

Charakterisierung grundlegender Verbrennungseigenschaften von alternativen Treibstoffen und Treibstoffkomponenten

Der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing)

vorgelegt

von Sandra Richter (M. Sc.)

geboren am 20. 12. 1989 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Krause, TU Bergakademie Freiberg
Prof. Dr. Uwe Riedel, Universität Stuttgart

Tag der Verleihung: 02. 04. 2019

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in der Abteilung Chemische Kinetik unter der Betreuung von Abteilungsleiter Herrn Prof. Uwe Riedel und Herrn Dr. Clemens Naumann, Gruppenleiter für experimentelle Arbeiten. Beiden möchte ich für Ihre Unterstützung und Ideen danken, sowie dafür, dass sie sich bei Bedarf immer Zeit für Gespräche genommen haben.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Christian Hasse (jetzt TU Darmstadt) und Herrn Prof. Hartmut Krause, die seitens der TU Bergakademie Freiberg meine Arbeit betreut und mir dadurch die Promotion ermöglicht haben. Insbesondere danke ich Herrn Prof. Krause auch dafür, dass er nach dem Wechsel von Herrn Prof. Hasse an die TU Darmstadt die Betreuung dieser Arbeit schnell und unkompliziert übernommen hat.

Diese Arbeit wäre aber auch nicht möglich gewesen ohne die Hilfe vieler Kollegen. Hier sei als erster Herr Dr. Thomas Kick genannt, der mir nicht nur gezeigt hat, wie die laminare Flammengeschwindigkeit gemessen wird, sondern auch für jedes aufgetretene Problem eine Lösung wusste und sich für die Beantwortung jeder Frage Zeit genommen hat. Das Gelingen aller Experimente ist aber auch unseren Technikern Herrn Jürgen Zahel und Herrn Norbert Ackermann zu verdanken, die bei Problemen stets mit Rat und Tat zur Seite standen und dafür gesorgt haben, dass alles, was an Material und Chemikalien benötigt wurde, zur Verfügung stand. Herr Kick, Herr Zahel und Herr Ackermann zeichnen sich aber nicht nur durch ihr Wissen und ihre Fähigkeiten aus, sie konnten mit interessanten Geschichten auch von so mancher missglückter Messung ablenken oder einen langen Labortag recht kurzweilig werden lassen.

Schwerpunkt der Arbeit sind experimentelle Untersuchungen der laminaren Flammengeschwindigkeit, die mehrheitlich von mir selbst ausgeführt wurden. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch die Diskussion von experimentell bestimmten Zündverzugszeiten, welche von Kollegen durchgeführt wurden. Für die Ausführung dieser Messungen geht mein Dank an Herrn Ackermann und Herrn Dr. Naumann, sowie an Herrn Dr. Jürgen Herzler, Levi Thomas, Philipp Coens und Jakob Metzlauff. Ein Dank geht zudem an Marie Bernadette Raida, die zeitweilig die Untersuchung der laminaren

Flammengeschwindigkeiten begleitete und hierüber ihre Masterarbeit anfertigte. Herr Ackermann sei außerdem auch für die GC-Analytik gedankt.

Für die Zurverfügungstellung des verwendeten Mechanismus, Einarbeitung und Hilfe bei den durchgeführten Modellierungen möchte ich mich bei Frau Dr. Trupti Kathrotia, Herrn Mehdi Abbasi, Frau Dr. Nadezhda Slavinskaya, Frau Dr. Marina Braun-Unkhoff und Herrn Dr. Torsten Methling bedanken.

Zudem geht mein Dank an meine Schwester Noreen, die sich vorab die Zeit genommen hat diese Arbeit auf ihre Verständlichkeit und grammatikalische Richtigkeit zur prüfen. Ihr, wie auch unserer Mutter und unserem Vater möchte ich für ihr Verständnis danken, wenn ich während der Promotionszeit nicht immer genug Zeit für sie übrig hatte.

VERSICHERUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

- Dr. Clemens Naumann
- Prof. Dr. Uwe Riedel

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
SYMBOLVERZEICHNIS	8
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	10
1 EINLEITUNG	11
2 GRUNDLAGEN ZUR VERBRENNUNG VON TREIBSTOFFEN	14
2.1 Laminare Flammen und Zündprozesse	14
2.2 Vorgänge bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen	20
2.3 Schadstoffbildung	25
3 UNTERSUCHTE TREIBSTOFFE	29
3.1 Jet A-1	29
3.2 Alternative Treibstoffe	31
3.3 Treibstoffkomponenten	39
4 EXPERIMENTE	47
4.1 Einführung	47
4.2 Laminare Flammengeschwindigkeit	48
4.2.1 Einführung zur Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit	48
4.2.2 Anwendung der Winkelmethode	49
4.2.3 Einfluss der Streckung auf laminare Flammen	52
4.2.4 Versuchsaufbau und Durchführung der Messung	54
4.2.5 Messergebnisse	57
4.3 Zündverzugszeit	68
4.3.1 Einführung zur Messung der Zündverzugszeit	68
4.3.2 Funktionsprinzip eines Stoßrohres	69
4.3.3 Versuchsaufbau und Durchführung der Messung	72
4.3.4 Messergebnisse	76
5 ZUSAMMENHANG ZWISCHEN STRUKTUR UND REAKTIVITÄT	81
5.1 Vergleich von n-Dodecan und Isooctan	81
5.2 Vergleich von n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol	87
6 BERECHNUNG DER VERBRENNUNGSEIGENSCHAFTEN	91
6.1 DLR-Mechanismus	91

6.2	Berechnung der laminaren Flammengeschwindigkeit	92
6.3	Berechnung der Zündverzugszeit	98
7	ZUSAMMENFASSUNG	101
8	FAZIT UND AUSBLICK	105
9	LITERATURVERZEICHNIS	108
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	123
	TABELLENVERZEICHNIS	127
	ANHANG	128

SYMBOLVERZEICHNIS

a	Schallgeschwindigkeit
A	in Gleichung (1): Präexponentieller Faktor in Gleichung (5): Querschnittsfläche der Düsenaustrittsöffnung in Gleichung (7): Oberflächenelement einer laminaren Flamme
b	Exponent zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei isobaren Bedingungen
$c_{p,i}$	Spezifische Wärmekapazität bei isobaren Bedingungen eines Gases/Stoffes (i)
C_P^E	Molare Wärmekapazität bei isobaren Bedingungen für Edukte
C_P^P	Molare Wärmekapazität bei isobaren Bedingungen für Produkte
$c_{v,i}$	Spezifische Wärmekapazität bei isochoren Bedingungen eines Gases/Stoffes (i)
D	Diffusionskoeffizient
E_a	Aktivierungsenergie
g	Grenzgeschwindigkeitsgradient
g_B	Kritischer Wert des Grenzgeschwindigkeitsgradienten, bevor es zum Abheben einer laminaren Flamme kommt (Index B für Blow-off)
g_F	Kritischer Wert des Grenzgeschwindigkeitsgradienten, bevor es zum Zurückschlagen einer laminaren Flamme kommt (Index F für Flashback)
k	Geschwindigkeitskoeffizient
Ka	Karlovitz-Zahl (Streckungsfaktor)
Le	Lewis-Zahl
$\Delta_R H^\ominus$	Molare Standardreaktionsenthalpie
M	(Mittlere) Molare Masse
Ma	Mach-Zahl
n	Reaktionsordnung
p	Druck

r	Radius der Düsenaustrittsöffnung
R	Universelle Gaskonstante ($= 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
S_u	Laminare Flammengeschwindigkeit
S_u°	Adiabatische Flammengeschwindigkeit einer eindimensionalen, ungestreckten Flamme
T	Temperatur
T^\ominus	Standardtemperatur ($= 298,15 \text{ K}$)
T_{ad}	Adiabatische Flammentemperatur
T_S	Siedetemperatur
T_u	Vorheiztemperatur der unverbrannten Gasmischung
u	Geschwindigkeit der Stoßwelle
v_s	Strömungsgeschwindigkeit im Stabilisierungsbereich einer laminaren Flamme
v_u	Strömungsgeschwindigkeit der unverbrannten Brennstoff-Luft-Mischung
\dot{V}	Volumenstrom der unverbrannten Brennstoff-Luft-Mischung
x_i	Stoffmengenanteil Gases/Stoffes (i) in einer Mischung
α	Halber Winkel des Flammenkegels
δ	Diffusionslänge (Flammendicke)
δ_s	Löschabstand (Distanz zwischen Flammenbasis und Düsenoberfläche)
κ	in Gleichung (7): Streckungsrate in Gleichung (14): Mittlerer Isentropenexponent (Adiabatexponent) einer Gasmischung
κ_i	Isentropenexponent (Adiabatexponent) eines Gases/Stoffes i
λ	Thermische Konduktivität
ρ	Dichte
ρ_u	Dichte des unverbrannten Gases
τ_{ign}	Zündverzugszeit
φ	Treibstoff(Brennstoff)-Luft-Äquivalenzverhältnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AtJ-SKA	Alcohol-to-Jet Synthetic Kerosene with Aromatics
AtJ-SPK	Alcohol-to-Jet Synthetic Paraffinic Kerosene
BDE	Bindungsenergie (Bindungsdissoziationsenergie)
CCD (-Kamera)	Charge Coupled Device
CH (-Kerosin)	Catalytic Hydrothermolysis
DSHC	Direct Sugar to Hydrocarbons
FBP	Final Boiling Point (Temperatur, die das Siedende eines Treibstoffes markiert)
FT-SKA	Fischer-Tropsch Synthetic Kerosene with Aromatics
FT-SPK	Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene
HDCJ	Hydroprocessed Depolymerized Cellulosic Jet
HDO-SK	Hydrodeoxygenated Synthetic Kerosene
HEFA	Hydrotreated Esters and Fatty Acids
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRJ	Hydroprocessed Renewable Jet
HVO	Hydrotreated Vegetable Oils
IBP	Initial Boiling Point (Temperatur, die den Siedeanfang eines Treibstoffes markiert)
MFC	Mass Flow Controller
NTC	Negative Temperature Coefficient
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
RCF	Rapid Compression Facility
RCM	Rapid Compression Machine
SIP	Synthesized Iso-Paraffins

1 EINLEITUNG

Die Entwicklung von Prozessen zur Aufarbeitung von Erdöl für die Gewinnung unterschiedlicher Brenn-, Kraft- und Treibstoffe war eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung der modernen Industriegesellschaft, die unter anderem durch eine hohe, weltweite Mobilität gekennzeichnet ist. Aber Rohöl ist ein endlicher Rohstoff und es ist absehbar, dass dessen Quellen irgendwann ausgeschöpft sein werden und es dann für die Herstellung von Kraft- und Treibstoffen nicht mehr zur Verfügung steht. Ein weiterer, aktuell viel diskutierter Nachteil, besteht in der Emission von Abgasen, die bei der Verbrennung aller Brennstoffe entstehen. Kohlendioxid (CO_2) als ein Hauptprodukt der Verbrennung ist ein Treibhausgas und seine Emission nachweislich eine Ursache für den Klimawandel. Weitere Schadstoffe, die bei der Verbrennung von Kraft- und Treibstoffen emittiert werden, sind Stickoxide (NO_x), nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe und Ruß bzw. Feinstaub.

Der Anteil der durch die Luftfahrtindustrie verursachten jährlichen CO_2 -Emissionen an der Gesamtheit der anthropogenen CO_2 -Emissionen liegt gegenwärtig bei etwa 2 %, was einem Absolutbetrag von 781 Millionen Tonnen (in 2015) an emittiertem CO_2 entspricht [1]. Damit hat die internationale Luftfahrt, welche ein vergleichsweise kleiner Industriezweig ist, mit insgesamt 4 % bis 9 % einen überproportional großen Anteil am durch Menschen verursachten Klimawandel [2]. Abgesehen vom Start- und Landevorgang werden die Emissionen durch den Luftverkehr direkt in die Bereiche der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre eingetragen [3], wo auch das Wettergeschehen stattfindet. Dort kommt es durch die Flugzeugabgase zur Bildung von Kondensstreifen und partikelinduzierten Zirruswolken und damit zu einer zusätzlichen Beeinflussung des Strahlungshaushaltes der Erdatmosphäre [4, 5]. Da für die Luftfahrt bis 2050 ein weltweites jährliches Wachstum um 5 % prognostiziert wird (Stand 2013) [6], würden ohne neue Technologien und Gegenmaßnahmen die Emissionen in gleichem Maße ansteigen, sodass der Anteil am CO_2 -Austoß bis 2050 auf bis zu 20,2 % ansteigen könnte [7]. Die Grafik (Abb. 1) der ATAG (Air Transport Action Group) [8] zeigt, dass neben der Optimierung von bestehender Technologie, Infrastruktur und Betriebsabläufen, auch die Entwicklung und der Einsatz alternativer Treibstoffe (Biotreibstoffe) und neuer Technologien erforderlich ist, um die jährlichen CO_2 -Emissionen bis 2050 um 50 % im Vergleich zu 2005 zu senken. Verschiedene Szenarien gehen bereits davon aus, dass dieses Ziel unter geeigneten ökonomischen und technologischen Voraussetzungen, auch hinsichtlich der Treibstoffproduktion, erreicht werden kann [7, 9]. Mit der Verbesserung der Treibstoffeffektivität um jährlich 1,5 % zwischen 2009 und 2020 scheint zumindest ein erstes Teilziel erreichbar zu sein [10].

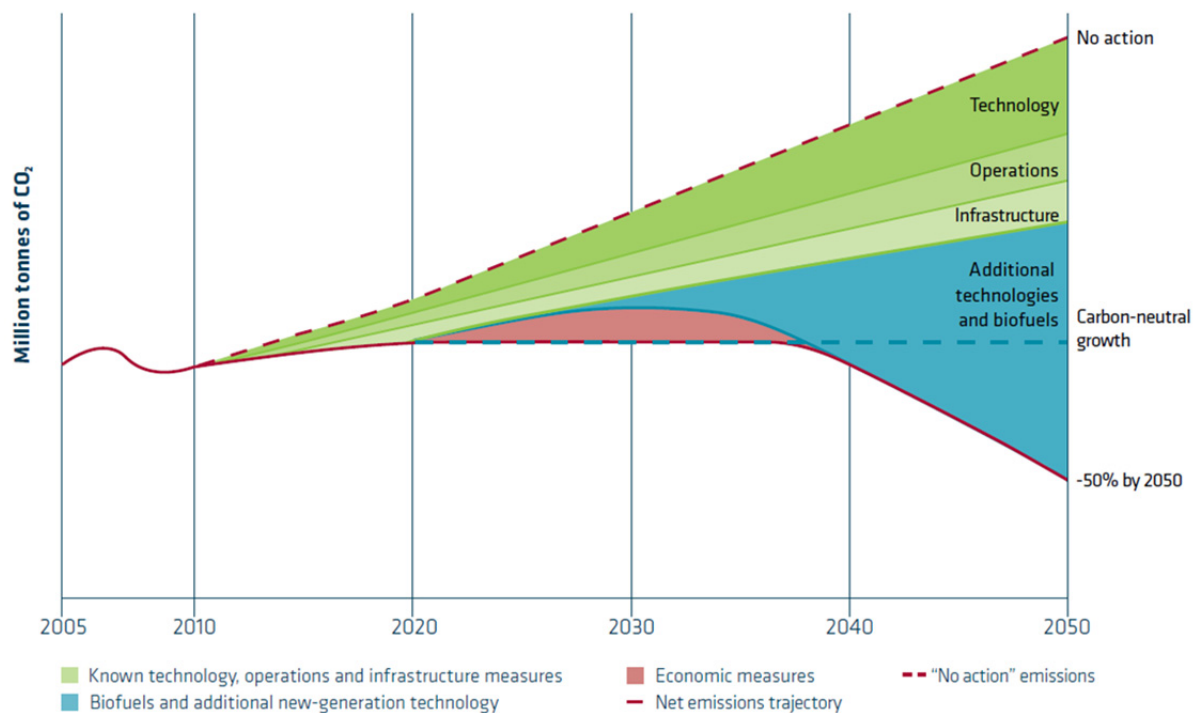


Abb. 1: Voraussetzungen für die Reduzierung der CO₂-Emissionen in der Luftfahrt (Grafik übernommen aus [8])

Der Luftfahrtsektor ist eine Industrie mit sehr langlebiger Technologie, hohen Zulassungsanforderungen und hohen Investitionskosten. Daher besteht ein Lösungsansatz darin, alternative Treibstoffe zu entwickeln, die den Eigenschaften des rohölbasierten Treibstoffes entsprechen, aber aufgrund ihrer biologischen Herkunft und damit verbundenen CO₂-Bilanz eine geringere Nettoemission aufweisen. Zu diesem Zweck ist es nicht nur erforderlich die Verbrennungseigenschaften unterschiedlicher alternativer Treibstoffe zu untersuchen, sondern auch reine Treibstoffkomponenten mit den gleichen Methoden zu betrachten, um Informationen darüber zu gewinnen, inwiefern die Molekülstruktur Einfluss auf die Treibstoffeigenschaften hat. Mit dem Wissen über thermo-physikalische und thermo-chemische Eigenschaften würde sich ferner auch die Möglichkeit ergeben, einen alternativen Treibstoff entsprechend der geforderten Eigenschaften zu synthetisieren [11].

Zwei globale Verbrennungseigenschaften, anhand derer sich das Verbrennungsverhalten von Treibstoffen gut charakterisieren lässt, sind die laminare Flammgeschwindigkeit und die Zündverzugszeit, welche für verschiedene alternative Treibstoffe und Treibstoffkomponenten bestimmt wurden. Um einen Überblick zu geben, wodurch der Verbrennungsvorgang charakterisiert ist, werden im Kapitel 2 (ab S. 14) zunächst die Grundlagen der Verbrennung wie auch wichtige Treibstoffeigenschaften besprochen. Im Kapitel 3 (S. 29) folgt die Vorstellung der untersuchten Treibstoffe. Neben den alternativen Treibstoffen und den reinen Treibstoffkomponenten wird in diesem Kapitel auch der konventionelle rohölbasierte Treibstoff Jet A-1 näher betrachtet. Die Durchführung, Ergebnisse

und Auswertung der experimentellen Arbeiten werden im Kapitel 4 (S. 47) gezeigt, gefolgt von einer Betrachtung der Strukturabhängigkeit der Verbrennungseigenschaften im Kapitel 5 (S. 81). Im Kapitel 6 (S. 91) werden zum Schluss die Berechnungen der laminaren Flammgeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten diskutiert, die für ausgewählte Treibstoffkomponenten sowie für eine aromatenfreie Modelltreibstoffmischung durchgeführt wurden.

2 GRUNDLAGEN ZUR VERBRENNUNG VON TREIBSTOFFEN

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die Untersuchungen zu den beiden globalen Verbrennungseigenschaften laminare Flammengeschwindigkeit und Zündverzugszeit unterschiedlicher Treibstoffe. Diese werden unterschieden in alternative und konventionelle Treibstoffe sowie reine Treibstoffkomponenten. Da beide Verbrennungseigenschaften charakteristisch für einen Treibstoff sind, dienen diese der Beschreibung des Verbrennungsprozesses. Zudem werden die experimentellen Daten aus der Messung von sowohl der laminaren Flammengeschwindigkeit als auch der Zündverzugszeit dazu verwendet, um Reaktionsmechanismen anhand der experimentell vorgegebenen Randbedingungen zu validieren, die wiederum zur Vorhersage bzw. Modellierung von Verbrennungsprozessen eingesetzt werden. Solche Berechnungen sind z. B. bei der Auslegung von Brennkammern notwendig, da es aufgrund von Zeit- und Kostengründen nicht realistisch ist, alle denkbaren Betriebsbedingungen experimentell zu untersuchen, um den optimalen Arbeitspunkt zu finden.

In den folgenden Abschnitten sollen zum einem die Eigenschaften einer laminaren Flamme sowie des Zündprozesses näher beschrieben werden (Abschnitt 2.1) und zum anderen wichtige Reaktionen, die bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen während der Verbrennung ablaufen, vorgestellt werden (Abschnitt 2.2). Da technische Verbrennungsprozesse auch immer mit der Emission von Schadstoffen verbunden sind, wird im Abschnitt 2.3 ein Überblick zur Bildung von Stickoxiden und Ruß gegeben.

2.1 Laminare Flammen und Zündprozesse

Wie bereits erwähnt sind die laminare Flammengeschwindigkeit und die Zündverzugszeit charakteristisch für den gesamten Verbrennungsprozess eines Treibstoffes. Beiden Eigenschaften ist gemeinsam, dass für ihre Bestimmung jeweils ein homogenes, perfekt vorgemischtes System notwendig ist, allerdings unterscheiden sie sich in den ihnen zugrunde liegenden Prozessen. Breitet sich eine Flamme in einer laminaren Strömung aus, sodass eine ebene Flammenfront entsteht, deren Zustand (beschrieben durch z. B. Druck, Temperatur und Dichte) sich zeitlich nicht ändert, handelt es sich um einen stationären, 1-dimensionalen Prozess. Ein Zündprozess ist hingegen ein 0-dimensionaler, stets instationärer Vorgang, da er durch die zeitliche Änderung der Bedingungen charakterisiert ist.

Einteilung unterschiedlicher Arten der Verbrennung

Laminare Flammen werden dahingehend unterschieden, ob der Brennstoff und der Oxidator vorvermischt werden oder nicht. Bei der nicht-vorgemischten Verbrennung gelangt der Sauerstoff nur von außen durch Diffusion zum Ort der Verbrennung. Für experimentelle Untersuchungen ist die vorgemischte Verbrennung von Vorteil, da es sich hier um ein homogenes System handelt und das Verhältnis von Brennstoff zu Oxidator exakt kontrolliert bzw. eingestellt werden kann. Da auch die Verbrennung in einer laminaren Strömung gut experimentell kontrollierbar ist, dienen laminare Vormischflammen zur Bestimmung der Flammengeschwindigkeit.

Viele technische Verbrennungsprozesse laufen hingegen unter turbulenten Bedingungen ab, d. h. die Verbrennung findet in einer turbulenten Strömung statt. Hier handelt es sich um einen wesentlich komplexeren Prozess, da sich innerhalb der Brennkammer inhomogene Bedingungen in Form unterschiedlicher Konzentrations-, Dichte-, und Temperaturprofile ausbilden können. Zudem kommt es zu lokal auftretenden Lösch- und Zündvorgängen, wodurch die Verbrennung in einer turbulenten Strömung weder einheitlich als stationär noch als instationär bezeichnet werden kann. Gleichzeitig stabilisiert die Turbulenz aber auch die Verbrennung, da die lokal auftretenden Löschvorgänge durch die Zündprozesse kompensiert werden – daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine turbulente Flamme erlischt bzw. gelöscht wird wesentlich geringer als bei einer laminaren.

Wie bei den laminaren Flammen lässt sich auch für die turbulente Verbrennung zwischen vorgemischten und nicht-vorgemischten Flammen unterscheiden. Die Vormischung bietet den Vorteil, dass durch die Homogenisierung von Brennstoff und Oxidator bei der Verbrennung höhere Temperaturen erreicht werden können und die Bildung von Rußpartikeln weitestgehend vermieden wird. Allerdings ist diese Art der Verbrennung mit einem höheren Sicherheitsrisiko verbunden, da sich schnell größere Mengen einer explosionsfähigen Mischung bilden können, sollte das Gemisch nicht sofort verbrennen. Daher werden aus sicherheitstechnischem Aspekt die nicht-vorgemischten Flammen bevorzugt eingesetzt, was jedoch mit dem Nachteil verbunden ist, dass es zur Bildung von wesentlich mehr Rußpartikeln kommt [12].

