, a, k, x_c)
78 elif m > 1:
    a = T_m +45
80    x_c = -0.00409 + 0.3626 * h
    k = 0.5448 + 5.09347 * np.exp(-1.55233 * x_c)
82    x_HAB = np.arange(0, 30, 0.1)
    T_profil = T_p(x_HAB, a, k, x_c)
84 else:
    print('m fehlt oder liegt außerhalb des vorgegebenen Bereiches.')
```

```

86    x_HAB = 0
    T_profil = 0
88 T_m_r = int(round(T_m))

90 plt.title((T_m_r))
    plt.suptitle('Berechnetes Temperaturprofil')
92 plt.plot(x_HAB, T_profil, 'r-', label='Temperatur')
    plt.legend(loc='best')
94 plt.xlabel('HAB / mm')
    plt.ylabel('Temperatur / K')
96
    if T_m > Tad or T_m < 800 or T_m > 3000:
98        Warnung = 'Die berechnete Temperatur scheint sehr hoch oder niedrig oder kö
nnte wenig sinnvoll sein.'
        print(Warnung)
100    plt.text(10, T_p(10, a, k, x_c), 'Achtung', size=40, bbox=dict(boxstyle='round
', fc=(1, 0.5, 0.5)))

102 plt.show()

104 #Speichern
    np.savetxt(datei + '_Übersicht.txt', np.column_stack((m, h, Cp, td, Tad, v, phi,
    T_m_r, Wärmeverlust, Korrelation, int(round(T_m_me)), int(round(T_m_b)), round
    (a, 3), round(k, 3), round(x_c, 3))),
106        delimiter='\t', fmt='%s', header='m, h, Cp, td, Tad, v, phi, T_Modell /
    K, verwendeter Wärmeverlust, verwendete Korrelation, T_Modell_Methan / K,
    T_Modell_Butan / K, a, k, x_c')
```

```
np.savetxt(datei + '_Profil.txt', np.column_stack((x_HAB, T_profil)), delimiter='\t',
           fmt='%s', header='x_HAB / mm, T_Profil_berechnet / K')
```

D.2. Wasserstoff-Flammen

Im Folgenden ist das Skript zur Berechnung der Temperaturen und der zugehörigen Profile von Wasserstoff-Flammen aufgeführt. Es sind die Werte der adiabatischen Temperatur (T_{ad}), der Flammenposition (h), des Wendepunkts (W_p), der Stöchiometrie (ϕ) und der Temperatur des Kühlwassers des Brenners (A_1) in den jeweils angegebenen Einheiten anzugeben. Der gewünschte Speichername kann unter `datei` eingegeben werden. Unterhalb der Eingabe der Größen, abgetrennt durch die Linie, sind keine Eingaben oder Änderungen nötig. Als Beispiel sind hier die Werte einer stöchiometrischen Wasserstoff-Flamme (H_2 -3-50) angegeben, für die eine Modelltemperatur von $T_M = 1510$ K berechnet wird.

```
#Temperatur Berechnung Wasserstoff-Flammen
2 import numpy as np
  import matplotlib.pyplot as plt
4 #Eingabe der Größen

6 Tad = 2478.6   #Adiabatische Flammentemperatur in K
  h = 5.86      #Maximum h in mm (Bezogen auf das OH-Chemilumineszenzprofil)
8 Wp = 2.83     #Wendepunkt Wp in mm (Bezogen auf das OH-Chemilumineszenzprofil)
  phi = 1.0     #Stöchiometrie
10 A1 = 313     #Temperatur Brennerkühlwasser in K

12 datei = 'T-H2' #Speichername

14 #-----
  #Berechnung
16 def x(h_r, Wp, phi):
    return (h_r) * (Wp/phi)**(-1)
18
  def h_r_H2(Wp):
20     return (0.06237 + 1.65653 * np.exp(-1.11806 * Wp)) * Wp

22 def T_m_H2(Wp, Tad, x):
    return Tad - (0.07004 + 0.51372 * x) * Wp * Tad
24
  def T_p(x_HAB, A1, A2, kH):
26     return A1 + A2 * x_HAB/(kH + x_HAB)

28 if Tad <= 0 or Wp <= 0 or phi <= 0 or h <= 0 or A1 <= 0:
    Fehler = 'Mindestens ein Wert fehlt'
30 print(Fehler)
```

```

    T_m = 'Fehler'
32 else:
    h_r = h_r_H2(Wp)
34    x_r = x(h_r, Wp, phi)
    T_m = T_m_H2(Wp, Tad, x_r)
36
    print(int(round(T_m)))
38
    #Temperaturprofil wird berechnet und gezeichnet
40    A2 = -468.32659 + 1.164 * T_m
    kH = 0.47814 + 3.42182E-5 * ((A1 + A2) * h) + 1.95251E-8 * ((A1 + A2) * h)**2
42    x_HAB = np.arange(0, 30, 0.1)
    T_profil = T_p(x_HAB, A1, A2, kH)
44    T_m_r = int(round(T_m))

46    plt.title(T_m_r)
    plt.suptitle('Berechnetes Temperaturprofil')
48    plt.plot(x_HAB, T_profil, "r-", label='Temperatur')
    plt.legend(loc='best')
50    plt.xlabel('HAB / mm')
    plt.ylabel('Temperatur / K')
52
    if T_m > Tad or T_m < 800 or T_m > 3000:
54        Warnung = 'Die berechnete Temperatur scheint sehr hoch oder niedrig oder kö
nnte wenig sinnvoll sein.'
        print(Warnung)
56        plt.text(10, T_p(15, A1, A2, kH), 'Achtung', size=40, bbox=dict(boxstyle='
round', fc=(1, 0.5, 0.5)))

58    plt.show()

60 #Speichern
    np.savetxt(datei + '_Übersicht.txt', np.column_stack((Tad, Wp, phi, A1, h, T_m_r,
    kH, A2)), delimiter='\t', fmt='%s', header='Tad, Wp, phi, A1, h, T_Modell / K,
    kH, A2')
62    np.savetxt(datei + '_Profil.txt', np.column_stack((x_HAB, T_profil)), delimiter='\t
', fmt='%s', header='x_HAB / mm, T_Profil_berechnet / K')

```