Für jede der vier möglichen Arten der Verbrennung sind in Tab. 1 Beispiele gegeben [12]. Dazu sei ergänzt, dass es bei der Verbrennung von flüssigen Kraft- und Treibstoffen nie zu einer vollständigen Vorverdampfung kommt. Während im klassischen Otto-Motor der Kraftstoff bei der Gemischbildung in den Luft-Strom zerstäubt wird [13], erfolgt sowohl beim Diesel-Motor und als auch im Flugzeugtriebwerk eine direkte Eindüsung in die Brennkammer. Daher laufen bei diesen Prozessen Zerstäubung, Verdampfung und Verbrennung gleichzeitig ab [12].

Tab. 1: Beispiele für das Auftreten bzw. die Anwendung von laminaren und turbulenten Flammen mit der Unterscheidung, ob Brennstoff und Oxidator vorvermischt werden oder nicht (aus: [12], S. 5)

	laminar	turbulent
Vorgemischt	- Bunsenbrennerflamme - flache Flamme	- klassischer Otto-Motor
nicht-vorgemischt	- Kerze - Holzfeuer	- Diesel-Motor - Flugzeugtriebwerk

Beschreibung einer laminaren Flammenfront

Der häufigste Anwendungsfall einer vorgemischten laminaren Flamme besteht in der Untersuchung der Verbrennung eines strömenden Gemisches, wie es auch bei der Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit der Fall ist. Je nach Brennerkonfiguration und Strömungsgeschwindigkeit kann die resultierende Flammenform dabei zwischen einer flachen über eine kegelförmige bis hin zu einer langgestreckten Flamme variieren, auch das Erzeugen kugelförmiger Flammen ist möglich. Eine genaue Beschreibung zu Ausbildung, Verhalten und Stabilisierung einer laminaren Flamme folgt im Abschnitt 4.2 (ab S. 48) zur Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit.

Unabhängig von der Flammenform bildet sich stets eine laminare Flammenfront aus, in welcher die an der Verbrennung beteiligten Reaktionen ablaufen. Dadurch kommt es innerhalb der Flammenfront zur Ausbildung typischer Konzentrationsprofile und der Änderung von Zustandsgrößen, wie es schematisch in Abb. 2 gezeigt ist [14].

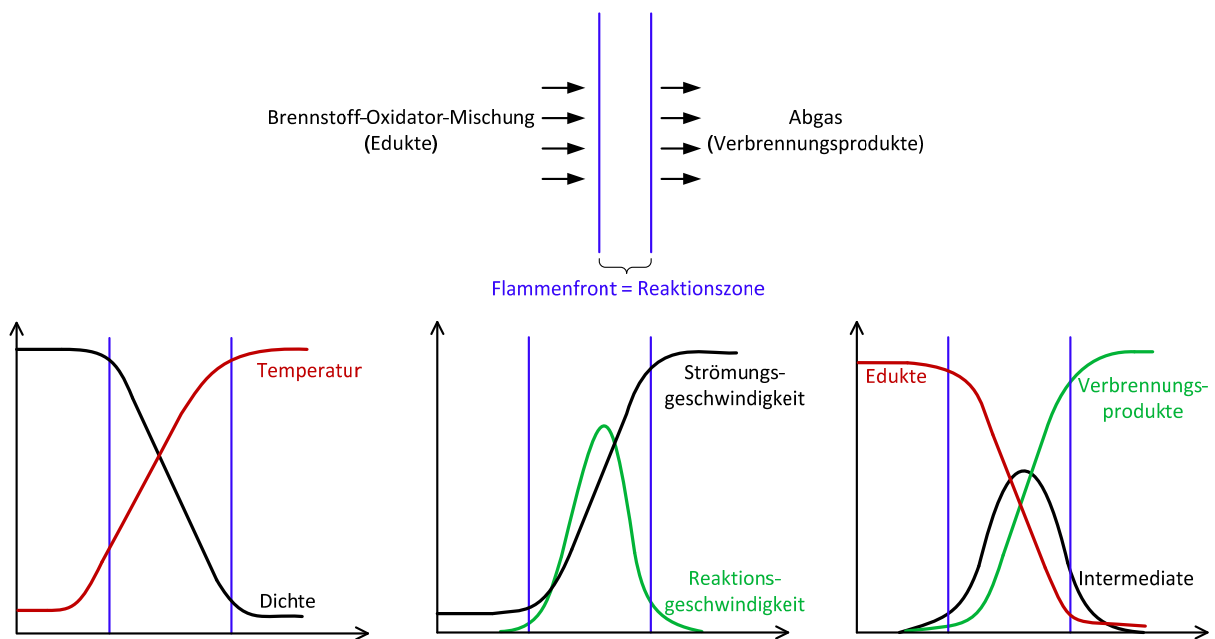


Abb. 2: Schema zur Darstellung von Konzentrations- und Zustandsänderungen in einer laminaren Flammenfront (blaue Linien) bei der Verbrennung einer vorgemischten Brennstoff-Oxidator-Mischung [14]

Da Verbrennungsreaktionen stets exotherm sind, wird in der Flammenfront Reaktionswärme frei, wodurch es bereits vor der eigentlichen Flammenfront zu einem ersten Temperaturanstieg kommt, der dann in der Flammenfront sein Maximum erreicht. Als Folge der Temperaturerhöhung ist die Flammenfront auch durch einen Abfall der Dichte und eine Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Eine höhere Temperatur bewirkt zwar auch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, die Ausbildung der maximalen Reaktionsrate wird aber durch die Konzentrationsänderungen verursacht. Während die Edukte (Brennstoff und Sauerstoff) kontinuierlich abnehmen, erhöht sich die Konzentration der Verbrennungsprodukte. Die in der Flammenfront gebildeten Intermediate erreichen in der Flammenfront ebenfalls ihr Maximum. Verläuft die Verbrennung unvollständig, können diese in stabiler Form auch noch außerhalb der Flammenfront existieren, werden aber bei Vorhandensein von Sauerstoff außerhalb der Flamme im Abgasstrom nachoxidiert.

Zünden, Ausbreiten und Erlöschen einer Flamme

Damit eine laminare Flamme kontinuierlich brennt, muss das nachströmende Gas fortwährend gezündet werden, wodurch die Reaktion bzw. der eigentliche Verbrennungsprozess aufrechterhalten wird. Daher ist die Ausbildung bzw. ein stabiler Zustand einer laminaren Flamme durch das Ablaufen des Zündprozesses bestimmt. Unabhängig davon ob sich eine stehende Flamme in einer Strömung fortpflanzt oder sich die Flamme in einer ruhenden Umgebung ausbreitet, werden durch die stetige Zündung des unverbrannten Gases die benötigte Wärmeenergie und die notwendigen Radikale kontinuierlich der Reaktion zugeführt. Während die Bereitstellung der Wärmeenergie sowohl über Wärmeleitung als auch über Diffusion erfolgt, können die Radikale der Reaktion nur per Diffusion zugeführt werden [14]. Die Fortpflanzung einer Flammenfront beruht demnach vor allem auf Diffusionsvorgängen, wobei die erforderlichen Temperatur- und Konzentrationsgradienten durch die ablaufenden chemischen Reaktionen ausgebildet werden [12].

Das Einsetzen der Zündung und das Ausbreiten bzw. die Stabilisierung einer Flamme sind vom Brennstoff-Oxidator-Verhältnis, der Temperatur und dem Druck abhängig. Wird bspw. während eines Verbrennungsvorganges das Brennstoff-Oxidator-Verhältnis so verändert, dass es außerhalb der Zündgrenzen liegt (dafür muss entweder der Brennstoff oder der Sauerstoff im deutlichen Überschuss vorliegen), hat dies das Erlöschen der Flamme zur Folge, da zusätzliches Gas bzw. Teilchen aufgeheizt werden, die nicht zur Reaktion beitragen. Dadurch wird der Reaktion Wärme entzogen und die Reaktion kann nicht mehr aufrechterhalten werden, da keine Neuzündung einsetzt. Aus dem notwendigen Aufheizen des Frischgases ergibt sich auch die Temperaturabhängigkeit der Zündung bzw. der Zündgrenzen – je höher die Temperatur ist, desto eher kann auch ein sehr mageres oder sehr fettes Gemisch noch gezündet werden. Für die Bereitstellung der notwendigen Wärmeenergie ist dabei folglich nicht nur die Vorheiztemperatur der unverbrannten Gasmischung von Bedeutung

sondern auch, dass die Wärmeproduktion aus der Verbrennungsreaktion größer ist als die aus dem System abgeführte Wärme [14]. Während bei mageren Mischungen die Reaktionswärme nur aus der Reaktion von Sauerstoff mit Brennstoffmolekülen resultiert, wird in fetten Mischungen auch Wärme durch Brennstoffpyrolyse und der Nachverbrennung noch nicht vollständig oxidierter Kohlenwasserstoffe frei, wodurch brennstoffreiche Gasmischungen sich wesentlich besser zünden lassen als brennstoffarme.

Die Druckabhängigkeit der Flammenstabilisierung erklärt sich daraus, dass mit zunehmendem Druck die Wärmekapazität pro Volumeneinheit stärker zunimmt als der durch die Erhöhung der Dichte ansteigende Wärmetransport. Zudem nimmt bei ansteigendem Druck die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen ab.

Die Temperatur, der Druck und das Verhältnis von Brennstoff zu Oxidator sind auch dafür verantwortlich wie schnell ein reaktionsfähiges Gemisch zündet, was durch die Zündverzugszeit ausgedrückt wird. Bei deren Bestimmung (eine ausführliche Beschreibung folgt im Abschnitt 4.3) wird das Einsetzen der Selbstzündung in Abhängigkeit von den Randbedingungen (meistens der Temperatur) betrachtet. Der Zündverzug resultiert dabei aus der Zeitspanne, die erforderlich ist, um in einer Brennstoff-Oxidator-Mischung ausreichend reaktive Radikale bereitzustellen, welche die Radikalkettenreaktion (und nichts anderes ist eine Verbrennungsreaktion) auslösen [12, 14].

Auch die Brenneroberfläche kann einen Einfluss auf das Zünden und Stabilisieren der Flamme haben, da in der Nähe von großen Feststoffmassen keine Reaktion möglich ist. Ursächlich dafür ist die Abgabe freiwerdender Reaktionswärme an die Feststoffmasse, wodurch der Reaktion Wärmeenergie entzogen wird und in Folge dessen die Reaktionskette abbricht. Das hat zur Folge, dass eine Flammenausbreitung durch einen engen Spalt oder ein engmaschiges Gitter nicht möglich ist und dass in der direkten Nähe zur Brenneroberfläche keine Reaktionen ablaufen. Dadurch kann die Flamme nicht direkt auf dem Brenner aufsitzen und es bildet sich ein Löschabstand zwischen der Brenneroberfläche und der Flamme aus, dessen Höhe von der Stöchiometrie der Brennstoff-Oxidator-Mischung abhängt. Im stöchiometrischen bzw. leicht fetten Bereich ist der Löschabstand dabei am geringsten; je größer er wird, desto mehr steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Flamme erlischt (oder hier genauer gesagt abhebt). Dem entgegen wirken lässt sich durch die Erwärmung des Brenners bzw. der Brenneroberfläche, da dadurch die Temperaturdifferenz zwischen der Feststoffmasse und der Flamme geringer wird und so der abgeführte Wärmestrom verringert werden kann [14].

Temperatur- und Druckabhängigkeit chemischer Reaktionen

Die Temperaturabhängigkeit der Verbrennungsvorgänge resultiert aus der Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen, welche über die Arrhenius-Gleichung beschrieben wird:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1)$$

Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit dient der Geschwindigkeitskoeffizient k , welcher spezifisch für jede chemische Reaktion ist, da jede Reaktionsgleichung durch einen anderen Wert für die Aktivierungsenergie E_a sowie den präexponentiellen Faktor A charakterisiert ist. Aus der Arrhenius-Gleichung folgt, dass der Geschwindigkeitskoeffizient (und damit die Reaktionsgeschwindigkeit) umso größer ist je höher die Temperatur T der Reaktion ist. Bei Verbrennungsreaktionen entspricht die Reaktionstemperatur der adiabatischen Flammentemperatur. Die Aktivierungsenergie ist maximal so groß wie die Summe aller auf der Eduktseite vorhandenen Bindungsenergien und verringert sich, wenn gleichzeitig zur Bindungsspaltung neue Bindungen ausgebildet werden. Da der präexponentielle Faktor in geringem Maße ebenfalls temperaturabhängig ist, kann die Arrhenius-Gleichung auch in der Form von

$$k = A' \cdot T^b \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

geschrieben werden. Dabei ist auch der Exponent b charakteristisch für jede Reaktion, nimmt jedoch oftmals den Wert 0 an (siehe z. B. [15-18]), wodurch die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors verschwindet und $A = A'$ gilt [12].

Die Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten vom Druck ist weit weniger stark als von der Temperatur und kann für einen unimolekularen Zerfall vereinfacht durch das Modell von Lindemann wiedergegeben werden. Da ein Molekül nicht spontan zerfallen kann, benötigt es eine gewisse Mindestenergie, die durch die Kollision mit einem Stoßpartner bereitgestellt wird:



Aus dem Modell folgt, dass bei niedrigem Druck die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Moleküls R und des Stoßpartners M ist und die Aktivierung des Moleküls aus Reaktion (R1) daher geschwindigkeitsbestimmend ist. Da im Niederdruckbereich bedingt durch die niedrige Teilchenkonzentration die Anzahl der effektiven Stöße und damit der Abbau des Moleküls R mit steigendem Druck zunimmt, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit für den Geschwindigkeitskoeffizienten ($k \sim p$). Bei höherem Druck treten aufgrund der hohen Konzentration wesentlich mehr Stöße auf, sodass der Zerfall des Moleküls in Reaktion (R2) unabhängig von der Konzentration des Stoßpartners ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist daher auch nicht die Aktivierung von R sondern der

Zerfall des aktivierten Moleküls R^* in das Produkt P. Der Geschwindigkeitskoeffizient ist demnach in diesem Fall druckunabhängig [12, 19].

2.2 Vorgänge bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Radikalkettenmechanismus

Unabhängig von der Art des Brennstoffes verläuft jeder Verbrennungsprozess nach einem Radikalkettenmechanismus, welcher durch vier verschiedene Reaktionen charakterisiert ist [12]: der Bildung von Radikalen als Start der Kettenreaktion, der Kettenfortpflanzung und -verzweigung, bei welchen Radikale übertragen bzw. neu gebildet werden, sowie einer Abbruchsreaktion. Die Reaktionen (R3) bis (R13) zeigen typische Beispiele:

- Kettenstart – Bereitstellung von Radikalen als reaktive Spezies (Kettenträger)



- Kettenfortpflanzung – Übertragung der Radikalstelle auf eine andere Spezies



- Kettenverzweigung – Bildung neuer Radikale aus einem Radikal und einem stabilen Teilchen



- Kettenabbruch – Rekombination von Radikalen bzw. Eliminierung von Kettenträgern



Zu diesen typischen Elementarreaktionen einer Verbrennungsreaktion müssen noch zwei Anmerkungen beachtet werden: Bei einem O-Radikal, was gleichbedeutend mit einem O-Atom ist, muss es sich aufgrund der Elektronenkonfiguration im Sauerstoff stets um ein Biradikal handeln, da zwei ungepaarte Elektronen vorliegen. Das HO_2 -Teilchen ist zwar ebenfalls eine Radikalspezies, allerdings ist

es so stabil, dass dessen Bildung gleichbedeutend mit einer Kettenabbruchsreaktion ist, welche durch die Eliminierung von Radikalträgern (= Kettenträgern) gekennzeichnet ist. Daher wurde in der Reaktion (R10) darauf verzichtet, dass HO₂-Radikal auch als solches zu kennzeichnen.

Abbau der Brennstoffmoleküle durch β -Spaltung

Die Bildung kleiner Starterradikale wie OH, H oder O ist die Voraussetzung für den Abbau größerer Brennstoffmoleküle, welche nicht direkt oxidiert werden sondern erst in Methyl- und Ethylradikale gespalten werden. Da diese C₁- und C₂-Radikale im Vergleich zu größeren Alkylradikalen relativ stabil sind, ist die Oxidation dieser Teilchen, zumindest für aliphatische Kohlenwasserstoffe, geschwindigkeitsbestimmend für den gesamten Verbrennungsprozess [12]. Der Weg, um zu diesen kleinen Alkylradikalen zu gelangen, verläuft nach der Regel der β -Spaltung: Durch den Angriff eines Radikals an eine C–H-Bindung und der damit verbundenen Abspaltung eines H-Atoms kommt es zur Bildung eines Alkylradikals, wie es beispielhaft in Abb. 3 für Propan dargestellt ist. Um den daraus resultierenden Elektronenmangel zu kompensieren, erhöht sich die Bindungsstärke zum benachbarten Kohlenstoffatom, dem β -C-Atom. Während eine normale C–C-Bindung eine Bindungsenergie von 85,5 kcal/mol aufweist (siehe Tab. 2), beträgt die zwischen dem radikalischen C- und dem β -C-Atom in etwa 99 kcal/mol. In Folge dessen verringert sich die Bindungsenergie zwischen dem β - und γ -C-Atom auf 24 kcal/mol [19]. Auch die Energie der β -C–H-Bindung verringert sich, ist mit 34 kcal/mol aber immer noch stärker als die β -C–C-Bindung (siehe Abb. 3). Da eine Spaltung immer an der schwächsten Bindung erfolgt, kommt es zwischen dem β - und γ -C-Atom zu einer homolytischen Bindungsspaltung unter Bildung eines Alkens und eines neuen kleineren Alkylradikals.

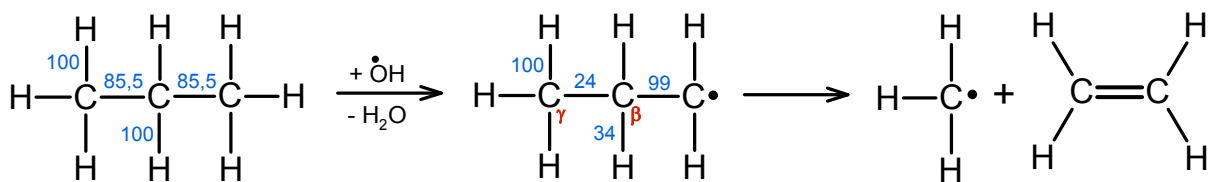


Abb. 3: Beispiel für β -Spaltung bei Propan mit Angabe der Bindungsenergien in kcal/mol (in blau, Werte der C–H-Bindungen gerundet, siehe dazu auch Tab. 2) [19]

In Abhängigkeit von der Art der C–H-Bindung kann die H-Atom-Abspaltung unterschiedlich schnell verlaufen. Da sekundäre und tertiäre C–H-Bindungen eine etwas geringere Bindungsenergie als die primäre C–H-Bindung aufweisen (siehe Tab. 2), ist deren Spaltung bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt, da damit auch eine geringere Aktivierungsenergie für die Bindungsspaltung verbunden ist. Da die Abspaltung eines primären H-Atoms allerdings einen größeren präexponentiellen Faktor aufweist, können bei hohen Temperaturen alle C–H-Bindungen als gleichwertig angesehen werden. Je

nachdem welche C–H-Bindung gespalten wird, resultieren daraus unterschiedliche Möglichkeiten der Bildung von weiteren Alkylradikalen bzw. Alkenen [19]. Daraus ergibt sich auch: Je größer das Ausgangsmolekül ist, umso mehr Möglichkeiten bieten sich für die Bindungsspaltung und umso komplexer ist der zugrunde liegende Mechanismus für die Oxidation.

Tab. 2: Typische Bindungsenergien (auch Bindungsdissoziationsenergie, BDE) in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (aus [19], S. 34 und S. 107); * keine Unsicherheiten in [19] angegeben

Art der Bindung	Beispiel	BDE (kcal/mol)
C–C-Einfachbindung		85,5*
C=C-Doppelbindung		145,0*
primäre C–H-Bindung	C ₂ H ₆	101,1 ± 0,4
sekundäre C–H-Bindung	C ₃ H ₈	98,6 ± 0,4
	n-C ₄ H ₁₀	98,3 ± 0,5
tertiäre C–H-Bindung	i-C ₄ H ₁₀	96,4 ± 0,4

Oxidation von (Alkyl-)Aromaten

Im Unterschied zu den aliphatischen Kohlenwasserstoffen handelt es sich bei Aromaten aufgrund des delokalisierten Elektronensextetts um ein sehr stabiles System, sodass bereits der Abbau des aromatischen Rings im Vergleich zu den Alkanen langsam verläuft und sogar für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Aufgrund dieser Stabilität ist bei Aromaten auch eine direkte Oxidation am Ring möglich [19].

Wie in Abb. 4 dargestellt, wird bei Alkylaromaten zunächst die Seitenkette unter Bildung von Intermediaten wie dem Benzylradikal (C₆H₅CH₂) oder Styrol (C₆H₅C₂H₃) abgebaut, deren weiterer Abbau dann zur Bildung des Phenylradikals (C₆H₅) führt [20, 21]. Das Phenylradikal kann bei der Reaktion mit Sauerstoff ein Phenoxyradikal (C₆H₅O) bilden, welches durch eine CO-Abspaltung weiter zersetzt wird [19]. Der Abbau des aromatischen Ringes kann ebenso über Reaktionen des Benzylradikals mit anderen reaktiven Teilchen (v. a. O, OH und H) sowie dessen Abbau zum Cyclopentadienylradikal (cyc-C₅H₅) unter Abspaltung von Acetylen (C₂H₂) erfolgen [22-24].

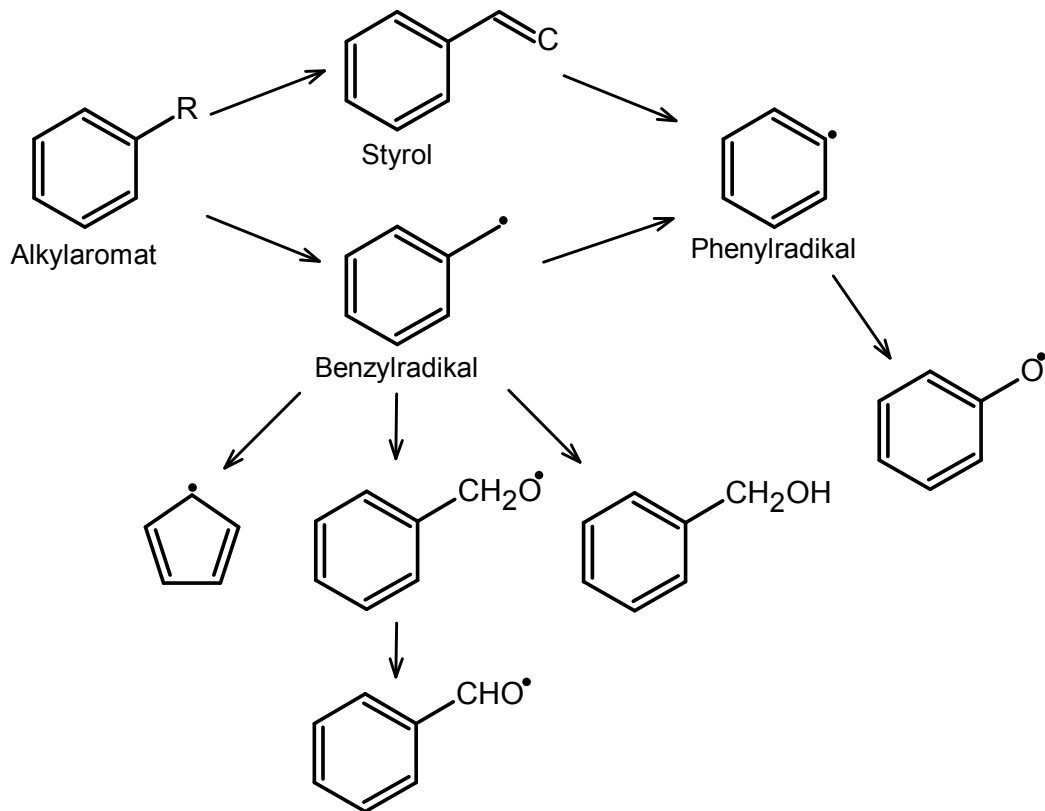
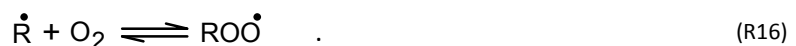


Abb. 4: Mögliche Intermediate bei der Oxidation von Alkyldaromaten unter Beibehaltung der aromatischen Struktur (R = Alkylrest)

Reaktionen bei niedrigen Temperaturen – NTC-Bereich

Eine weitere Charakteristik bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bilden die Reaktionen, die die Chemie unterhalb einer Temperatur von 900 K bestimmen und daher vor allem für Zündprozesse von Bedeutung sind [19]. In diesem Temperaturbereich reagiert ein Alkylradikal (R), welches aus einem Alkan (RH) durch H-Atom-Abspaltung oder Abstraktion (siehe Reaktionen (R14) und (R15)) gebildet wurde, entsprechend der Reaktion (R16) mit molekularem Sauerstoff (O_2) zu einem Peroxyradikal (ROO) [25]:



Bei Temperaturen zwischen 600 K und 700 K gibt es ausgehend vom Peroxyradikal zwei Möglichkeiten, um daraus neue bzw. weitere Radikale zu bilden, die zur Kettenfortpflanzung bzw. -verzweigung der Reaktion beitragen. Zum einem kann dieses Radikal die H-Atom-Abspaltung an einem noch nicht umgesetzten Alkanmolekül bewirken:

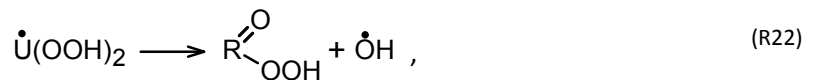
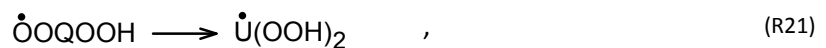
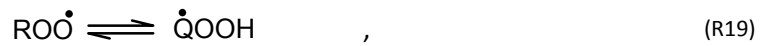


Das dabei gebildete Alkanhydroperoxid (ROOH) zerfällt dann mittels eines Stoßpartners (M) in ein Aldehyd- (RO-) und ein OH-Radikal [19]:



Die durch diese Reaktion gewonnen OH-Radikale können wiederum neue Alkylradikale aus Alkanmolekülen durch eine Abstraktionsreaktion erzeugen.

In einer Kettenverzweigung können alternativ über die Reaktionskette (R19) bis (R23) aus dem Peroxyradikal (ROO) weitere Radikale gebildet werden:

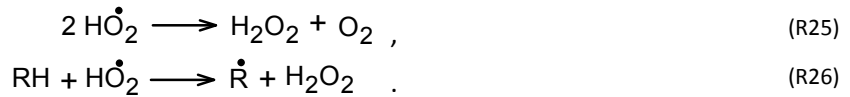


Das Peroxyradikal kann durch eine intramolekulare H-Umlagerung (H-Migration), welche auch über einen ringförmigen Übergangszustand ablaufen kann, in das Hydroperoxyalkylradikal (QOOH) übergehen (R19). Durch diese Isomerisierung verschiebt sich die Radikalstelle vom endständigen O-Atom zu einem C-Atom. Da der Alkylrest dadurch ein H-Atom weniger hat, welches jetzt an ein O-Atom bindet, ändert sich in (R19) auch die Bezeichnung für den Alkylrest von "R" zu "Q". An die Radikalstelle des C-Atoms kann dann ein weiteres O₂-Molekül anlagern (R20). Das dadurch gebildete OOQOOH-Radikal geht analog zur Reaktion (R19) in ein isomeres U(OOH)₂-Radikal über (R21). Entsprechend ändert sich auch in (R21) die Bezeichnung für den Alkylrest von "Q" zu "U". Über einen zweistufigen Zerfallsprozess (Reaktionen (R22) und (R23)) des U(OOH)₂-Radikals werden dann insgesamt drei neue Radikale (zwei davon sind OH-Radikale) gebildet [25].

Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion (R16) auf die Eduktseite, wodurch die Konkurrenzreaktion (R24)



zunehmend an Bedeutung gewinnt. Das dabei gebildete HO₂-Radikal ist vergleichsweise stabil und kann über die Reaktionen (R25) [25] und (R26) [19] Wasserstoffperoxid (H₂O₂) bilden:



Aufgrund der Stabilität des HO₂-Radikals, welche von der Temperatur wie auch dem Druck abhängig ist, ist (R25) allerdings die bedeutendere Reaktion zur Bildung des Wasserstoffperoxids [25]. Dadurch, dass diese Reaktion auch einen Kettenabbruch zur Folge hat und sich das Wasserstoffperoxid bei Temperaturen um 750 K in einem metastabilen Zustand befindet [19], hemmt sich die Gesamtreaktion bei Temperaturen von etwa 700 K bis 800 K gewissermaßen von selbst. Da sich dadurch in diesem Temperaturbereich die Reaktivität bzw. die (scheinbare) Aktivierungsenergie des Reaktionssystems mit steigender Temperatur nicht ändert bzw. sogar geringer werden kann, wird dieser Bereich als NTC-Bereich (NTC = negative temperature coefficient) bezeichnet [25].

Erst mit einer weiteren Temperaturerhöhung führt die Zersetzung des akkumulierten Wasserstoffperoxides entsprechend der Reaktion (R27)



zu einer verstärkten Bildung von OH-Radikalen und damit zu einer Beschleunigung der Oxidation, d. h. der Zündung. Je stärker die Temperatur ansteigt, desto mehr gewinnt dieser Weg der OH-Radikalbildung an Bedeutung für die Initiierung neuer Kettenreaktionen im mittleren Temperaturbereich (ab 900 K) [19, 25].

Zusätzlich zur Bildung von HO₂-Radikalen und des Wasserstoffperoxides wird die Reaktivität bereits bei Temperaturen oberhalb von 650 K durch die Zersetzung des QOOH-Radikals verringert. Dabei kommt es entweder zur Bildung von β-Spaltprodukten und Alkylradikalen bzw. Olefinen und HO₂-Radikalen oder es entstehen cyclische Ether und OH-Radikale [25].

2.3 Schadstoffbildung

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ist stets von der Bildung von Schadstoffen begleitet, welche als Nebenprodukte der Verbrennung parallel zu den eigentlichen Hauptprodukten Kohlendioxid und Wasser gebildet werden. Abgesehen von der Verbrennung zur Entsorgung von Reststoffen kommt die größte Bedeutung der Bildung von Stickoxiden (NO_x) und Ruß sowie polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zu, welche daher im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

Bei Verbrennungsprozessen werden außerdem Kohlenmonoxid (CO) und flüchtige organische Verbindungen emittiert, die auf eine unvollständige Verbrennung zurückzuführen sind. Daneben sind noch Schwermetalle zu nennen, welche den Rußpartikeln anhaften können. Diese kommen als Spurenstoffe in Kohle und im Erdöl vor und können daher auch in flüssigen Brennstoffen enthalten sein. Die Hauptquelle ihrer Emission (abgesehen von der Kohleverbrennung) liegt allerdings im Verschleiß von Abgaskatalysatoren, welche Edel- bzw. Schwermetalle als katalytisch aktive Komponente enthalten. Die Emission von Schwefeloxiden aufgrund von schwefelhaltigen Verbindungen im Rohöl spielt heutzutage bei der Verbrennung von Treibstoffen kaum noch eine Rolle, da diese in den Erdölraffinerien nahezu vollständig entfernt werden können.

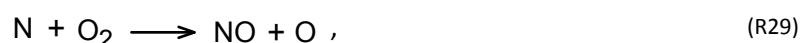
Bildung von Stickoxiden (NO_x)

Die in einem Verbrennungsprozess gebildeten Stickoxide (NO_x) resultieren aus vier verschiedenen Reaktionen:

- Der Oxidation von brennstoffgebundenem Stickstoff,
- der Bildung von thermischen Stickstoffmonoxid (NO) aus dem in der Luft enthaltenen Stickstoff,
- der Bildung von prompten NO aus Luft-Stickstoff sowie
- der NO-Bildung aus Distickstoffmonoxid (Lachgas, N₂O).

Da Stickstoff zu maximal 2 % im Erdöl enthalten ist [26] und bei der Treibstoffherstellung in einer Raffinerie größtenteils entfernt wird, kommt der Oxidation des brennstoffgebundenen Stickstoffes bei der NO_x-Bildung nur eine untergeordnete Rolle zu. Gleiches gilt auch für aus Biomasse gewonnene Treibstoffe, da der Stickstoffanteil in Pflanzen bei durchschnittlich 1,5 % der Trockenmasse liegt [27]. Bei der Verbrennung von Kohle kann der gebundene Stickstoff hingegen von Bedeutung sein [12].

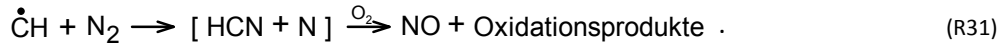
Die Bildung von thermischen NO (auch Zeldovich-NO genannt) kann über die Reaktionen (R28) bis (R30) beschrieben werden:



Da bei der Reaktion (R28) die N₂-Dreifachbindung gespalten wird, was mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden ist, läuft diese Reaktion erst bei hohen Temperaturen ab (> 1200 °C [28]) und

wird zudem bei langen Verweilzeiten in der Verbrennungszone sowie im Bereich von stöchiometrischen Brennstoff-Luft-Mischungen begünstigt [12].

Promptes NO (Fenimore-NO) entsteht hingegen bereits bei niedrigeren Temperaturen und resultiert aus der Reaktion von Luft-N₂ mit CH-Radikalen, welche vor allem in sauerstoffarmen Verbrennungs-zonen abläuft [12]:



Bei der Bildung von NO aus Lachgas kommt es analog zur Bildung des thermischen NO zur Reaktion zwischen Luft-N₂ und einem O-Atom:



Wie in den Reaktionen (R32) und (R33) zu sehen, verläuft die NO-Bildung hier unter der Mitwirkung eines Stoßpartners, weswegen die Aktivierungsenergie wesentlich geringer ist als z. B. beim thermischen NO und es zur Bildung von N₂O kommt, das zu NO umgesetzt wird. Folglich läuft diese Reaktion schon bei niedrigeren Temperaturen ab, bei welchen dies unter mageren Bedingungen der Hauptbildungsweg der NO-Emissionen ist [12].

Das NO ist stets das Primärprodukt bei der NO_x-Bildung. Durch eine weitere Oxidation mit Ozon oder Sauerstoffatomen aus der Luft wird es in Stickstoffdioxid (NO₂) überführt.

Rußbildung

Die Basis für die Rußbildung ist das Vorhandensein von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK, ein Beispiel ist in Abb. 5 zu sehen), welche durch Kondensationsreaktionen von aromatischen Systemen und Acetylen (C₂H₂) entstehen.

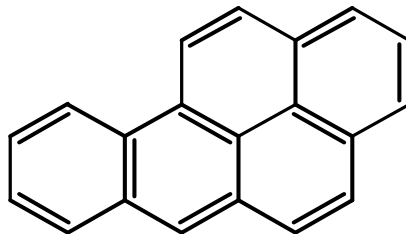
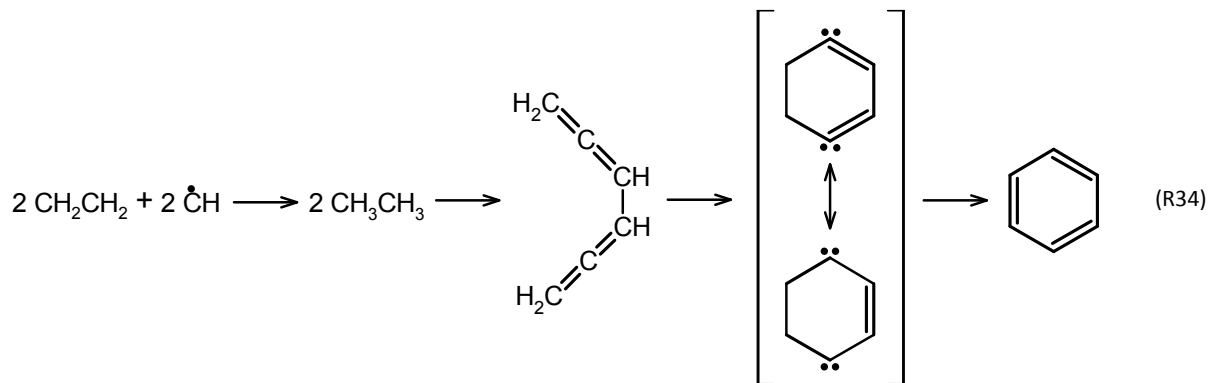


Abb. 5: Struktur des Benzpyrens als Vertreter der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), welche Vorläufer für die Bildung von Rußpartikeln sind

Die aromatischen Strukturen werden in brennstoffreichen Flammen entsprechend der Reaktion (R34) aus C1- und C2-Verbindungen aufgebaut:



Bei Verbrennungen, die mit Brennstoffüberschuss ablaufen, kommt es daher stets zur Bildung von PAK und in Folge dessen auch zur Bildung von Rußpartikeln. Wann genau die Rußbildung einsetzt ist dabei vom H:C-Verhältnis abhängig – je kleiner das H:C-Verhältnis ist, desto weniger Brennstoffüberschuss ist für die PAK- bzw. Rußbildung notwendig. Da aromatenhaltige Treibstoffe ein kleineres H:C-Verhältnis haben als aromatenfreie, ist ihre Verbrennung daher mit einer stärkeren Emission von Rußpartikeln verbunden. Die Bildung von Rußpartikeln aus den PAK verläuft in zwei Phasen: Zunächst kommt es zur Keimbildung durch die Zusammenlagerung der PAK-Moleküle zu Primärpartikeln. Eine weitere Vergrößerung der Masse erfolgt durch das Oberflächenwachstum, was durch die Addition von C_2H_2 und Koagulation kleinerer Teilchen gekennzeichnet ist. Die Rußbildung ist vor allem bei Temperaturen zwischen 1000 K und 2000 K von Bedeutung, da sie gemäß der Bildungsreaktion der aromatischen Rußvorläufer auf der Zusammenlagerung von Radikalen basiert, welche bei niedrigeren Temperaturen nicht gebildet werden. Bei höheren Temperaturen kommt es hingegen zur Pyrolyse der Rußvorläufer [12] und Oxidation der Rußpartikel mit Sauerstoffatomen oder OH-Radikalen.

3 UNTERSUCHTE TREIBSTOFFE

In den folgenden Abschnitten sollen die in dieser Arbeit untersuchten Treibstoffe näher vorgestellt werden. Dabei sind nicht nur die ausgewählten alternativen Treibstoffe und Treibstoffkomponenten von Interesse, sondern auch das weltweit in der zivilen Luftfahrt als Treibstoff verwendete Jet A-1. Da die Eigenschaften und Charakteristiken dieses konventionellen Treibstoffes die Grundlage für die Betrachtung von sowohl den alternativen Treibstoffen als auch der Treibstoffkomponenten bilden, wird im Folgenden zunächst Jet A-1 betrachtet. Zudem dienen zwei unterschiedliche Jet A-1-Treibstoffe auch als Vergleichssubstanzen bei den experimentellen Bestimmungen der Verbrennungseigenschaften (laminare Flammgeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten). Ausgehend von den Eigenschaften des Jet A-1 werden danach die einzelnen alternativen Treibstoffe wie auch die reinen Treibstoffkomponenten eingehender betrachtet.

3.1 Jet A-1

Jeder zivile Luftfahrttreibstoff, der die Bezeichnung Jet A-1 trägt, erfüllt die Spezifikation entsprechend den Anforderungen der ASTM-Norm D1655 (ASTM = American Society for Testing and Materials) [29], welches der weltweit am häufigsten verwendete Standard für einen zivil verwendeten Luftfahrttreibstoff ist [30-32]. Darin ist auch Jet A definiert, welches allerdings nur bei US-amerikanischen Inlandsflügen eingesetzt wird und sich lediglich durch den maximalen Gefrierpunkt von Jet A-1 unterscheidet (Jet A: -40 °C , Jet A-1: -47 °C) [29-32]. Eine weiterhin für Jet A-1 gültige Norm ist der UK Defence Standard (DEF STAN 91-91) [30-33]. Daneben existieren für Russland und China noch jeweils eigene Standards, die mit den Normen GOST 10227 bzw. GB 6537 die Eigenschaften der Luftfahrttreibstoffe TS-1 (in Russland) und Jet Fuel No. 3 (in China) spezifizieren [30, 32]. Allerdings unterscheiden sich auch diese beiden nur geringfügig von Jet A-1 [30].

Gewonnen wird Jet A-1 überwiegend aus der atmosphärischen Destillation von Rohöl [30]. Dabei werden unterschiedliche Fraktionen in Abhängigkeit des Siedebereiches bzw. der Molekülgrößenverteilung erhalten. Die für die Jet A-1-Produktion relevante Fraktion ist das leichte Gasöl (besser bekannt als Kerosin), dessen Siedebereich von 175 °C bis 260 °C reicht [26, 34] und damit zwischen der Naphtha- und schweren Gasöl-Fraktion liegt, aus welchen Benzin- bzw. Dieselmotortreibstoffe gewonnen

werden. Durch Veredelungsverfahren und Zusatz von Additiven [30] wird aus der Kerosinfraktion dann das eigentliche Jet A-1 hergestellt.

Die Herkunft aus Rohöl ist auch der Grund dafür, dass es sich bei Jet A-1 um ein Gemisch aus zahlreichen Kohlenwasserstoffen handelt, welches durch das Gaschromatogramm in Abb. 6 verdeutlicht werden soll. Markant und typisch für Jet A-1 ist hier die Verteilung der Peaks für die linearen Kohlenwasserstoffe (n-Alkane), welche mit einem signifikanten Anteil im Jet A-1 vorhanden sind. Beim Versuch, eine nähere Beschreibung der Zusammensetzung zu geben, wird häufig die Einteilung der Kohlenwasserstoffe in die Molekülklassen der n- und iso-Alkane (Paraffine), Cycloalkane (Naphthene) und Aromaten verwendet. Je nach Ursprung des Rohöls kann sich der Anteil der einzelnen Klassen von Treibstoff zu Treibstoff – teilweise sogar sehr stark – unterscheiden, daher finden sich auch in der Literatur unterschiedliche Angaben über die Verteilung der einzelnen Molekülklassen: Der Anteil der n- und iso-Alkane bewegt sich in einem Bereich von 35 Mas-% bis 65 Mas-% [13, 35], wobei das Verhältnis von n-Alkanen zu iso-Alkanen in einem Bereich von 1:1 [13] bis 1:2 [36] variieren kann. Der Anteil an Cycloalkanen liegt bei 16 Mas-% bis 60 Mas-%. Der Aromatenanteil kann zwischen 4 Mas-% und 20 Mas-% variieren [13, 35]. Von diesen vier Molekülklassen ist lediglich für die Aromaten ein Limit von maximal 25 Vol-% in der ASTM-Norm D1655 vorgegeben [29], welches dadurch begründet ist, dass Aromaten als Vorläufer für die bei der Verbrennung stattfindende Rußbildung fungieren.

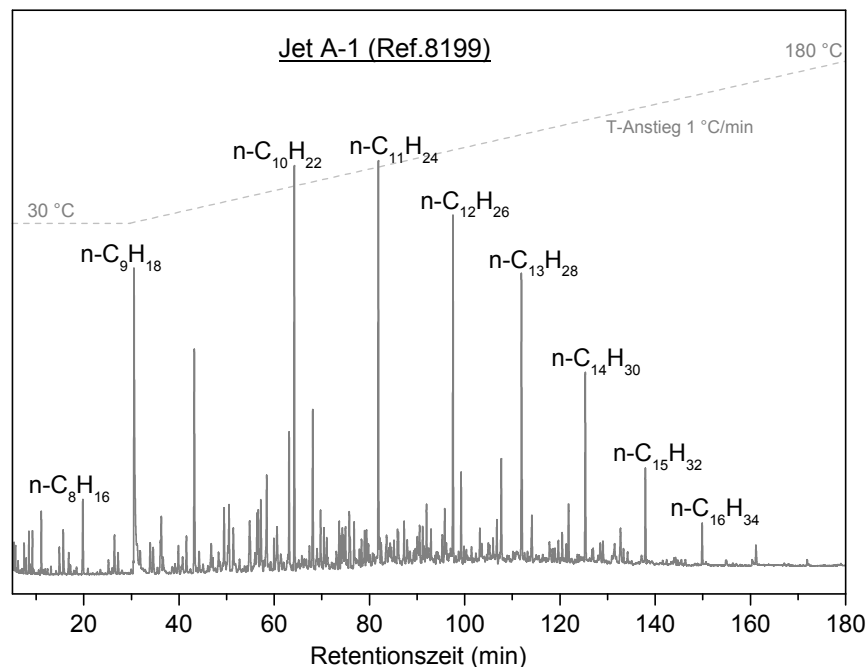


Abb. 6: Gaschromatogramm eines Jet A-1-Treibstoffes (gestrichelte Linie: Darstellung des verwendeten Temperaturprogrammes; Detektor: Flammen-Ionisations-Detektor; Säule: Dimethylsiloxan mit 5 % Diphenylsiloxan)

Die in dieser Arbeit betrachteten Jet A-1-Treibstoffe wurden bereits bei früheren Untersuchungen zum Vergleich mit alternativen Treibstoffen herangezogen. Aus diesen Studien stammen auch die

hier verwendeten Bezeichnungen für die beiden Jet A-1-Treibstoffe. Das als 123-Jet bezeichnete Jet A-1 entstammt der HBBA-Studie (High Biofuel Blends in Aviation, [37]) und wurde vom *Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk- und Betriebsstoffe (WIWeB)* zur Verfügung gestellt. Das zweite verwendete Jet A-1 mit der Bezeichnung Ref.8199 wurde bereits bei früheren Untersuchungen am DLR als Referenzkerosin herangezogen [38-40]. Für beide Treibstoffe sind einige Eigenschaften, die in der ASTM-Norm D1655 spezifiziert sind, in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Jet A-1-Treibstoffe Ref.8199 und 123-Jet im Vergleich zur Spezifikation für Jet A-1 nach ASTM D1655 [29]

	Spezifikation für Jet A-1 nach ASTM D1655 [29]	Jet A-1 (Ref.8199) [38]	Jet A-1 (123-Jet) [37]
Anteil an Aromaten in Vol-%	≤ 25	16	15,1
Siedeanfang (Initial boiling point / IBP) in °C	Report	150,2	154,7
Siedeeende (Final boiling point / FBP) in °C	≤ 300	277,6	236,7
Destillationsrückstand in Vol-%	≤ 1,5	1,4	1,1
Flammpunkt in °C	≥ 38	40,0	41,5
Dichte bei 15 °C in kg/m ³	775-840	803,5	789,0
Gefrierpunkt in °C	≤ -47	-37,3	-61,9
Viskosität bei -20 °C in mm ² /s	≤ 8	4,122	3,008
Verbrennungsenthalpie in MJ/kg	≥ 42,8	43,256	43,370
Rußpunkt in mm	≥ 25	24	25,5

3.2 Alternative Treibstoffe

Wie bereits in der Einleitung diskutiert, bietet die Entwicklung von alternativen Treibstoffen eine Möglichkeit, um sowohl dem Problem der Endlichkeit des fossilen Rohstoffes Erdöl, als auch den Emissionen des klimaschädlichen Kohlendioxid (CO₂), von Stickoxiden (NO_x) und Feinstaub zu begegnen [3]. Allen alternativen Treibstoffen ist gemein, dass sie synthetisch hergestellt werden und somit (auf längere Sicht) die Versorgungssicherheit gewährleisten. Allerdings ist der Einsatz von kohle- oder erdgasbasierten alternativen Treibstoffen – die bekannten Lagerstätten von Kohle und Erdgas haben eine wesentlich längere Reichweite als die von Erdöl – mit teilweise deutlich höheren CO₂-Emissionen verbunden. Um die Emission von CO₂ zu reduzieren, müssen regenerative Rohstoffe als Ausgangsmaterialien für die Treibstoffherstellung verwendet werden. Unterschiedliche Biomaterialien wie Ge-

treide, Holz, Öl- und Zuckerpflanzen sind bekannt dafür als Basis für die Produktion von sogenannten Biotreibstoffen zu dienen, allerdings mit dem Nachteil, dass hier eine Konkurrenz zur Futter- und Nahrungsmittelindustrie entsteht. Neuere Entwicklungen verzichten daher auf die Verwendung von Agrarprodukten und beinhalten bspw. die Verwertung von land- und forstwirtschaftlichen Abfällen oder bedienen sich der Zucht von Mikro- und Makroalgen [41, 42]. Mit der Verwertung von kommunalen Abfällen [37, 43, 44], Lebensmittelabfällen [42] und gebrauchten Speiseölen [37, 42, 45] sowie mit der direkten Umsetzung von CO₂ zu Synthesegas mit Hilfe alternativer Energiequellen [46-48] gibt es noch weitere Ansätze, die als Lösung für diese Problemstellungen in Betracht kommen. Da der Begriff „Biotreibstoff“ aber nicht alle genannten Entwicklungen direkt einschließt, wurde für diese Arbeit überwiegend nur die allgemeinere Bezeichnung „alternativer Treibstoff“ gewählt.

Bezüglich der Reduzierung der CO₂-Emissionen sind neben der Konvertierung von CO₂ zu Synthesegas sowohl die Verwendung von land- und forstwirtschaftlichen Reststoffen als auch die Zucht von Algen die Entwicklungen mit dem größten CO₂-Einsparpotential. Dies wird durch den Kohlenstoffkreislauf der Pflanzen ermöglicht, da bei der Verbrennung von rein biogenem Treibstoff nur so viel CO₂ emittiert wird, wie die Pflanze während des Wachstums aufgenommen hat [49]. Das bedeutet allerdings nicht, dass der Einsatz von biogenen Treibstoffen vollständig emissionsfrei ist, da auch die Kultivierung der Biomasse sowie die Treibstoffherstellung und -distribution mit Emissionen verbunden sind. Es besteht daher auch die Anforderung an die Produktionsprozesse aller alternativen Treibstoffe, dass diese von geringeren CO₂-Emissionen begleitet sein sollen als es bei der Herstellung konventioneller Treibstoffe der Fall ist.

Analog dem konventionellen Treibstoff Jet A-1 (bzw. Jet A) müssen alternative Treibstoffe durch die ASTM zugelassen werden, bevor sie im Luftverkehr verwendet werden dürfen. Für die Spezifizierung wurde die ASTM-Norm D7566 [50] entwickelt, durch welche festgelegt ist, welche alternativen Treibstoffe dem konventionellem Jet A-1 / Jet A beigemischt werden dürfen. Entspricht eine Mischung aus konventionellem und alternativem Treibstoff der ASTM-Norm D7566, erfüllt dieser semi-synthetische Treibstoff damit auch die Anforderungen der ASTM-Norm D1655. Da es, abgesehen vom kohlebasierendem *Fully Synthetic Jet Fuel*, welches in Südafrika von *Sasol* produziert wird [51], derzeit keinen alternativen Treibstoff gibt, der in Reinform als Flugtreibstoff eingesetzt werden darf, werden die bisher zertifizierten alternativen Treibstoffe auch als *Drop-in-Fuels* bezeichnet, da diese dem konventionellem Treibstoff nur zugemischt werden dürfen. Die Menge, welche maximal dem Jet A-1 (bzw. Jet A) hinzugefügt werden darf, ist ebenfalls in der ASTM-Norm D7566 festgeschrieben [50].

In Abb. 7 ist ein Überblick gegeben, welche alternativen Treibstoffe auf welcher Rohstoffbasis bislang entwickelt wurden [5, 37, 42, 45, 52]. Daraus wird ersichtlich, dass die alternativen Treibstoffe in

Abhängigkeit des Ausgangsmaterials oder des Zwischenproduktes in fünf verschiedene Klassen eingeteilt werden können:

- Synthesegas als Zwischenprodukt
 - FT-SPK (Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene)
 - FT-SKA (Fischer-Tropsch Synthetic Kerosene with Aromatics)
- Alkohol als Zwischenprodukt
 - AtJ-SPK (Alcohol-to-Jet Synthetic Paraffinic Kerosene)
 - AtJ-SKA (Alcohol-to-Jet Synthetic Kerosene with Aromatics)
- Herstellung aus Zucker oder Stärke
 - Farnesan, Synonyme: DSHC (Direct Sugar to Hydrocarbons) und SIP (Synthesized Iso-Paraffins)
 - HDO-SK (Hydrodeoxygenated Synthetic Kerosene)
 - HDO-SKA (Hydrodeoxygenated Synthetic Kerosene with Aromatics)
- Herstellung aus Lignocellulose
 - HDO-SK
 - HDO-SKA
 - HDCJ (Hydroprocessed Depolymerized Cellulosic Jet)
- Herstellung aus Ölen oder Fetten
 - HEFA (Hydrotreated Esters and Fatty Acids), Synonyme: HVO (Hydrotreated Vegetable Oils) und HRJ (Hydroprocessed Renewable Jet)
 - ReadiJet, Synonym: CH-Kerosin (CH = Catalytic Hydrothermolysis)

Die davon als *Drop-in-Fuels* zugelassenen Treibstoffe sind in Abb. 7 blau gekennzeichnet. Der Anteil, in welchem ein synthetischer Treibstoff dem konventionellen zugemischt werden darf, hängt von dessen Zusammensetzung, da die ASTM-Norm D7566 einen Mindestanteil an Aromaten in der fertigen Treibstoffmischung vorschreibt, und den physikalischen Eigenschaften ab [50]. Ein wichtiger Unterschied zwischen der ASTM-Norm D7566 [50] und der ASTM-Norm D1655 [29], der auch Einfluss auf die Entwicklung von alternativen Treibstoffen hat, ist die Festlegung, dass die Mischung aus konventionellen und alternativen Treibstoff mindestens 8 Vol-% Aromaten aufweisen muss. Für konventionelle Treibstoffe gibt es diese untere Grenze nicht, da Aromaten natürlicherweise in entsprechender Menge im Rohöl enthalten sind. Die meisten Syntheseverfahren für alternative Treibstoffe ergeben hingegen technisch bedingt überwiegend isoparaffinische Produkte. Zwar gelten Aromaten auch als Vorläufer für die Rußbildung und sind daher im alternativen Treibstoff nicht unbedingt erwünscht, jedoch sind die Aromaten wichtig für das Quellverhalten von Dichtungen entlang der Treibstoffzufuhr

im Flugzeugtriebwerk. Der Mindestanteil an Aromaten dient daher dem Schutz vor Leckagen und der Sicherheit im Flugbetrieb [5, 37, 45].

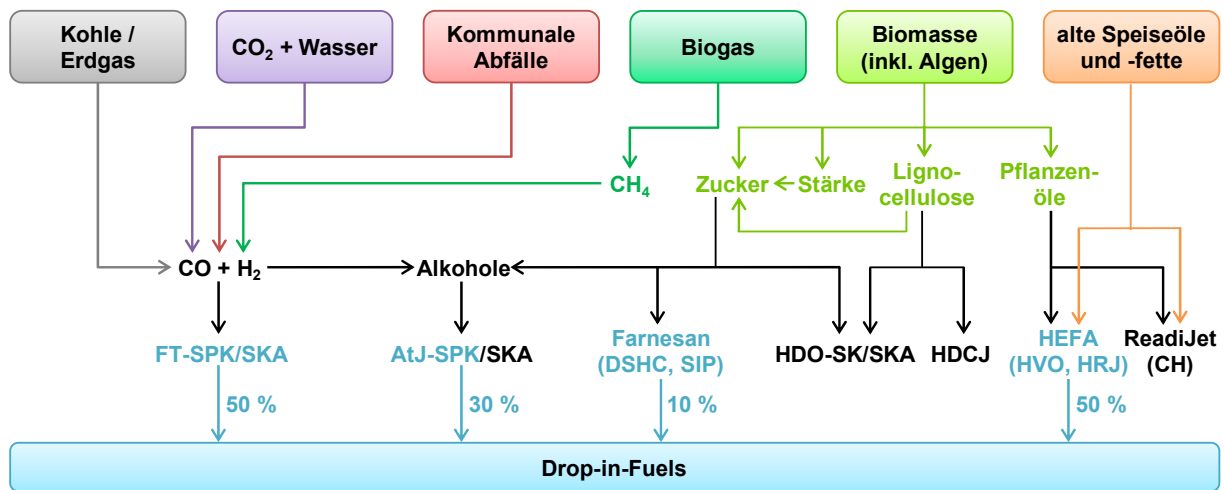


Abb. 7: Überblick zu bislang (Stand: Oktober 2017) entwickelten alternativen Treibstoffen, ihren Rohstoffen und wichtigen Zwischenprodukten [5, 37, 42, 45, 52] sowie für bereits nach ASTM D7566 zertifizierte Treibstoffe (blau dargestellt) der Anteil (Volumenprozent), mit welchem sie konventionellen, rohölbasierten Treibstoffen zugemischt werden dürfen [50]

Die in dieser Arbeit betrachteten alternativen Treibstoffe Farnesan, AtJ-SPK, AtJ-SKA und ReadiJet sind Biotreibstoffe und gehören zu den alternativen Treibstoffen, die im Rahmen der HBBA-Studie bereits näher untersucht wurden. Als Bestandteil der Studie wurden die physikalischen Eigenschaften verschiedener Mischungen aus einem alternativen Treibstoff und Jet A-1 bestimmt, wobei jeweils die Anteile der alternativen Treibstoffe variiert wurden. So konnte festgestellt werden, bis zu welcher Menge ein alternativer Treibstoff dem konventionellem Jet A-1 hinzugefügt werden kann ohne dessen Eigenschaften signifikant zu verändern [37]. Farnesan, AtJ-SPK und ReadiJet entstammen den Chargen, die das *WIWeB* von den Herstellern geliefert bekommen hat. Das AtJ-SKA der Firma *Swedish Biofuels* wurde für die Messungen vom *FMV Swedish Defence Material Administration* zur Verfügung gestellt. Einige ausgewählte Eigenschaften sowie Hersteller der genannten Treibstoffe sind in Tab. 4 im Vergleich zur ASTM-Norm D7566 zusammengestellt.

Wie in Abb. 7 dargestellt, sind Farnesan und AtJ-SPK mit einem Anteil von 10 Vol-% bzw. 30 Vol-%* bereits als Beimischung zum Jet A-1 zugelassen. Dass im Vergleich zu den FT- und HEFA-Treibstoffen der zulässige Anteil des Biotreibstoffes geringer ist, ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei Farnesan und AtJ-SPK um einen 1- bzw. 2-Komponententreibstoff mit rein isoparaffinischen Strukturen handelt. In Abb. 8 ist die Strukturformel des Farnesan-Moleküls gezeigt, ein $C_{15}H_{32}$ -Isomer mit dem systematischen Namen 2,6,10-Trimethyldodecan. Das AtJ-SPK setzt sich überwiegend aus Isododecan

* Die Angabe bezieht sich auf den Zeitpunkt der Einreichung der Dissertation im April 2018. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung der Arbeit (April 2019) darf das AtJ-SPK zu 50 Vol-% dem Jet A-1 zugemischt werden.

(2,2,4,6,6,-Pentamethylheptan; $C_{12}H_{26}$) und Isocetan (2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan; $C_{16}H_{34}$) zusammen, deren Strukturformeln in Abb. 9 zu sehen sind. Anhand des Gaschromatogramms in Abb. 9 ist zu erkennen, dass das Verhältnis der C_{12} - zur C_{16} -Komponente bei etwa 5:1 liegt.

Das FT-SPK sowie das HEFA-Kerosin bestehen hingegen aus zahlreichen unterschiedlichen Isoparaffinen, das FT-SKA beinhaltet zusätzlich noch Aromaten [37], daher können von diesen bis zu 50 Vol-% dem Jet A-1 oder Jet A zugemischt werden. Auch bei AtJ-SKA und ReadiJet handelt es sich um aromatenhaltige Vielstoffgemische [37, 52], allerdings sind beide noch nicht für die Beimischung zum konventionellem Treibstoff Jet A-1 / Jet A zugelassen.

Tab. 4: Hersteller und ausgewählte Eigenschaften der untersuchten alternativen Treibstoffe Farnesan, AtJ-SPK, AtJ-SKA und ReadiJet im Vergleich zur Spezifikation für Treibstoffmischungen aus konventionellem und synthetischem Treibstoff nach ASTM D7566 [50]; die Daten für Farnesan und AtJ-SPK entstammen dem Anhang der HBBA-Studie [37], die Daten für AtJ-SKA und ReadiJet wurden den jeweils mitgelieferten Analysenzertifikaten entnommen

	Spezifikation ASTM D7566 [50]	Farnesan	AtJ-SPK	AtJ-SKA	ReadiJet
Hersteller		<i>Amyris Inc.</i>	<i>Gevo Inc.</i>	<i>Swedish Biofuel AB</i>	<i>ARA (Applied Research Associates)</i>
Anteil an Aromaten in Vol-%	8-25	-	-	9,5 Mas-%	20,9
Siedeanfang (Initial boiling point / IBP) in °C	Report	247,0	174,6	157,8	179,3
Siedeende (Final boiling point / FBP) in °C	≤ 300	-	249,8	265,3	248,3
Destillationsrückstand in Vol-%	≤ 1,5	-	1,2	1,5	0,4
Flammpunkt in °C	≥ 38	107,5	47,5	46,5	66,0
Dichte bei 15 °C in kg/m^3	775-840	773,1	757,1	785,4	823,5
Gefrierpunkt in °C	≤ -47	< -80,0	< -80,0	< -73,0	-52,0
Viskosität bei -20 °C in mm^2/s	≤ 8	14,13	4,795	3,4	4,754
Viskosität bei -40 °C in mm^2/s	≤ 12	-	-	-	9,2
Verbrennungsenthalpie in MJ/kg	≥ 42,8	-	-	43,584	43,042
Rußpunkt in mm	≥ 25	-	27,0	31,0	20,2

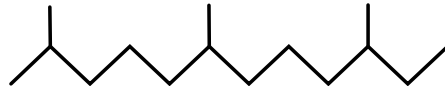


Abb. 8: Strukturformel des Farnesan-Moleküls (2,6,10-Trimethylundecan)

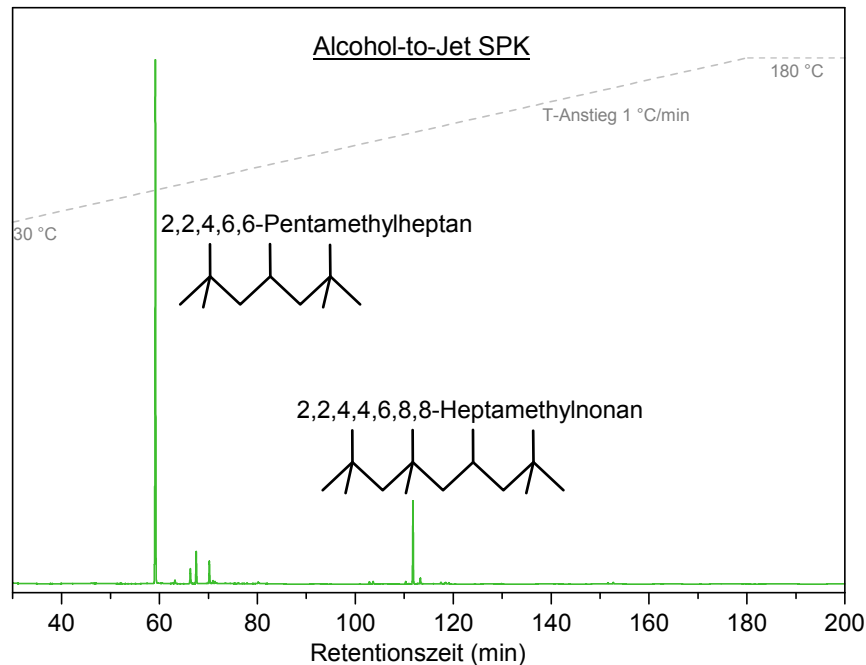


Abb. 9: Gaschromatogramm von Alcohol-to-Jet Synthetic Paraffinic Kerosene (AtJ-SPK) (gestrichelte Linie: Darstellung des verwendeten Temperaturprogrammes; Detektor: Flammen-Ionisations-Detektor; Säule: Dimethylsiloxan mit 5 % Diphenylsiloxan)

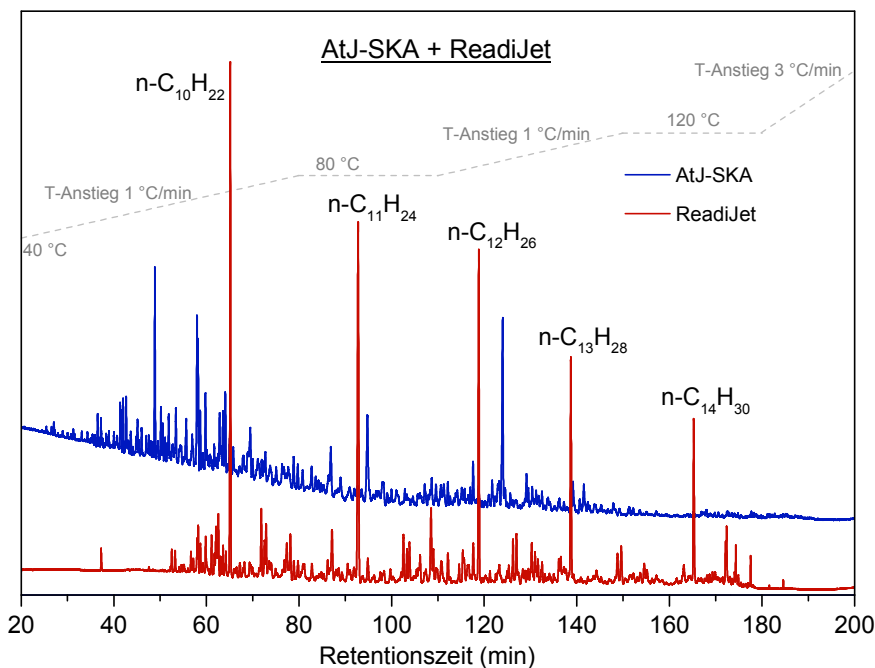


Abb. 10: Gaschromatogramm von Alcohol-to-Jet Synthetic Kerosene with Aromatics (AtJ-SKA) und ReadJet (CH-Kerosin) (gestrichelte Linie: Darstellung des verwendeten Temperaturprogrammes; Detektor: Massenspektrometer; Säule: Dimethylsiloxan mit 5 % Diphenylsiloxan)

Die Gaschromatogramme für AtJ-SKA und Readijet in Abb. 10 zeigen, dass beide Mehrkomponententreibstoffe sind. Allerdings erscheinen nur beim Readijet n-Alkan-Peaks, welche auch für konventionelles Jet A-1 charakteristisch sind (siehe Abb. 6 im Abschnitt 3.1). Demnach weist die Zusammensetzung des Readijets einen signifikanten Anteil an n-Alkanen auf. Da im Chromatogramm des AtJ-SKA diese Peaks nicht aufzufinden sind, lässt sich festhalten, dass das AtJ-SKA, von den Aromaten abgesehen, hauptsächlich aus iso-Alkanen und Cycloalkanen zusammengesetzt ist. Aus den Chromatogrammen kann auch abgeleitet werden, dass das AtJ-SKA bei einer niedrigeren Temperatur als das Readijet zu sieden beginnt, da es bei kleineren Retentionszeiten bereits deutlich mehr Peaks aufweist.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der alternativen Treibstoffe ist durch die verschiedenen Herstellungsverfahren bedingt, welche z. B. in [37, 45, 52] näher beschrieben sind und hier nur kurz zusammengefasst werden sollen:

Die Herstellung von Farnesan und den AtJ-Treibstoffen beginnt jeweils mit einem fermentativen Prozess, wobei nicht nur Zucker sondern auch Stärke und Lignocellulose als Ausgangsstoffe eingesetzt werden können, da diese aus Zuckermolekülen aufgebaut sind. Für die Farnesanproduktion wird bei der Fermentation durch genetisch veränderte Hefen zunächst Farnesen erhalten [53], welches im Gegensatz zum Farnesan noch Doppelbindungen enthält, die durch Hydrierung entfernt werden. Bei der AtJ-Herstellung bilden Alkohole das gewünschte Zwischenprodukt, wobei diese unterschiedlich zusammengesetzt sein können. Während die Firma *Gevo* für die AtJ-SPK-Produktion nur mit iso-Butanol als Zwischenprodukt arbeitet, verwendet der Hersteller *Swedish Biofuel* bei der Herstellung des AtJ-SKA ein Gemisch aus unterschiedlichen C₂- bis C₅-Alkoholen. Um aus den Alkoholen Treibstoff zu erzeugen, werden die Alkoholmoleküle zuerst dehydriert und in einer Oligomerisationsreaktion zu größeren Molekülen, deren Größenverteilung im für Treibstoffe passenden Bereich liegt, zusammengefügt. Anschließend muss das Produkt noch hydriert werden, um Doppelbindungen zu entfernen. Bei der Produktion des AtJ-SKA wird ein Teil der erhaltenen Paraffine noch einer Aromatisierung unterzogen.

Die Herstellung des Readijets durch die Firma *ARA* erfolgt auf der Basis von Pflanzenölen, dessen Hauptbestandteil Triglyceride sind. Diese werden in einem katalytischen Verfahren mit Wasserstoff behandelt, wobei mit der Eliminierung von Doppelbindungen, dem Abtrennen sauerstoffhaltiger Bestandteile, der Aufspaltung und Umlagerung längerer Kohlenstoffketten sowie dem Erzeugen von Aromaten mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen.

Von den hier vorgestellten alternativen Treibstoffen sind vor allem für Farnesan und AtJ-SPK bereits unterschiedliche Verbrennungseigenschaften untersucht worden, wenn auch die Gesamtheit der vorhandenen Literatur noch recht übersichtlich ist, wie in Tab. 5 zu sehen. Aus Tab. 5 geht auch hervor, dass bereits sowohl für Farnesan als auch für AtJ-SPK mit unterschiedlichen Messmethoden

die Zündverzugszeiten bestimmt wurden [54-58]. Daneben sind für AtJ-SPK auch schon Untersuchungen zur laminaren Flammengeschwindigkeit bekannt [59]. Für AtJ-SKA sind ebenfalls Zündverzugszeiten gemessen worden [55], lediglich für Readijet sind bislang keine Untersuchungen zu den Verbrennungseigenschaften veröffentlicht. Da Farnesan auch Beachtung als alternativer Dieselmotorkraftstoff findet, gibt es hierzu noch weitere Untersuchungen zu z. B. verschiedenen Zünd- und Performance-Eigenschaften [60-62]. Ferner wurden für die Verbrennung von Farnesan bereits auch Speziesprofile bestimmt [63].

Tab. 5: Übersicht zu bisherigen Messungen der laminaren Flammengeschwindigkeit und Zündverzugszeit von den hier betrachteten alternativen Treibstoffen (RCM – Rapid Compression Machine, φ – Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis); * die Angabe der Temperatur fehlt in [59]

	Untersuchte Eigenschaft	Methode	Bedingungen			Literatur
			T	p	φ	
Farnesan	Zündverzugszeit	Stoßrohr	650-1250 K	20 atm	1,00	[54]
		RCM	625-725 K	20 bar	0,25	[56], [57]
					0,50	
					1,00	
Stoßrohr	980-1800 K	16 atm	0,50	[58]		
AtJ-SPK	Laminare Flammengeschwindigkeit	Sphärische Flamme	*	1 atm	0,85-1,15	[59]
	Zündverzugszeit	Stoßrohr	1000-1400 K	3 atm 6 atm	1,00	[55]
		RCM	625-725 K	20 bar	0,25	[56], [57]
					0,50	
					1,00	
Stoßrohr	980-1800 K	16 atm	0,50	[58]		
AtJ-SKA	Zündverzugszeit	Stoßrohr	1000-1400 K	3 atm 6 atm	1,00	[55]

Die Übersicht in Tab. 5 zeigt, dass es v. a. bei der Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit von alternativen Treibstoffen noch eine große Lücke gibt. Für das Readijet sind sogar bislang noch gar keine Untersuchungen zu den Treibstoffeigenschaften veröffentlicht. Durch die Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit und der Zündverzugszeit unter jeweils gleichen Bedingungen wird nicht nur die vorhandene Datenbasis zu den Verbrennungseigenschaften der alternativen Treibstoffe ausgebaut, sondern auch eine Vergleichsmöglichkeit zwischen den Treibstoffen geschaffen. So können bspw. Unterschiede in den Verbrennungseigenschaften in Zusammenhang mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der alternativen Treibstoffe gebracht werden.

3.3 Treibstoffkomponenten

Es ist bekannt, dass die Größe und Struktur von Molekülen einen Einfluss auf unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften hat. Die experimentelle Untersuchung der laminaren Flammgeschwindigkeit sowie der Zündverzugszeit von reinen Treibstoffkomponenten ist daher ein geeignetes Hilfsmittel, um den Zusammenhang zwischen den Verbrennungseigenschaften und der Molekülstruktur näher beschreiben bzw. charakterisieren zu können. Die Informationen über die Strukturabhängigkeit von sowohl Verbrennungseigenschaften als auch physikalischen Eigenschaften kann dann z. B. für die Entwicklung alternativer Treibstoffe verwendet werden [11]. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Eigenschaften eines synthetischen Treibstoffes speziell anzupassen, da dieser dann nur noch aus bekannten und vollständig charakterisierten Komponenten besteht.

Experimentell bestimmte Verbrennungseigenschaften von reinen Treibstoffkomponenten dienen zudem als Validierungsdaten für die Entwicklung von Reaktionsmechanismen der einzelnen Komponenten. Darauf aufbauend können Modelltreibstoffe, sogenannte Surrogate, aus einzelnen reinen Treibstoffkomponenten entwickelt werden, die für die Beschreibung bzw. die Modellierung der Verbrennungseigenschaften eines realen Treibstoffes verwendet werden. Die direkte Berechnung der Eigenschaften von Jet A-1 ist nicht möglich, da für eine zuverlässige Modellierung der Verbrennungseigenschaften eines Treibstoffes für jede seiner einzelnen Komponenten die Reaktionsmechanismen sowie die dazugehörige Thermodynamik bekannt sein müssten. Wie bereits im Abschnitt 3.1 (S. 29) beschrieben, handelt es sich bei dem rohölbasiertem Jet A-1 allerdings um ein Gemisch aus zahlreichen Komponenten, die im Einzelnen nicht genau bekannt sind und auch nicht näher charakterisiert werden können. Daher wird ersatzweise mit Surrogaten gearbeitet, die es ermöglichen Reaktionsmechanismen zu entwickeln, die stellvertretend für einen komplexen Treibstoff, welcher auch ein alternativer Treibstoff sein kann, verwendet werden. So ist es bspw. möglich, mittels einer CFD-Simulation den Verbrennungsprozess für einen realen Treibstoff in einer Brennkammer zu modellieren und danach Auslegungskriterien festzulegen.

Charakteristisch für ein Surrogat ist dabei, dass es aus einer übersichtlichen Anzahl an Komponenten besteht, deren Zusammensetzung danach festgelegt wird, welchen Eigenschaften das Surrogat im Vergleich zum realen Treibstoff entsprechen soll [31, 64-68]. Dabei ist für jede Molekülklasse, die in einem Treibstoff vorkommt (siehe Abschnitt 3.1), für gewöhnlich mindestens ein Vertreter im Surrogat vorhanden [65]. Nur wenn das Surrogat für die Modellierung eines alternativen Treibstoffes verwendet wird, kann evtl. auf einen Aromaten verzichtet werden, da synthetische Treibstoffe oftmals auch keine Aromaten enthalten (siehe Abschnitt 3.2).

Das Schema in Abb. 11 fasst die Erarbeitung und Verwendung eines Surrogates und seines Reaktionsmechanismus zusammen: Zunächst muss der Reaktionsmechanismus für jede einzelne Komponente vorhanden sein bzw. entwickelt werden, welcher anhand von experimentellen Daten validiert wird. Dafür ist die Verwendung der globalen Verbrennungseigenschaften laminare Flammgeschwindigkeit und Zündverzugszeit oftmals ausreichend, für die exakte Wiedergabe von Zwischenprodukten sind allerdings Speziesprofile notwendig. Die einzelnen Mechanismen der Komponenten werden dann zu einem Mechanismus für das Surrogat zusammengefügt. Soll der Reaktionsmechanismus des Surrogates in eine numerische Simulation eingebunden werden, muss das Surrogat durch eine geeignete Komponentenauswahl außerdem hinsichtlich seiner thermo-physikalischen Eigenschaften an den realen Treibstoff angepasst werden. Dazu können die aus einer Zustandsgleichung resultierenden Destillationskurven und Phasendiagramme (T-p-Verlauf) für verschiedene Surrogate mit unterschiedlichen Komponenten und Zusammensetzungen berechnet und mit dem Verhalten eines realen Treibstoffes verglichen werden [68]. Um den Mechanismus dann effizient in eine CFD-Simulation zu integrieren, ist es außerdem erforderlich, diesen (unter Berücksichtigung auf die zu modellierenden Zielgrößen) auf wesentliche Spezies und Reaktionen zu reduzieren.

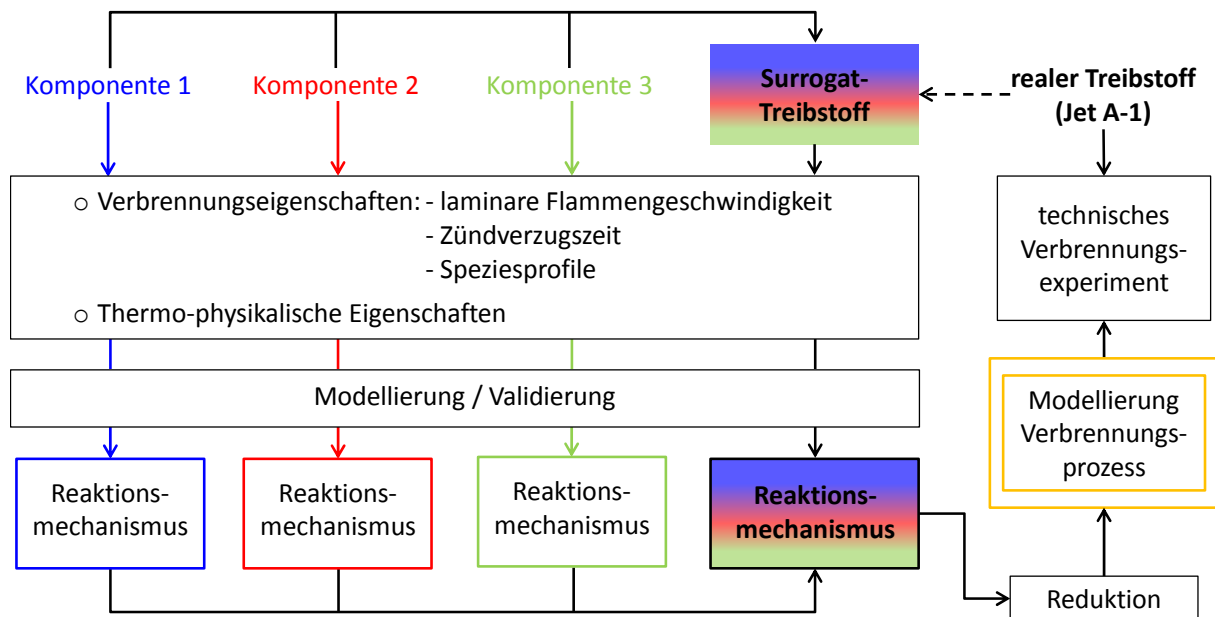

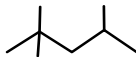
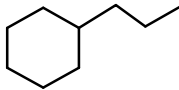
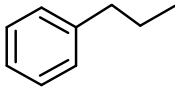


Abb. 11: Prinzip der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus für ein Surrogat aus einzelnen Treibstoffkomponenten und dessen Verwendung zur Modellierung von Verbrennungsprozessen

Für diese Arbeit wurden n-Dodecan, Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan), n-Propylcyclohexan sowie n-Propylbenzol als Vertreter der Hauptmolekülklassen der n- und iso-Alkane, der Cycloalkane sowie der Aromaten ausgewählt. Ihre Struktur und wichtige physikalische Eigenschaften sind in Tab. 6 mit der Spezifikation für Jet A-1 [29] zusammengefasst. Bei dem Vergleich der physikalischen Eigenschaf-

ten wird auch deutlich, warum alternative Treibstoffe aus mehreren, unterschiedlichen Komponenten bestehen müssen: Während Siede- und Flammpunkt von der Molekülgröße abhängen, sind der Gefrierpunkt und die Dichte von der Molekülstruktur beeinflusst. Daher erfüllt ein alternativer Treibstoff, der nur aus n- und iso-Alkanen besteht, hinsichtlich der Dichte nicht die erforderliche Spezifikation für Jet A-1. Erst durch den Zusatz von Cycloalkanen und vor allem Aromaten, oder die Verwendung als *Drop-in-Fuel*, also die limitierte Zumischung zu einem Jet A-1, würde die erforderliche Dichte erreicht werden. Allerdings sind Aromaten Vorläufer für die Rußbildung und sollten daher in den alternativen Treibstoffen möglichst wenig bis überhaupt nicht vorhanden sein (siehe Abschnitt 3.2).

Tab. 6: Wichtige physikalische Eigenschaften der untersuchten Treibstoffkomponenten n-Dodecan, Isooctan, n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol im Vergleich zur Spezifikation für Jet A-1 (ASTM D1655 [29]); die Daten der Reinstoffe sind der Stoffdatenbank GESTIS [69] entnommen

	Jet A-1	n-Dodecan	Isooctan	n-Propyl- cyclohexan	n-Propyl- benzol
		$C_{12}H_{26}$	C_8H_{18}	C_9H_{18}	C_9H_{12}
Molekülstruktur					
Siedepunkt in °C	≤ 300 (FBP)	216	99	155	159
Flammpunkt in °C	≥ 38	80	-9	35	39
Gefrierpunkt in °C	≤ -47	-10	-107	-95	-100
Dichte in kg/m ³	775-840 (T = 15 °C)	750 (T = 20 °C)	690 (T = 20 °C)	793 (T = 25 °C)	860 (T = 20 °C)

Die hier betrachteten Treibstoffkomponenten sind auch in der Literatur schon mehrfach als Surrogat-Komponenten für konventionelle wie auch alternative Treibstoffe herangezogen worden. Daher sind auch ihre Verbrennungseigenschaften, insbesondere die laminare Flammgeschwindigkeit und die Zündverzugszeit, zum Teil bereits schon mehrfach untersucht und beschrieben worden. Während für n-Dodecan, n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol die Menge an Literaturdaten noch übersichtlich ist, gibt es zu Isooctan zahlreiche Untersuchungen, was dadurch begründet ist, dass Isooctan vor allem als Referenzsubstanz für die Oktanzahlbestimmung von Benzin von Bedeutung ist und entsprechend eine Standardkomponente in Benzinsurrogaten bildet. Die Verwendung von Isooctan als Isoalkankomponente in Treibstoffsurrogaten liegt darin begründet, dass Isooctan eine, auch in größeren Mengen, günstig zu beschaffende Reinkomponente ist, während höhere Isoalkane nicht in den Quantitäten vorliegen, die für technisch relevante Experimente nötig sind. In den Tabellen 7 und 8 ist eine Übersicht zu bisher publizierten Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (Tab. 7) und der Zündverzugszeit (Tab. 8) zusammengestellt. Aufgrund der Vielzahl der

Daten für Isooctan sind in den Tabellen 7 und 8 nur experimentell gewonnene Daten, welche innerhalb der letzten 10 Jahre veröffentlicht wurden, angegeben. Diese spiegeln auch die Mehrheit der in der Literatur zugänglichen Daten wieder, ältere experimentelle Daten für die Flammgeschwindigkeiten und die Zündverzugszeiten des Isooctans sind in [70-80] bzw. [81-95] gegeben.

Mit den vorhandenen Daten ist für die Validierung von Reaktionsmechanismen und Entwicklung von Surrogaten eine gute Basis vorhanden, auf die sich jederzeit zurückgreifen lässt. Für den direkten Vergleich der Reinsubstanzen untereinander ist es jedoch erforderlich, dass alle Modellkomponenten mit der gleichen Methode und unter gleichen Bedingungen untersucht werden. Zudem wird aus Tab. 7 ersichtlich, dass Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit für die betrachteten Komponenten bei Temperaturen über 400 K unter höherem Druck bisher kaum vorliegen. Hier gibt es noch Potential, vor allem die Druckabhängigkeit näher zu untersuchen und so auch die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten in den Reaktionsmechanismen zu verbessern.

In die Untersuchungen mit eingeflossen ist ebenfalls die Betrachtung eines Surrogates, welches sich aus 11,8 mol-% n-Dodecan + 29,4 mol-% Isooctan + 58,8 mol-% n-Propylcyclohexan zusammensetzt. Das Weglassen des n-Propylbenzols rührt daher, dass dieses aromatenfreie Surrogat als Referenzmischung für Untersuchungen zur Rußneigung in Abhängigkeit unterschiedlicher Aromaten bzw. Aromatenklassen dienen soll. Bei der Wahl der Zusammensetzung und dem Verhältnis von n-Dodecan zu Isooctan bzw. zu n-Propylcyclohexan dienten die Anteile der n-, iso- und Cycloalkane der betrachteten alternativen Treibstoffe AtJ-SKA und ReadJet (siehe Abschnitt 3.2) als Anhaltspunkt. Daher bildet mit einem Stoffmengenanteil von fast 60 mol-% das n-Propylcyclohexan die Hauptkomponente des Surrogates.

Tab. 7: Übersicht zu bisherigen, in der Literatur verfügbaren, Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit der hier betrachteten Treibstoffkomponenten (φ – Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis)

	Methode	Bedingungen			Literatur
		T	p	φ	
n-Dodecan	Gegenstromflamme	400 K 470 K	1 atm	0,7-1,4	[96], [97]
	Gegenstromflamme	403 K	1 atm	0,7-1,5	[98], [99]
	Gegenstromflamme	400 K	1 atm 2 atm 3 atm	0,7-1,4 0,7-1,3	[100]
Isooctan	Gegenstromflamme	298 K 360 K 400 K 470 K	1 atm	0,8-1,4 0,7-1,4	[97], [101]
	Sphärische Flamme	373 K	10 bar 15 bar 20 bar 25 bar	0,7-1,2	[102]
	Sphärische Flamme	300 K	0,1 MPa	0,8-1,3	[103]
	Sphärische Flamme	400 K	0,1 MPa	0,8-1,4	[104]
	Sphärische Flamme	393 K	1 bar	0,8-1,4	[105]
	Gegenstromflamme	298 K 353 K	1 atm	0,8-1,4	[106]
	Sphärische Flamme	353 K	1 atm 2 atm 5 atm 10 atm	0,8-1,7 0,8-1,3 0,8-1,1 0,7-1,0	[106]
	Heat Flux	298 K 338 K	1 atm	0,6-1,2 0,6-1,3	[107]
	Sphärische Flamme	300 K 400 K	1 atm	0,8-1,4	[108]
	Sphärische Flamme	323 K 373 K 423 K 473 K	1 bar 2 bar 3 bar 5 bar 10 bar	0,6-1,6	[109]
	Sphärische Flamme	393 K	1 atm	0,9-1,5	[110]
	Sphärische Flamme	373 K	0,1 MPa	0,8-1,4	[111], [112]

Fortsetzung auf nächster Seite

Fortsetzung Tab. 7

	Methode	Bedingungen			Literatur
		T	p	φ	
Isooctan	Sphärische Flamme	423 K	0,1 MPa	0,7-1,4	[113]
			0,3 MPa 0,5 MPa 1,0 MPa		
	Gegenstromflamme	400 K	1 atm	0,7-1,4	[100]
			2 atm	0,7-1,3	
			3 atm		
			353 K		
			400 K	1 atm	
	Heat Flux	298 K 358 K	1 atm	0,6-1,2	[114]
				0,6-1,3	
	Heat Flux	385 K 413 K	1 atm	0,85; 1,0;	[115]
				1,25	
	Heat Flux	298 K 358 K 398 K	1 atm	0,6-1,6	[116]
Heat Flux	348 K 373 K 423 K	1 atm	0,7-1,6	[117]	
Heat Flux	423 K	1 atm	0,7-1,5	[118]	
Flache Flamme	298 K 358 K 398 K	1 atm	0,8-1,3	[119]	
			0,8-1,4		
n-Propylcyclohexan	Sphärische Flamme	403 K	1 bar	0,7-1,7	[120]
	Gegenstromflamme	353 K	1 atm	0,7-1,5	[121]
n-Propylbenzol	Sphärische Flamme	450 K	304 kPa	0,8-1,3	[122]
	Gegenstromflamme	353 K	1 atm	0,7-1,5	[123]
	Gegenstromflamme	400 K	1 atm	0,7-1,4	[20], [100]
			2 atm	0,7-1,3	
			3 atm		
	Heat Flux	470 K	1 atm	0,7-1,4	[21]
358 K 398 K			1 atm	0,6-1,2 0,6-1,4	

Tab. 8: Übersicht zu bisherigen, in der Literatur verfügbaren, Messungen der Zündverzugszeit der hier betrachteten Treibstoffkomponenten (RCM – Rapid Compression Machine, RCF – Rapid Compression Facility, φ – Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis)

	Methode	Bedingungen			Literatur
		T	p	φ	
n-Dodecan	Stoßrohr	1050-1330 K	6,7 atm	0,5	[124]
	Stoßrohr		14 atm	0,5	[125]
		786-1396 K	40 atm		
			14 atm	1,0	
			40 atm		
	Stoßrohr	727-1422 K	20 atm	0,5 1,0	[126], [127]
Isooctan	Stoßrohr			0,1 0,5	
		838-1381 K	4-8 atm	1,0 1,5 2,0	[128]
	RCF	975 K 1000 K	4,8 atm 5,2 atm	1,2 0,4	[129]
	RCM	730-880 K	324,7 Torr 331,0 Torr 379,7 Torr	1,0	[130]
	Stoßrohr	1200-1600 K	2,5 atm	1,0	[131]
	RCF	903-1020 K	8,7-16,6 atm	0,2-1,98	[132]
	Stoßrohr	1380-1800 K	1 MPa	1,0	[133]
	RCM	735-880 K 910-1050 K	36 bar 45 bar	0,75	[134]
	Stoßrohr	868-1300 K	7-58 atm	0,25 0,50 1,00	[135]
	Stoßrohr	700-1200 K	40 bar	0,5 1,0	[136]
Stoßrohr		1100-1428 K	2 atm 10 atm	1,0	[137]
	RCM	600-850 K	20 bar	1,0	[138]
	Stoßrohr		1,5 atm	0,5	
		1313-1554 K	1,5 atm 3,0 atm	1,0 1,0	[139]
	RCM	735-850 K	27,6 bar	0,3-0,6	[140]

Fortsetzung auf nächster Seite

Fortsetzung Tab. 8

	Methode	Bedingungen			Literatur
		T	p	φ	
Isooctan	Stoßrohr	1000-1400 K	5 atm	1,0	[141]
			8 atm	1,0	
			12 atm	1,0	
				2,0	
	RCM	613-979 K	20 bar	0,4 1,0	[142]
	RCM, RCF	740-1125 K	3-30 atm	0,25 1,00	[143]
	Stoßrohr	700-1200 K	40 atm	1,0	[144]
n-Propylcyclohexan	Stoßrohr	1250-1800 K	10-20 bar	0,2-1,5	[120]
	RCM	620-930 K	0,45-1,24 MPa	0,3	[145]
				0,4 0,5	
	Stoßrohr	1300-1750 K	10 bar	1,0	[146]
Stoßrohr	1110-1650 K	1,1 atm	0,5 1,0 2,0	[147]	
n-Propylbenzol	Stoßrohr	1000-1600 K	1 atm	0,29	[148], [149]
			10 atm 30 atm	0,48 0,96 1,29	
	RCM	650-1000 K	10 atm 30 atm 50 atm	0,29 0,48 0,96 1,29	[149]

4 EXPERIMENTE

4.1 Einführung

In diesem Kapitel sind die experimentellen Arbeiten zu den Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeit und der Zündverzugszeit beschrieben, welche alle am DLR in Stuttgart durchgeführt wurden. Wie im Kapitel 3 (ab S. 29) bereits erwähnt, stammen die untersuchten alternativen Treibstoffe Farnesan, AtJ-SPK, AtJ-SKA und ReadJet sowie einer der Jet A-1-Treibstoffe (123-Jet) [37] aus den Vorräten von Kooperationspartnern. Das zweite verwendete Jet A-1 (Ref.8199) wurde bereits bei früheren Untersuchungen am DLR als Referenzkerosin herangezogen [38-40]. Die als Treibstoffkomponenten verwendeten Reinstoffe wurden über Chemikalienhändler oder direkt beim Hersteller bezogen; ihre Reinheiten und Hersteller sind in Tab. 9 aufgelistet. Aus den vorhandenen reinen Komponenten wurde das aromatenfreie Surrogat, bestehend aus 11,8 mol-% n-Dodecan + 29,4 mol-% Isooctan + 58,8 mol-% n-Propylcyclohexan, hergestellt.

Tab. 9: Reinheiten und Hersteller der als Treibstoffkomponenten verwendeten Reinstoffe

Substanz	Reinheit	Hersteller
n-Dodecan	≥ 99,0 %	Merck
Isooctan	≥ 99,8 %	Merck
n-Propylcyclohexan	> 98,0 %	TCI
n-Propylbenzol	≥ 98,0 %	Merck

Der erste Abschnitt des Kapitels beschäftigt sich mit der Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeiten, der zweite mit den Zündverzugszeiten. In jedem Teil werden zunächst Grundlagen und Methoden beschrieben, gefolgt von einer Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Durchführung. Abschließend werden die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt, wobei jeweils sowohl die alternativen Treibstoffe und die Treibstoffkomponenten, als auch die beiden Jet A-1-Treibstoffe sowie das aromatenfreie Surrogat miteinander verglichen werden. In die Betrachtung der Ergebnisse wird auch ein Vergleich zu Untersuchungen aus der Literatur gegeben. Dabei ist es allerdings lediglich für die Messung der laminaren Flammgeschwindigkeit von n-Dodecan, Isooctan und n-Propylbenzol möglich, einen direkten Vergleich mit Literaturdaten zu zeigen.

4.2 Laminare Flammengeschwindigkeit

4.2.1 Einführung zur Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit

Die laminare Flammengeschwindigkeit einer vorgemischten Flamme eines Brennstoffes entspricht der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flammenfront in Richtung der nachströmenden unverbrannten gasförmigen Brennstoff-Luft (bzw. -Oxidator)-Mischung. Darin spiegelt sich auch die Reaktivität eines Brennstoffes wieder – je größer diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit (d. h. die Flammengeschwindigkeit) ist, desto reaktiver ist der Brennstoff. Neben der Beschaffenheit des Brennstoffes ist die laminare Flammengeschwindigkeit S_u abhängig von der Vorheiztemperatur der Gasmischung, dem Systemdruck p sowie dem Brennstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis φ . Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der laminaren Flammengeschwindigkeit kann dabei näherungsweise durch die Gleichung

$$S_u \sim p^{\left(\frac{n}{2}-1\right)} \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{2RT_{ad}}\right)} \quad (3)$$

mit der Reaktionsordnung n , der Aktivierungsenergie E_a und der universellen Gaskonstante R beschrieben werden [150, 151]. Der Term für die Druckabhängigkeit entstammt Betrachtungen aus der phänomenologischen chemischen Kinetik sowie der Proportionalität der Dichte eines idealen Gases zum Druck [150]. In dem Term für die Temperaturabhängigkeit ist der Arrhenius-Ansatz (siehe Gleichung (2)) für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (mit der adiabatischen Flammentemperatur T_{ad} als Reaktionstemperatur) zu erkennen, womit auch gezeigt ist, dass die laminare Flammengeschwindigkeit als ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit eines Brennstoffes und damit für seine Reaktivität angesehen werden kann.

Da die Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit bei isobaren und adiabatischen Bedingungen stattfindet, ist die adiabatische Flammentemperatur aus der Gleichung

$$\Delta_R H^\ominus = \int_{T^\ominus}^{T_u} C_p^E(T) dT - \int_{T^\ominus}^{T_{ad}} C_p^P(T) dT \quad (4)$$

unter Verwendung der Vorheiztemperatur der unverbrannten Gasmischung T_u zugänglich. Zum Lösen dieser Gleichung werden außerdem die Temperaturfunktionen der molaren Wärmekapazitäten der Edukte (unverbrannte Gasmischung) $C_p^E(T)$ und Produkte $C_p^P(T)$ sowie die molare Standardreak-

tionsenthalpie $\Delta_R H^\ominus$ (bei $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$) benötigt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität kann die Gleichung (4) nur iterativ gelöst werden.

Für die vorgestellten alternativen Treibstoffe und Treibstoffkomponenten sowie den Jet A-1-Treibstoffen wurde die laminare Flammengeschwindigkeit jeweils bei einer Vorheiztemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und Drücken von 1 bar, 3 bar und 6 bar bestimmt. Während der Messung wurde versucht, den ϕ -Wert über einen möglichst großen Bereich zu variieren.

4.2.2 Anwendung der Winkelmethode

Wie bereits in den Tabellen 5 und 7 zu sehen, können zur Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit von vorgemischten Flammen flüssiger Treibstoffe unterschiedliche Methoden angewendet werden, welche sich durch die Art der Flammengenerierung und in der Flammenform unterscheiden. Neben der hier angewendeten Winkelmethode mittels einer Kegelflamme ist das Messprinzip der Gegenstromflamme ein häufig verwendetes Verfahren (siehe z. B. [20, 75, 79, 92, 98, 100, 123, 152]). Dabei wird die vorgemischte Treibstoff-Luft-Mischung auf zwei gegenüberliegende und spiegelverkehrt angeordnete Düsen aufgeteilt, sodass die Ströme bzw. die resultierenden Flammen in der Mitte zwischen beiden Düsen gestaut werden. Statt der oberen Düse kann zur Erzeugung der Staupunktströmung auch eine feste ebene Oberfläche verwendet werden, wodurch sich eine Stagnationsflamme ausbildet.

Weitere verbreitete Untersuchungsmethoden sind die Bombenmethode, bei der eine sphärische Flamme erzeugt wird und welche sich v. a. für die Messung bei hohen Drücken eignet (siehe z. B. [80, 108-110, 113, 122, 153, 154]), sowie die Heat-Flux-Methode, bei welcher mit einer flachen Flamme gearbeitet wird (siehe z. B. [21, 107, 114, 116, 155]).

Die Vorteile der Verwendung einer Kegelflamme bzw. der Winkelmethode liegen in deren Flexibilität sowie der einfachen Handhabung. Ein Nachteil liegt darin, dass die auftretende Flammenstreckung (siehe dazu Abschnitt 4.2.3 ab S. 52) nicht korrigiert werden kann. Bei den Gegenstrom- und Stagnationsflammen sowie den sphärischen Flammen lassen sich durch dieses Phänomen verursachte Fehler durch eine Extrapolation auf ungestreckte Flamme hingegen vermeiden. Da bei der Heat-Flux-Methode mit einer flachen Flamme gearbeitet wird, wofür die laminare Flammengeschwindigkeit definiert ist, benötigen die mit dieser Methode gewonnenen Messergebnisse keinerlei Korrektur. Diese Methode hat allerdings noch den Nachteil, dass zumindest flüssige Treibstoffe bislang nur bei Umgebungsdruck gemessen werden konnten.

Die Winkelmethode basiert auf dem Prinzip einer Bunsenbrennerflamme [156, 157], wobei die laminare Flammengeschwindigkeit anhand einer stationären kegelförmigen Flamme bestimmt wird,

wie sie schematisch in Abb. 12 zu sehen ist. Damit sich eine stabile laminare Flamme ausbildet, muss sich zwischen der Geschwindigkeit der nachströmenden unverbrannten Brennstoff-Luft-Mischung und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flammenfront, was der laminaren Flammengeschwindigkeit entspricht, ein Gleichgewicht ausbilden. Nach Lewis und von Elbe [158] sowie Günther und Janisch [159] entspricht die Gleichung

$$v_s = g \cdot \delta_s = \frac{4 \cdot v_u}{r} \cdot \delta_s = \frac{4 \cdot \dot{V}}{r \cdot A} \cdot \delta_s \quad (5)$$

mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit v_u , dem Volumenstrom \dot{V} , der Querschnittsfläche A und dem Radius r der Düsenöffnung sowie dem Löschabstand δ_s der Stabilitätsbedingung für das Erreichen der Strömungsgeschwindigkeit v_s , bei der die Flamme oberhalb des Brennerrandes stabil brennt (Stabilisierungsbereich). Als Indikator für die Stabilität führten Lewis und von Elbe [158] den Grenzgeschwindigkeitsgradienten g ein. Wird die Strömungsgeschwindigkeit erhöht, nähert sich der Grenzgeschwindigkeitsgradient immer weiter dem kritischen Wert g_B für das Abheben der Flamme an, bis schließlich g größer als g_B wird und es zum Abheben der Flamme kommt (Index B für Blow-off). Wird umgekehrt die Strömungsgeschwindigkeit zu stark reduziert, ändert sich der Wert für g in die Gegenrichtung, bis er den kritischen Wert g_F unterschreitet, worauf es zum Zurückschlagen der Flamme kommt (Index F für Flashback). Im Stabilitätsbereich einer laminaren Flamme muss daher gelten: $g_F < g < g_B$.

Zwar ist Gleichung (5) exakt betrachtet nur gültig, wenn es sich um eine ungestörte Flammenfront handelt und zudem angenommen wird, dass die globale Flammengeschwindigkeit der lokalen entspricht und damit keine Gradienten entlang der Flammenoberfläche aufweist. Jedoch enthält sie bereits alle Parameter, die für die Stabilisierung der Kegelflamme, wie sie im Versuch verwendet wurde, von Bedeutung sind. Da hier der Grenzgeschwindigkeitsgradient aus der mittleren Strömungsgeschwindigkeit der Brennstoff-Luft-Mischung v_u über dem Brennerquerschnitt und dem Radius r der Düsenaustrittsöffnung bestimmt wird, ist das Abheben oder Zurückschlagen der Flamme demnach nicht nur von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst, sondern auch durch die Größe der Düsenöffnung. So neigen Flammen bei einer zur großen Düsenöffnung (und damit einem kleinen Wert für g) eher zum Zurückschlagen während bei einem kleinen Düsendurchmesser der Wert für g größer wird und damit das Abheben der Flamme wahrscheinlicher wird. Da sich die Strömungsgeschwindigkeit v_u aus dem Quotienten des Volumenstroms \dot{V} und der Querschnittsfläche A der Düsenöffnung ergibt, die Düse bei der Durchführung einer Messung nicht geändert wird und die Flammengeschwindigkeit auch vom Brennstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis φ abhängig ist, erfolgt die

Stabilisierung der Flamme beim Ändern des φ -Wertes durch das Einstellen eines geeigneten Gesamtvolumenstroms für die Brennstoff-Luft-Mischung.

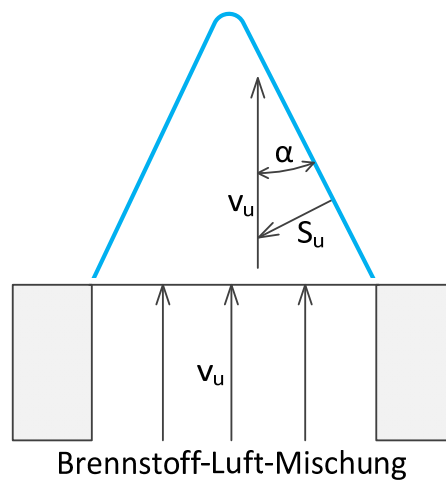


Abb. 12: Schema zur Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) aus dem halben Kegelswinkel (α) der Flamme und der Strömungsgeschwindigkeit der unverbrannten Brennstoff-Luft-Mischung (v_u)

Durch die Wärmeübertragung von der heißen Flamme auf die (vergleichsweise) kalte Düse kommt es zur Ausbildung eines Abstandes δ_s zwischen Flammenbasis und der Düsenoberfläche. Da in diesem Bereich aufgrund des Wärmeübertrags die Temperaturen für das Abfließen der Verbrennungsreaktion zu gering sind und damit die Entstehung einer Flammenfront nicht möglich ist, wird dieser Bereich auch als Löschabstand bezeichnet. Dieser ändert sich sowohl mit dem φ -Wert als auch der Strömungsgeschwindigkeit und hat sein Maximum kurz vor dem Abheben der Flamme bzw. sein Minimum im Moment vor dem Zurückschlagen der Flamme.

Unter der Annahme, dass die Strömungsgeschwindigkeit des unverbrannten Gases (Brennstoff-Luft-Mischung) über dem Querschnitt der Düsenöffnung konstant ist (d. h. Grenzschichteffekte aufgrund der Verwendung einer Kontraktionsdüse bleiben unberücksichtigt) und die Flamme eine exakte, glatte Kegelform hat, kann die laminare Flammgeschwindigkeit S_u zu

$$S_u = v_u \cdot \sin \alpha \quad (6)$$

aus dem halben Winkel des Flammenkegels α und der Strömungsgeschwindigkeit v_u bestimmt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases ist aus dem Experiment bekannt und ergibt sich, entsprechend der zuvor bereits angestellten Betrachtungen, aus dem Volumenstrom der Gasmischung und dem Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung.

Entsprechend den Ausführungen von Rallis und Garforth [160] muss für die Anwendung dieser Methode die Flammendicke sowie die eventuelle Ausbildung von Temperatur-, Konzentrations- und

Geschwindigkeitsgradienten innerhalb der Flamme bzw. der Flammenfront vernachlässigt werden. Zudem wird ein Eindringen von Luft im Bereich des Löschabstandes ausgeschlossen; andernfalls hätte dies einen Einfluss auf den φ -Wert und damit auf die Genauigkeit der Messung der Flammengeschwindigkeit.

4.2.3 Einfluss der Streckung auf laminare Flammen

Da die laminare Flammengeschwindigkeit nur für eine ebene, flache Flamme definiert ist, führt jede Abweichung der planaren Flammenform zu einer Veränderung auf der Flammenoberfläche, was mit einer Streckung oder Stauchung der Flamme verbunden ist. Eine mathematische Definition dieses sogenannten Stretcheffektes ist gegeben durch

$$\kappa = \frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dt} \quad (7)$$

Demnach entspricht die Streckungsrate κ der Änderungsrate eines Flächenelementes A auf der Flammenoberfläche [19, 151].

In dimensionsloser Form kann die Streckungsrate mittels der Diffusionslänge (Flammendicke) δ und der adiabatischen Flammengeschwindigkeit S_u° einer eindimensionalen, ungestreckten Flamme durch die Karlovitz-Zahl (Streckungsfaktor) Ka nach der Gleichung

$$Ka = \frac{\delta}{S_u^\circ} \cdot \kappa \quad (8)$$

beschrieben werden [19, 151, 161, 162]. Die Diffusionslänge berechnet sich zu

$$\delta = \frac{\lambda}{\rho_u \cdot c_p \cdot S_u^\circ} \quad (9)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit λ , der Dichte des unverbrannten Gases ρ_u , der spezifischen Wärmekapazität c_p und S_u° [151, 161].

Kommt es zu einer Ausdehnung des betrachteten Flächenelementes einer beliebigen laminaren Flamme im Vergleich zu einer eindimensionalen planaren Flamme, erfährt die Flamme eine positive Streckung (Ka bzw. $\kappa > 0$). Beispiele für Flammen mit einer positiven Streckung sind die Stagnations- und Gegenstromflamme sowie sphärische Flammen, die nach außen propagieren. Bei einer negati-

ven Streckung (Ka bzw. $\kappa < 0$) wird die Flammenoberfläche hingegen gestaucht, was bei Bunsenbrennerflammen (Kegelflammen) und sphärischen, nach innen propagierenden Flammen der Fall ist [161]. Die Art der Flamme beeinflusst auch das Ausmaß der Flammenstreckung.

Der Haupteffekt der Streckung besteht in der Beeinflussung des Gleichgewichtes von Wärmetransport und Teilchendiffusion und daher auch der Temperatur der Verbrennung, was sich wiederum auf die Reaktions- und Flammengeschwindigkeit auswirkt. Die Stärke des Effektes ist dabei abhängig von der Zusammensetzung der reaktiven Brennstoffmischung. Die Abweichung der Reaktionstemperatur von der adiabatischen Flammentemperatur ist wiederum vom Verhältnis der Temperatur- zur Teilchendiffusion bestimmt, welches durch die Lewis-Zahl Le ausgedrückt wird [150, 161]. Diese ist gegeben durch

$$Le = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho_u \cdot D} \quad (10)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D der Gasmischung sowie dem Term für die Temperaturdiffusion, bestehend aus $\frac{\lambda}{c_p \cdot \rho_u}$. Ist der Teilchentransport durch Diffusion schneller als die diffusionsbedingte Temperaturänderung, wird die Lewis-Zahl kleiner als eins. Verläuft die Teilchendiffusion hingegen langsamer als die Temperaturänderung, wird der Reaktionsfront Wärme entzogen und es gilt $Le > 1$.

Da die Streckung als eine lokale und instationäre Größe definiert ist, kann sich das Ausmaß des Streckeffektes entlang der Flammenfront ändern [161]. Bei einer Kegelflamme, für welche eine negative Streckung charakteristisch ist, verstärkt sich die Intensität der Streckung von der Flammenbasis bis zur Spitze. Bei $Le > 1$ brennt die Spitze intensiver als die Flammenbasis, was mit einer Zunahme der Temperatur (im Vergleich zur adiabatischen Flammentemperatur einer planaren Flamme) verbunden ist. Umgekehrt würde es bei Flammen mit positiver Streckung zu einer Temperaturabnahme kommen. Ist die Lewis-Zahl einer Kegelflamme kleiner als eins, brennt die Spitze wesentlich schwächer, im Extremfall sogar mit einer offenen Spitze, und die lokale Flammentemperatur nimmt ab. Das Phänomen der offenen Flammenspitze tritt umso eher auf, je höher die Strömungsgeschwindigkeit oder die Diffusivität der Gasmischung ist [19]. Eine Zusammenfassung mit Beispielen zur positiven und negativen Streckung und die Auswirkung der Streckung auf die Reaktionstemperatur ist in Tab. 10 gegeben.

Wie im Abschnitt 4.2.2 bereits beschrieben, ist es zur genaueren Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit bei den Stagnations- und Gegenstromflammen sowie bei den sphärischen Flammen möglich, durch lineare oder nicht-lineare Extrapolation die Flammengeschwindigkeit für eine ungestreckte Flamme zu bestimmen. Dazu wird diese bei verschiedenen Streckungsraten ge-

messen, welche im Fall der Stagnations- und Gegenstromflammen aus unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten (siehe z. B. [96]) im Fall der sphärischen Flammen aus unterschiedlichen Radien (siehe z. B. [122]) resultieren. Für Kegelflammen gibt es hingegen kein Verfahren, um den Einfluss der Streckung bei der Auswertung der Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit zu berücksichtigen.

Tab. 10: Beispiele für Flammen mit positiver bzw. negativer Streckung und deren Auswirkung auf die Reaktionstemperatur (T_R) in Abhängigkeit der Lewis-Zahl

	Positive Streckung ($Ka > 0, \kappa > 0$)	Negative Streckung ($Ka < 0, \kappa < 0$)
Beispiele	- Stagnationsflamme - Gegenstromflamme - sphärische, nach außen propagierende Flamme	- Kegelflamme - sphärische, nach innen propagierende Flamme
$Le < 1$	$T_R > T_{ad}$	$T_R < T_{ad}$
$Le > 1$	$T_R < T_{ad}$	$T_R > T_{ad}$

4.2.4 Versuchsaufbau und Durchführung der Messung

Das Schema zum Aufbau des Hochdruckbrenners zur Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit ist in Abb. 13 zu sehen. Zur Bereitstellung der Treibstoff-Luft-Mischung muss der flüssige Treibstoff mittels einer HPLC-Pumpe (Typ LC-20AD, Fa. Shimadzu) in den Verdampfer [163] gefördert werden, in welchem er sofort und vollständig in die Gasphase überführt wird. Dafür ist es notwendig, dass die Temperatur des Verdampfers oberhalb (typischerweise etwa 40 K) der Siedetemperatur liegt, vor allem wenn es sich bei dem zu untersuchenden Treibstoff um ein Gemisch aus unterschiedlich großen Kohlenwasserstoffen handelt, wie es z. B. bei Jet A-1 der Fall ist. Bei solchen Gemischen wird als Siedetemperatur das obere Ende des Siedebereiches angenommen und die Heizleistung des Verdampfers so gewählt, dass sich im Verdampfer eine Temperatur einstellt, die 40 K oberhalb des Siedeendes des Treibstoffgemisches liegt; so wird eine Fraktionierung des Gemisches bei der Verdampfung vermieden. Wird bei höheren Drücken gearbeitet, muss die Temperatur des Verdampfers entsprechend höher eingestellt werden.

Im ersten Homogenisator wird der verdampfte Treibstoff zunächst nur mit dem vorgeheizten Stickstoffstrom (N_2 – Reinheit 99,999 %, Fa. Linde) vermischt. Die Vorheiztemperatur des Stickstoffs richtet sich dabei nach der Temperatur des Verdampfers, um beim ersten Kontakt von Treibstoff und Stickstoff eine schlagartige Abkühlung und dadurch ein Auskondensieren höher siedender Treibstoffe

zu vermeiden. Erst im Homogenisator wird die Treibstoff-N₂-Mischung auf die Messtemperatur von 200 °C heruntergekühlt. Wird mit Treibstoffen gearbeitet, bei denen eine Verdampfer Temperatur kleiner als 200 °C ausreichend ist, wird der N₂-Strom bereits auf 200 °C vorgewärmt. Auch alle nachfolgenden Elemente des Versuchsstandes sind auf 200 °C beheizt, so auch der Sauerstoffstrom (O₂ – Reinheit 99,95 %, Fa. Linde), der im zweiten Homogenisator der Treibstoff-N₂-Mischung hinzugefügt wird. Die Massenflussregler (Typ F-111B, Fa. Bronkhorst; kalibriert mit Cal-Trak Typ SL-800-24, Fa. Sierra Instruments), über die die Zufuhr von Stickstoff und Sauerstoff gesteuert wird, werden stets so eingestellt, dass das Verhältnis von O₂:N₂ bei 0,21:0,79 liegt, sodass am Austritt des zweiten Homogenisators, der gleichzeitig als Flammenrückschlagsperre fungiert, die Treibstoff-Luft-Mischung mit dem gewünschten ϕ vorliegt. Durch die spätere, separate Zumischung des Sauerstoffs wird verhindert, dass der noch unverdünnte heiße Treibstoff mit Sauerstoff in Kontakt kommt, welches zu einer vorzeitigen Reaktion, verbunden mit dem Abbau des Treibstoffes oder sogar einer Zündung führen könnte. Um bereits Sauerstoffkontakt des flüssigen Treibstoffes zu unterbinden, wird dieser zusätzlich im Vorratsgefäß mit Helium gespült, damit in der Flüssigkeit gelöste gasförmige Bestandteile verdrängt werden.

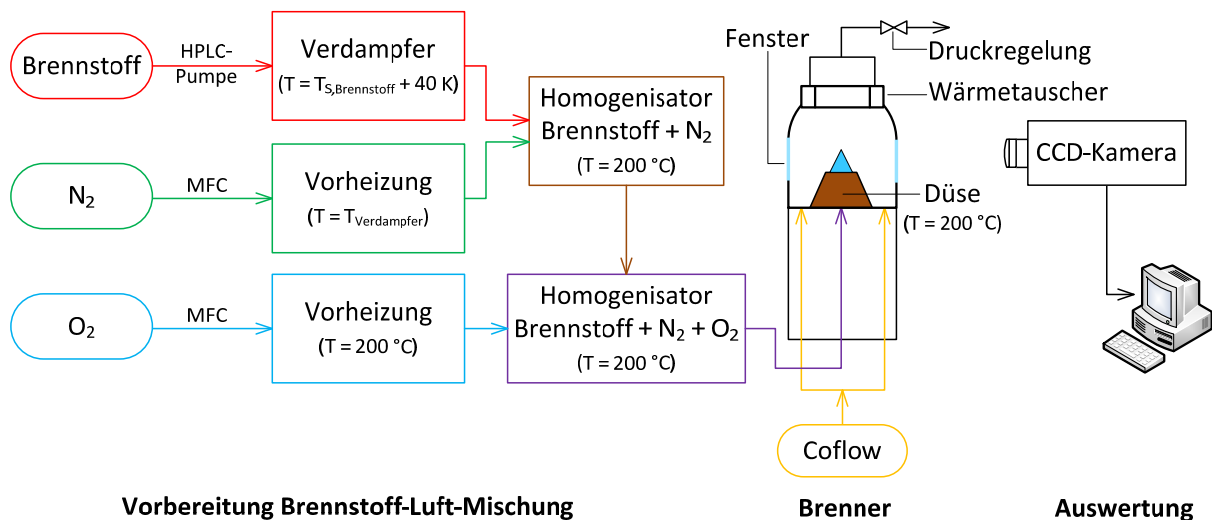


Abb. 13: Schema zum Aufbau des Hochdruckbrenners zur Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit; das Verhältnis von Stickstoff (N₂) zu Sauerstoff (O₂) entspricht dem in Luft: 0,79:0,21 (CCD – Charge Coupled Device, HPLC – High Performance Liquid Chromatography, MFC – Mass Flow Controller, T_s – Siedetemperatur)

Die Messtemperatur von 200 °C ergibt sich aus den Eigenschaften der verschiedenen Treibstoffe: Viele Kohlenwasserstoffe beginnen, sich ab 200 °C und bei längerer Temperatureinwirkung thermisch zu zersetzen. Eine Zersetzung kann zwar durch kurze Aufenthaltszeiten in der Anlage und dem zeitigen Vermischen mit Stickstoff verlangsamt oder sogar unterbunden werden, bei höheren Temperaturen kann das aber nicht mehr gewährleistet werden, weswegen die Messtemperatur auf maximal 200 °C limitiert ist. Auch kann die Temperatur nicht weiter verringert werden, da viele der untersuch-

ten Treibstoffe bei Normaldruck (1 bar) eine Siedetemperatur (bzw. Siedeende) von oberhalb 200 °C aufweisen. Durch die Vormischung mit Stickstoff und Sauerstoff erfolgt zwar eine Verdünnung, aber auch bei höheren Drücken soll sichergestellt sein, dass in der Anlage keine Kondensation auftritt, sodass die Temperatur von 200 °C auch nach unten nicht variiert werden kann.

Durch ebenfalls auf 200 °C beheizte Leitungen gelangt die Treibstoff-Luft-Mischung zur Düse und verbrennt dort als kegelförmige Flamme. Je nach Druck und φ -Bereich werden Düsen mit einem Austrittsdurchmesser von 3 mm bis 8 mm verwendet. Messungen bei einem Druck von 1 bar können im fetten Bereich ($\varphi > 1,0$) ohne Gehäuse durchgeführt werden. Bei den 1-bar-Messungen im mageren Bereich ($\varphi < 1,0$) sowie bei Messungen unter höheren Drücken ist die Verwendung des Gehäuses und eines Coflows (= Mantelstrom, Sekundärgasstrom außerhalb der Düse) notwendig. Bei Messungen in einem φ -Bereich $\geq 1,0$ wird Luft als Coflow verwendet, bei $\varphi = 1,0$ wird auf einen reaktiven Coflow umgeschaltet, um den mageren Bereich zu messen. Die Zusammensetzung des reaktiven Coflows beträgt 5 % CH₄ (Methan) + 5 % H₂ (Wasserstoff) + 90 % N₂. Erst die Verwendung dieses reaktiven Coflows ermöglicht eine Flammenstabilisierung im mageren Bereich und damit die Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffen bei φ -Werten $< 1,0$. Die Ursache für die Flammenstabilisierung durch den reaktiven Coflow kann durch zwei Effekte erklärt werden:

Analog zur Verwendung von Luft als Coflow bei $\varphi > 1,0$ wird eine Nachverbrennung im Abgasstrom ermöglicht – während im fetten Bereich noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe im Abgas vorliegen und durch den Sauerstoff der Sekundärluft eine Nachverbrennung erfahren, kann durch den Methan/Wasserstoff-Anteil im reaktiven Coflow der überschüssige Sauerstoff, welcher sich bei der Verbrennung von mageren Treibstoff-Luft-Mischungen im Abgas befindet, ebenfalls noch mit verbraucht (nachverbrannt) werden. Ein weiterer möglicher Beitrag zur Flammenstabilisierung ergibt sich aus einer Verringerung des Löschabstandes, da es bereits in diesem Bereich zu einer geringen Einmischung des Coflows kommen kann, wodurch zusätzlich Wärme an der Flammenwurzel freigesetzt wird, was wiederum zu einer Verringerung des Löschabstandes führt. Ein dadurch möglicher Einfluss der unterschiedlichen Coflow-Strömungen auf die laminare Flammengeschwindigkeit konnte durch Referenz-Messungen mit einem überlappenden Bereich, in welchem sich eine Flamme sowohl mit Sekundärluft als auch mit dem reaktiven Coflow stabilisieren lässt ($1,05 \leq \varphi \leq 1,30$), nicht festgestellt werden.

Für die Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit werden mittels einer CCD-Kamera (Typ Imager Intense, Fa. LaVision) für jeden φ -Wert mehrere Bilder der Flamme aufgenommen und der Winkel mittels der zur Kamera zugehörigen DaVis-Software und einer darin implementierten Auswertungsroutine ermittelt. Erfahrungswerte zeigen, dass sich die Messungen am besten durchführen lassen, wenn der Vollwinkel (2α) der Kegelflamme in etwa 40° ($\pm 2^\circ$) beträgt. Bei sehr mageren bzw. fetten Flammen ließ es sich aus Gründen der Flammenstabilisierung nicht vermeiden, von

diesem Wert abzuweichen und bei größeren bzw. kleineren Winkeln zu messen. Abbildung 14 zeigt Beispiele einer Kegelflamme für Farnesan bei unterschiedlichen Drücken, wobei für die 1-bar-Flamme (linkes Bild) zusätzlich noch die Bestimmung des Winkels eingezeichnet ist. Diese erfolgt durch Auswahl eines möglich weiten geraden Bereiches des Flammenkegels (gelbes Rechteck). Anhand der hierbei eingeschlossenen Flammenkontur (weiße durchgezogene Linien) wird der Winkel der Flamme durch Verlängerung dieser Linien bis zu einem Schnittpunkt (gestrichelte Linien) ermittelt.

Mit Hilfe des in Abb. 14 eingezeichneten Maßstabes von jeweils 1 mm ist zu erkennen, dass bei einem höherem Druck die erzeugte Flamme kleiner ist, was auf die Verwendung einer Düse mit einer kleineren Austrittsöffnung zurückzuführen ist und dazu beiträgt Flammen bei einem höherem Druck zu stabilisieren. Dennoch wurde mit zunehmendem Druck der gemessene φ -Bereich kleiner, da mit steigendem Druck auch kleine Druckschwankungen hinzukommen, welche dazu führen, dass die Flamme instabiler wird. Zudem verschiebt sich mit höherem Druck die Rußgrenze zu kleineren φ -Werten.

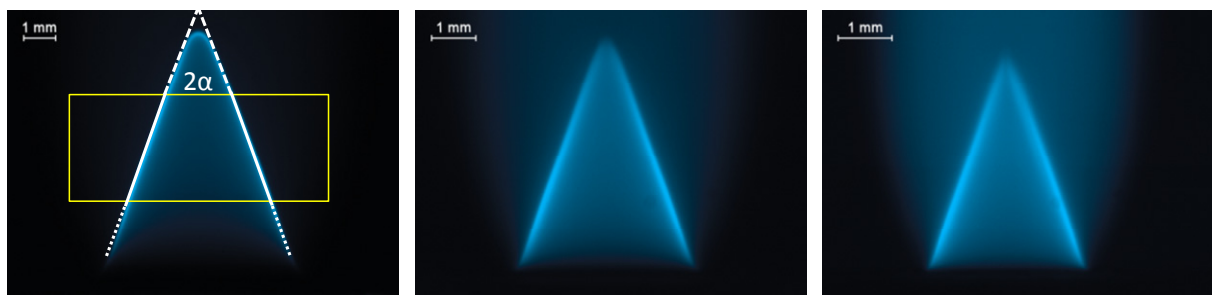


Abb. 14: Typische laminare Flammen bei der Verbrennung von Farnesan mit Luft bei $\varphi = 1,15$ sowie $T = 200\text{ °C}$ und $p = 1\text{ bar}$ (links), $p = 3\text{ bar}$ (Mitte), $p = 6\text{ bar}$ (rechts); der Winkel des Flammenkegels (2α) liegt jeweils bei etwa 40°

4.2.5 Messergebnisse

Die laminare Flammengeschwindigkeit wurde für ausgewählte Reinstoffe, welche als Modellsubstanzen für Treibstoffkomponenten dienen, für ein aus diesen Modellsubstanzen hergestelltes aromatenfreies Surrogat sowie für verschiedene alternative Treibstoffe und herkömmliche Jet A-1-Kerosine bei einer Vorheiztemperatur von 200 °C und Drücken von 1 bar, 3 bar sowie 6 bar bestimmt. Die dabei abgedeckten φ -Bereiche sind in Tab. 11 für jeden Treibstoff zusammengefasst.

Tab. 11: Zusammenstellung der φ -Bereiche, welche bei der Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit bei einer Vorheiztemperatur von 200 °C abgedeckt wurden; Zusammensetzung Surrogat: 11,8 mol-% n-Dodecan + 29,4 mol-% Isooctan + 58,8 mol-% n-Propylcyclohexan

		p = 1 bar	p = 3 bar	p = 6 bar
Treibstoff- komponenten	n-Dodecan	0,62-2,00	0,72-1,80	0,70-1,60
	Isooctan	0,62-2,00	0,70-1,69	0,75-1,60
	n-Propylcyclohexan	0,55-2,00	0,68-1,60	0,74-1,60
	n-Propylbenzol	0,60-2,00	0,65-1,55	0,65-1,50
	Surrogat	0,55-2,00	0,68-1,70	0,67-1,60
Alternative Treibstoffe	Farnesan	0,60-2,00	0,70-1,85	0,62-1,50
	AtJ-SPK	0,63-2,00	0,70-1,70	0,74-1,50
	AtJ-SKA	0,60-2,00	0,65-1,60	0,70-1,55
	ReadiJet	0,60-2,00	0,65-1,60	0,70-1,50
Jet A-1	Ref.8199	0,60-2,00	0,70-1,55	0,70-1,50
	123-Jet	0,60-2,00	0,65-1,70	0,70-1,50

Wie die in den Abbildungen 15 bis 23 (ab S. 61) dargestellten Ergebnisse zeigen, ist grundlegend festzustellen, dass alle untersuchten Treibstoffe ähnliche Kurvenverläufe und Druckabhängigkeiten aufweisen, wie es für Kohlenwasserstoffe typisch ist. So liegt das Maximum der laminaren Flammgeschwindigkeit stets bei einem φ -Wert zwischen 1,05 bis 1,10, was auf die Ausbildung der maximalen (adiabatischen) Flammentemperatur zurückzuführen ist.

Der Zusammenhang zwischen der Flammgeschwindigkeit und der adiabatischen Flammentemperatur wurde bereits in Gleichung (3) gezeigt. Dass die Flammentemperatur eines Treibstoffes bei stöchiometrischen Verhältnissen ihr Maximum erreichen sollte, lässt sich mit der freiwerdenden Reaktionswärme begründen. Diese ist unter stöchiometrischen Bedingungen am größten, da alle vorhandenen reaktionsfähigen Komponenten umgesetzt werden können. Abseits der stöchiometrischen Zusammensetzung liegt entweder der Sauerstoff (bei einer mageren Verbrennung) oder der Treibstoff (bei einer fetten Verbrennung) im Überschuss vor. Da hier nicht mehr alle Bestandteile der Treibstoff-Oxidator-Mischung die Möglichkeit haben zu reagieren, kommt es zu einer Verringerung der freiwerdenden Reaktionswärme, da durch diese auf der mageren Seite überschüssige Luft aufgeheizt wird und bei Sauerstoffmangel die Pyrolyse des überschüssigen Treibstoffes Energie verbraucht. Im fetten Bereich laufen dann außerdem die für die Wärmefreisetzung wichtigen Radikalreakombinationen (siehe Reaktionen (R12) und (R13) im Abschnitt 2.2 auf S. 20) nicht mehr vollständig ab. Die Verringerung der freiwerdenden Reaktionswärme führt zu einer niedrigeren adiabatischen Flammentemperatur. Dieser Effekt ist dabei umso stärker, je weiter das Verhältnis von Treibstoff zu

Sauerstoff von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweicht. Die Verschiebung des Maximums der laminaren Flammgeschwindigkeit in den leicht unterstöchiometrischen Bereich folgt der Flammentemperatur, welche ihren Maximalwert ebenfalls bei einem φ -Wert zwischen 1,05 bis 1,10 hat. Als Ursache für dieses Verhalten kommen laut Taylor [151] verschiedene Effekte in Betracht: Die höhere Flammentemperatur im leicht fetten Bereich kann aus der Dissoziation von Reaktionsprodukten, welche dann weiter reagieren können, und/oder dem Auftreten von Diffusionsvorgängen resultieren, aber auch in der chemischen Kinetik selbst kann eine mögliche Erklärung liegen.

Die Druckabhängigkeit der Flammgeschwindigkeit, welche im Bereich des Maximums am stärksten ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass mit größer werdendem Druck die laminare Flammgeschwindigkeit abnimmt. Da laut Gleichung (3) der Druck und die laminare Flammgeschwindigkeit über die Reaktionsordnung $(S_u \sim p^{\frac{n}{2-1}})$ miteinander verknüpft sind, muss aufgrund der Abnahme der Flammgeschwindigkeit mit steigendem Druck die Reaktionsordnung für die Gesamtreaktion einen Wert $n < 2$ annehmen. Da die Unterschiede in der Flammgeschwindigkeit mit Änderung des Druckes sowohl mit kleiner als auch mit größer werdenden φ -Werten geringer werden, kann angenommen werden, dass sich mit Änderung der Zusammensetzung der Treibstoff-Luft-Mischung auch die Reaktionsordnung so lange ändern kann, bis sich für sehr große und sehr kleine φ -Werte $n = 2$ ergibt.

Der Hauptgrund für die negative Druckabhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit liegt im Radikalkettenmechanismus begründet. Eine der Hauptwege der Radikalbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ist die im Abschnitt 2.2 genannte Reaktion (R8) von H-Radikalen mit molekularem Sauerstoff (O_2). Zu dieser steht die Reaktion (R10) in Konkurrenz, bei welcher unter Mitwirken eines Stoßpartners HO_2 gebildet wird – ein wesentlich stabileres Teilchen, dessen Bildung einen Kettenabbruch zur Folge hat. Da bei der Reaktion (R10) die Anzahl der beteiligten Teilchen von 3 auf 2 reduziert wird, ist diese Reaktion bei höheren Drücken bevorzugt [19, 164]. Für die Kettenverzweigungsreaktion (R8) stehen damit mit zunehmendem Druck immer weniger Ausgangsteilchen zur Verfügung, folglich sinkt die Gesamtreaktivität des Systems. Neben der Begünstigung der Kettenabbruchreaktion (R10) führt eine Druckerhöhung auch zu einer Erhöhung der Dichte, wodurch sowohl die molekulare als auch die thermische Diffusivität sinkt. Aufgrund des geringeren Teilchen- und Wärmetransportes, der die Zunahme der Wärmekapazität des Frischgases pro Volumen nicht kompensieren kann, verringert sich folglich auch die laminare Flammgeschwindigkeit [164].

Die Differenz zwischen den Maxima bei 1 bar und bei 3 bar liegt meist zwischen 10 cm/s und 15 cm/s, zwischen 3 bar und 6 bar ist der Unterschied für gewöhnlich kleiner als 10 cm/s. Auch die Unsicherheiten der Messungen (hier ausgedrückt durch den relativen Fehler), welche sich vor allem aus der Bestimmung des Flammenwinkels ergeben, bewegen sich in ähnlichen Bereichen und liegen

zwischen 2 % und 13 %, vereinzelt ergaben sich auch größere Abweichungen von bis zu 20 %. Ebenfalls haben die Genauigkeit der Massenflussregler, Druckschwankungen, eine ggf. ungleichmäßige Temperaturverteilung im unverbrannten Gasstrom am Düsenaustritt sowie eine nicht exakt kreisrunde Düsenöffnung einen Einfluss auf die Messunsicherheit. Diese sind zwar weniger bedeutend für die Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit, bei der Bestimmung des φ -Wertes (in Abhängigkeit des Druckes) jedoch können sie zu Fehlern von 2 % bis 10 % führen. Für die Messungen bei $p = 1$ bar und $p = 3$ bar in einem φ -Bereich von 0,8 bis 1,4 sind die relativen Fehler der Flammengeschwindigkeit zumeist ≤ 5 %, für 6 bar sowie bei kleiner bzw. größer werdenden φ -Werten ergeben sich entsprechend größere Werte (> 10 %). Zur Bestimmung dieser Messfehler wurde für jeden Messwert eine Fehlerrechnung durchgeführt, welche im Anhang beschrieben ist. Da sich die Messunsicherheiten wie gerade beschrieben ähneln, sind in den Abbildungen 15 bis 23 für eine bessere Übersichtlichkeit nur einzelne Fehlerbalken für jeweils einen der in den Bildern gezeigten Treibstoffe eingezeichnet.

Zusätzlich zu den quantifizierbaren Messunsicherheiten ist die Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit bzw. die Ausbildung der Kegelflamme noch durch andere Effekte beeinflusst: Zum einen von der Abweichung vom idealen Strömungsverhalten [156], da aufgrund der Verwendung einer Kontraktionsdüse (nur ein kleiner Bereich am Düsenaustritt ist zylindrisch) Grenzschichteffekte auftreten, wodurch die Annahme, dass die Strömungsgeschwindigkeit über dem Düsenquerschnitt konstant ist, nicht mehr ganz zutreffend ist. Mit der schon beschriebenen Streckung der Flamme (siehe Abschnitt 4.2.3 ab S. 52) ist ein weiterer Einflussfaktor auf die Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit vorhanden. Wie die Flammenstreckung ist auch das nicht-ideale Strömungsverhalten von der Wärmeleitung und den Diffusionseigenschaften der Gasmischung abhängig und kann zu einer Verformung des Flammenkegels führen. Da der Effekt der Streckung an der Flammenspitze am stärksten ist und es an der Flammenbasis an der Austrittsöffnung der Düse zur Divergenz des Gasstromes kommt, wurden diese Bereiche für die Bestimmung des Flammenwinkels nicht berücksichtigt und der Winkel nur anhand des mittleren Bereiches der Flamme bestimmt (siehe linkes Bild in Abb. 14). Weiterhin ist zu bemerken, dass für die Durchführung des Experimentes sowie für alle Berechnungen die Komponenten der Treibstoff-Luft-Mischung als ideale Gase betrachtet werden. Bei flüssigen Treibstoffen ist diese Annahme allerdings nicht perfekt erfüllt [165, 166]. Der daraus resultierende Fehler spiegelt sich in der Quantifizierung des Fehlers für den φ -Wert bereits wieder.

In Abb. 15 ist zunächst der Vergleich für die beiden untersuchten rohölbasierten Jet A-1-Treibstoffe Ref.8199 und 123-Jet gezeigt. Obwohl diese sich hinsichtlich der Dichte, Viskosität und sehr deutlich sogar bei der maximalen Siedetemperatur ($FBP_{\text{Ref.8199}} = 277,6$ °C, $FBP_{\text{123-Jet}} = 236,7$ °C; siehe Abschnitt 3.1, Tab. 3 auf S. 31) unterscheiden, sind deren Flammengeschwindigkeiten innerhalb

der Fehlergrenzen nahezu identisch, wobei das Ref.8199 einen Trend zu etwas niedrigeren Werten als das 123-Jet zeigt. Im Folgenden wird aufgrund der großen Ähnlichkeit dieser beiden herkömmlichen Treibstoffe nur das 123-Jet für den Vergleich eines rohölbasierten Jet A-1-Treibstoffes mit den alternativen Treibstoffen und den Treibstoffkomponenten herangezogen.

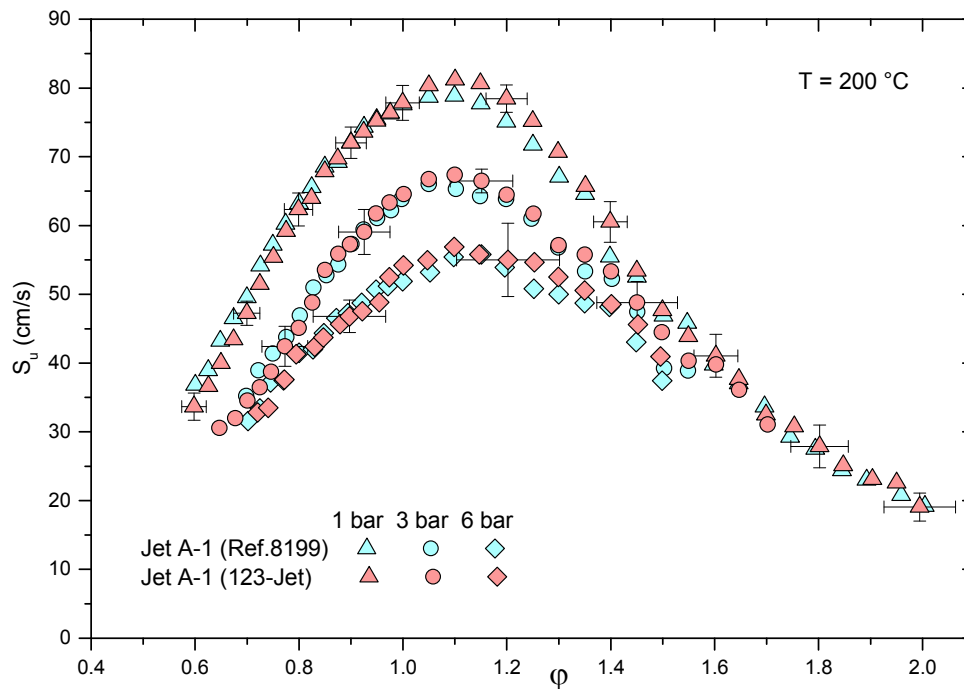


Abb. 15: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für die beiden als Referenzkerosine zur Verfügung stehenden Jet A-1-Treibstoffe; Vorheiztemperatur: 200 °C, Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

Dabei zeigt sich für die Betrachtung aller alternativen Treibstoffe (siehe Abbildungen 16 und 17) eine starke Ähnlichkeit zu diesem konventionellen Jet A-1. Beim Vergleich der rein paraffinischen Biotreibstoffe Farnesan und AtJ-SPK mit dem 123-Jet in Abb. 16 weisen beide tendenziell leicht niedrigere Werte auf, während sich entsprechend Abb. 17 sowohl für das AtJ-SKA als auch für das ReadJet weitestgehend identische Resultate im Vergleich zum Jet A-1 (123-Jet) ergeben. Wird noch berücksichtigt, dass auch der Vergleich des Ref.8199 zum 123-Jet einen Trend zu niedrigeren Flammgeschwindigkeiten zeigt, kann festgehalten werden, dass die Unterschiede innerhalb der betrachteten alternativen Treibstoffe in ähnlichen Bereichen liegen, wie es auch beim Vergleich von unterschiedlichen rohölbasierten Jet A-1-Treibstoffen der Fall ist.

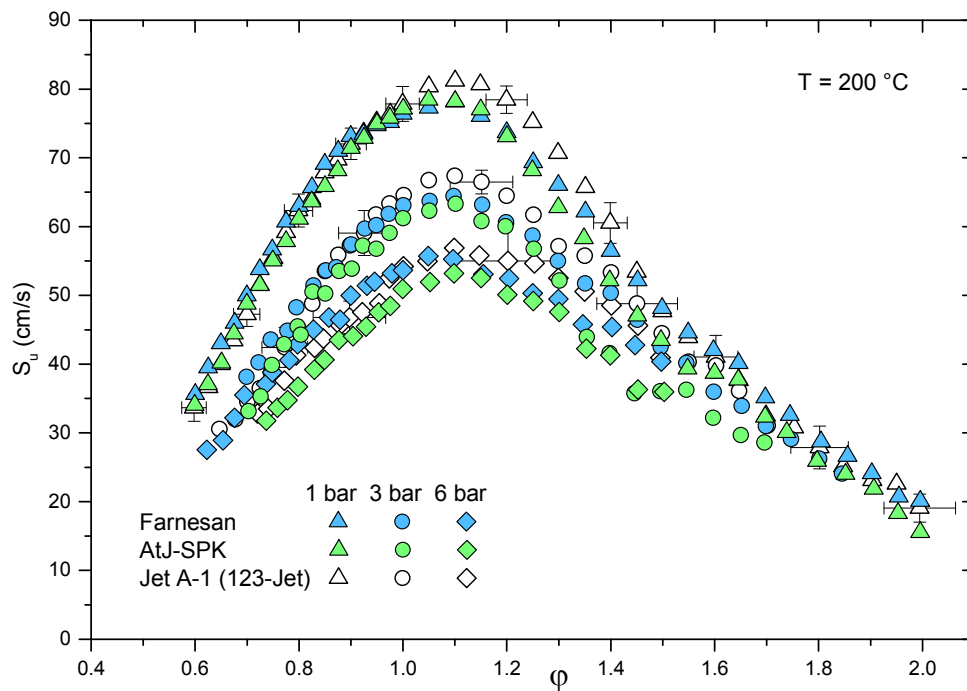


Abb. 16: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (ϕ) für die rein isoparaffinischen alternativen Treibstoffe Farnesan und AtJ-SPK mit Jet A-1; Vorheiztemperatur: 200 °C, Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

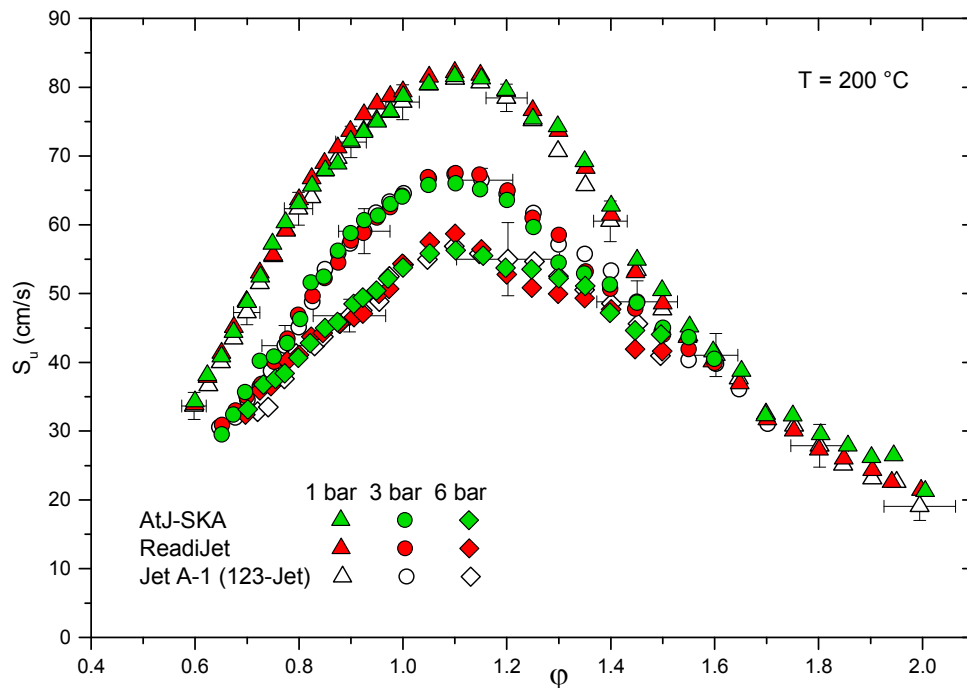


Abb. 17: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (ϕ) für die aromatenhaltigen alternativen Treibstoffe AtJ-SKA und ReadiJet mit Jet A-1; Vorheiztemperatur: 200 °C, Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

Die Darstellungen in den Abbildungen 18 bis 21 zeigen die Resultate der Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeiten für die Modelltreibstoffkomponenten n-Dodecan, Isooctan, n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol im Vergleich zu Jet A-1 (123-Jet). Für n-Dodecan (Abb. 18), Isooctan (Abb. 19) und n-Propylbenzol (Abb. 21) sind für die 1-bar-Messungen auch jeweils ein Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur möglich, für n-Propylcyclohexan sind für eine Messtemperatur von 200 °C keine Literaturdaten vorhanden (siehe Abschnitt 3.3, Tab. 7 auf S. 43).

Wie in den Abbildungen 18, 20 und 21 zu sehen ist, weisen n-Dodecan, n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol eine höhere Flammgeschwindigkeit auf als Jet A-1. Bei einem Druck von 1 bar sind die Unterschiede zwischen Jet A-1 und n-Dodecan (Abb. 18) bzw. n-Propylcyclohexan (Abb. 20) jeweils deutlich größer als dies für n-Propylbenzol (Abb. 21) der Fall ist, dessen Werte denen des gezeigten Jet A-1-Treibstoffes recht ähnlich sind. Sowohl bei 3 bar als auch bei 6 bar liegen hingegen die Flammgeschwindigkeiten des n-Propylcyclohexans am nächsten beim Jet A-1, während die des n-Dodecans hier die größte Differenz aufweisen.

Für Isooctan (Abb. 19) ergibt sich die geringste laminare Flammgeschwindigkeit aller untersuchten Treibstoffe bzw. Treibstoffkomponenten. Wie bereits anhand Gleichung (3) erläutert, ist die laminare Flammgeschwindigkeit auch ein Maß für die Reaktivität eines Treibstoffes, d. h. eine geringere laminare Flammgeschwindigkeit entspricht gleichzeitig auch einer geringeren Reaktivität, welche in diesem Fall auf die stark verzweigte Struktur des Isooctans (siehe Abschnitt 3.3, Tab. 6 auf S. 41) zurückzuführen ist. So besitzt Isooctan sowohl ein tertiäres als auch ein quaternäres Kohlenstoff-Atom, was zur Folge hat, dass es beim Zerfall wesentlich stabilere Intermediate bilden kann als bspw. n-Dodecan, da dieses nur aus sekundären und primären C-Atomen aufgebaut ist (siehe dazu auch Abschnitt 5.1 ab S. 81). Ähnliches gilt auch für n-Propylcyclohexan, wenn die Ringspaltung direkt neben der Verzweigung erfolgt. Da Jet A-1 Kohlenwasserstoffe aller betrachteten Strukturgruppen enthält, erscheint es nur folgerichtig, dass sich dessen Flammgeschwindigkeit innerhalb der der Treibstoffkomponenten bewegt.

Die Strukturabhängigkeit der Reaktivität und damit der laminaren Flammgeschwindigkeit kann im Übrigen auch ein Grund dafür sein, warum von den alternativen Treibstoffen Farnesan wie auch AtJ-SPK einen Trend zu niedrigeren Flammgeschwindigkeiten zeigen (siehe Abb. 16), da es sich hier ebenfalls jeweils um verzweigte Moleküle handelt (siehe Abschnitt 3.2, S. 31). Und obwohl auch hier sich die Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen bewegen, fällt auf, dass mit AtJ-SPK der Treibstoff, dessen Moleküle den höchsten Verzweigungsgrad aufweisen, vor allem bei höheren Drücken durch die niedrigsten Flammgeschwindigkeiten aller betrachteten alternativen Treibstoffe charakterisiert ist. Dass die Flammgeschwindigkeit des AtJ-SPK trotzdem noch etwas höher liegt als die des Isooctans, ist vermutlich auf die Molekülgröße und den damit verbundenen unterschiedlichen Eigenschaften zurückzuführen.

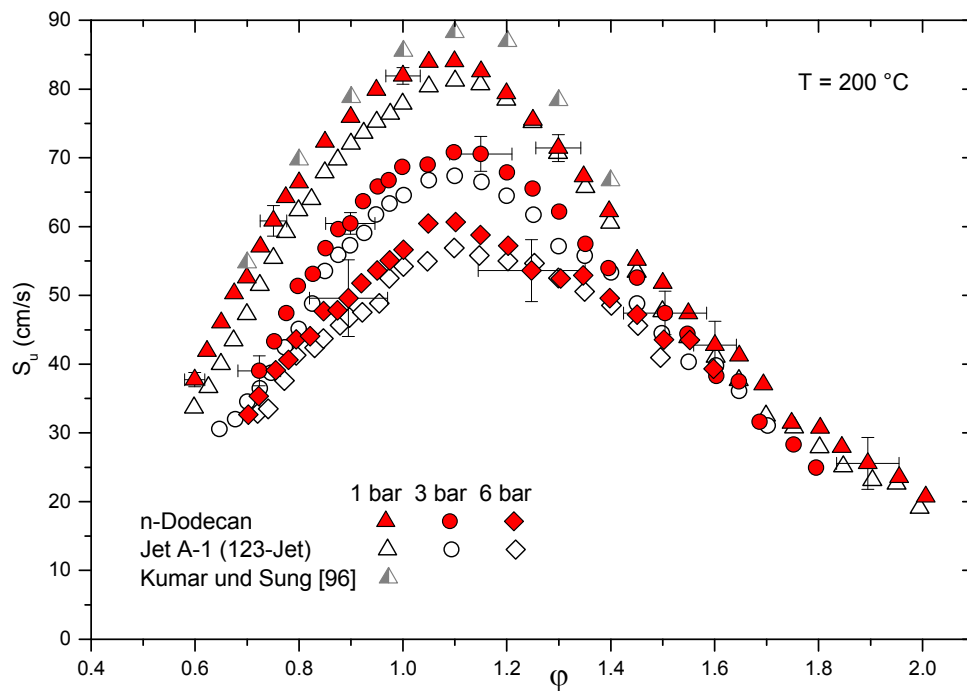


Abb. 18: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (ϕ) für n-Dodecan mit Jet A-1 sowie der Messung für n-Dodecan von Kumar und Sung [96]; Vorheiztemperatur: 200 °C , Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

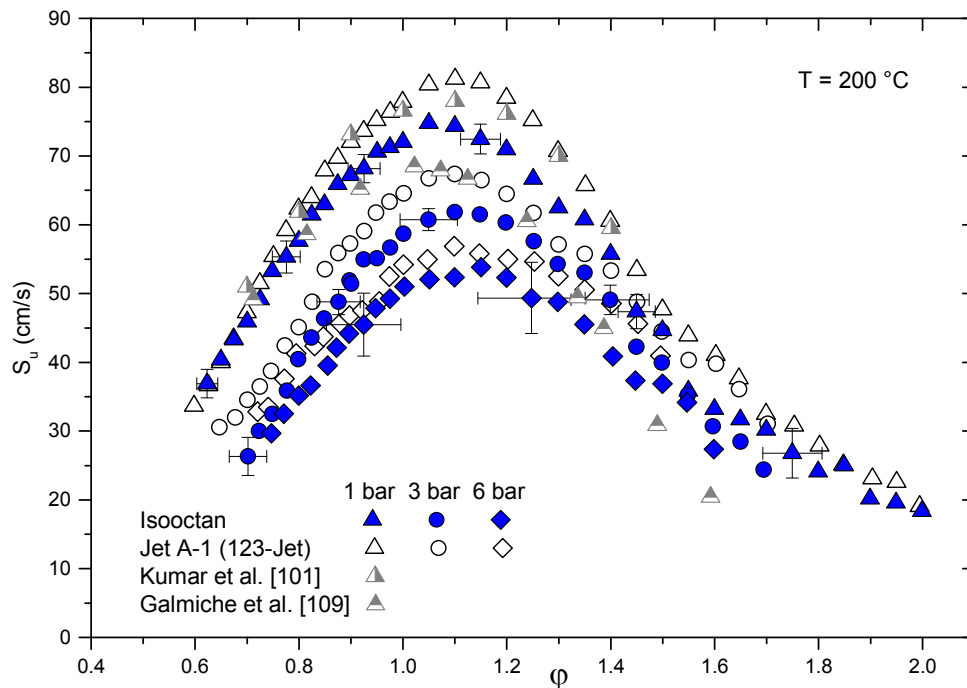


Abb. 19: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (ϕ) für Isooctan mit Jet A-1 sowie den Messungen für Isooctan von Kumar et al. [101] und Galmiche et al. [109]; Vorheiztemperatur: 200 °C , Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

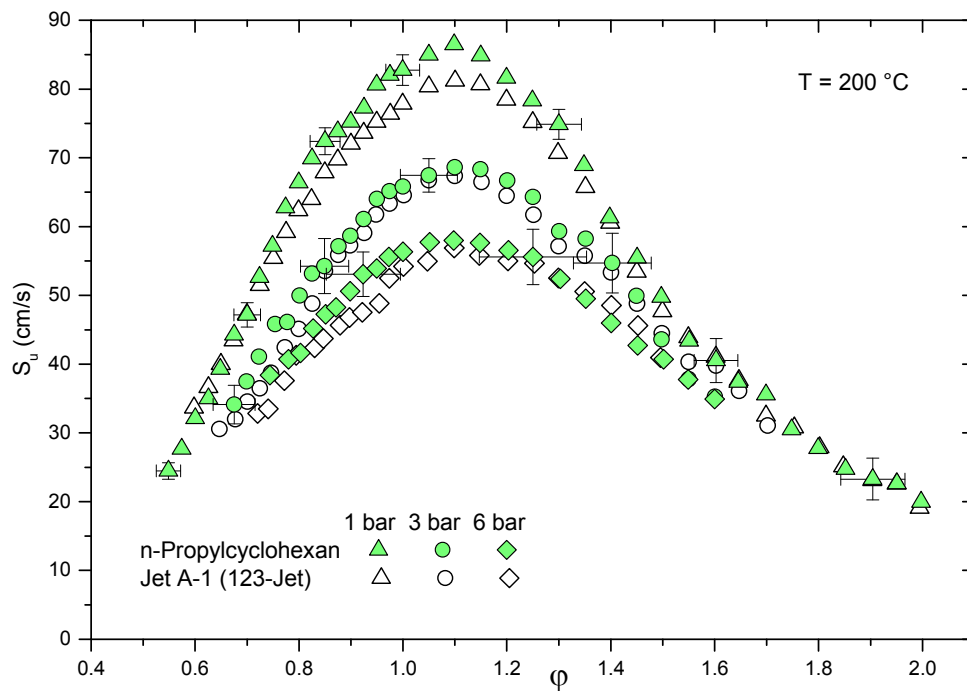


Abb. 20: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für n-Propylcyclohexan mit Jet A-1; Vorheiztemperatur: 200 °C, Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

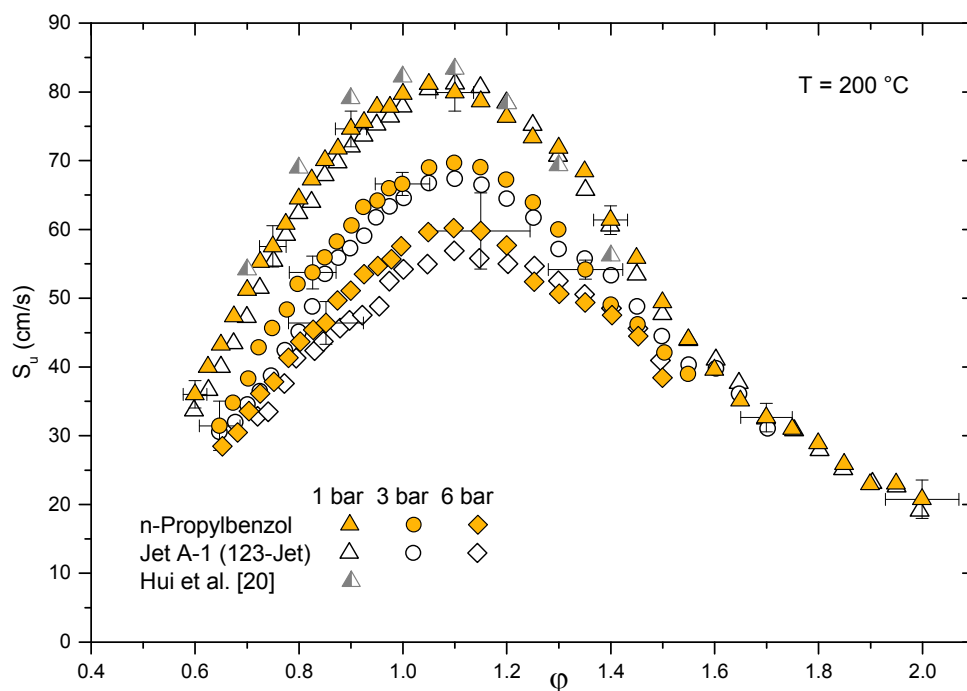


Abb. 21: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für n-Propylbenzol mit Jet A-1 sowie der Messung für n-Propylbenzol von Hui et al. [20]; Vorheiztemperatur: 200 °C, Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

Beim Vergleich mit den Literaturdaten fällt auf, dass außer bei der Messung von Isooctan von Galmiche et al. [109] aus allen anderen Messungen etwas größere laminare Flammengeschwindigkeiten resultieren. Die daraus folgenden Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Methoden, welche genutzt wurden, um die laminare Flammengeschwindigkeit zu bestimmen, zurückzuführen. Der Hauptunterschied zu der hier angewendeten Winkelmethode besteht darin, dass es bei allen anderen Methoden möglich ist, die Streckung der Flamme zu korrigieren. Bei den in der Literatur verwendeten Methoden wird die Flammengeschwindigkeit zunächst in Abhängigkeit der Streckung gemessen und daraus dann auf die Flammengeschwindigkeit einer ungestreckten (also planaren) Flamme extrapoliert. Die geringsten Unterschiede, welche teilweise noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen, zwischen den Ergebnissen der hier angewendeten Winkelmethode und Werten aus der Literatur zeigen sich für die Messung von n-Propylbenzol (Abb. 21), bei welcher Hui et al. [20] mit einer Gegenstromflamme gearbeitet und die laminare Flammengeschwindigkeit durch eine nicht-lineare Extrapolation bestimmt haben.

In den Arbeiten von Kumar und Sung [96] (Messung von n-Dodecan, Abb. 18) bzw. Kumar et al. [101] (Messung von Isooctan, Abb. 19) wurde ebenfalls jeweils eine Gegenstromflamme verwendet, um die laminaren Flammengeschwindigkeiten zu bestimmen. Diese ergeben sich jeweils aus einer linearen Extrapolation und weisen eine nach oben hin größere Differenz zu den hier bestimmten Werten auf. Anhand dieser Vergleiche lässt sich feststellen, dass beim Verwenden der Winkelmethode tendenziell kleinere Werte für die laminare Flammengeschwindigkeit erhalten werden als bei der Ableitung aus einer Gegenstromflamme. Galmiche et al. [109] haben die Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit von Isooctan anhand von sphärischen Flammen durchgeführt, worauf sie eine nicht-lineare Extrapolation auf die ungestreckte Flamme angewandt haben. Der Grund, dass ihre Messung deutlich kleinere Werte zeigt, liegt allerdings weniger an der Methode (auch wenn diese sicherlich einen Einfluss hat), sondern, wie Galmiche et al. [109] selbst anführen, an dem leicht anderen Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff, das statt den für Luft üblicherweise verwendeten Werten von 0,21:0,79 bei deren Messungen 0,205:0,795 betrug. Eine Veränderung dieses Verhältnisses zu Gunsten des Inertgases Stickstoff ist mit einer Verdünnung der Reaktion verbunden, woraus eine geringere Wärmefreisetzung resultiert. In Folge dessen ist die adiabatische Flammentemperatur geringer, was zu einer Abnahme der laminaren Flammengeschwindigkeit führt.

Für die Betrachtung des Surrogates, bestehend aus 11,8 mol-% n-Dodecan + 29,4 mol-% Isooctan + 58,8 mol-% n-Propylcyclohexan, ist in Abb. 22 der Vergleich zu den Ergebnissen der reinen Treibstoffkomponenten gegeben. Da n-Propylcyclohexan mit fast 60 % die Hauptkomponente des Surrogates bildet, war zu erwarten, dass die Messwerte für das Surrogat im Bereich der Ergebnisse des n-Propylcyclohexans liegen, jedoch mit einer leichten Verschiebung hin zu niedrigeren Flammengeschwindigkeiten, da Isooctan mit einem Anteil von fast 30 % einen nicht unerheblichen Bestandteil

des Surrogates bildet. Allerdings spiegelt sich dessen Vorhandensein in den experimentellen Werten bei einem Druck von 1 bar kaum wieder. Erst bei den höheren Drücken (3 bar und 6 bar) gibt es eine Verschiebung der Flammgeschwindigkeit des Surrogates weg von den höheren Werten des n-Propylcyclohexans und n-Dodecans in Richtung der niedrigeren Werte des Isooctans. Die Unterschiede zwischen dem Surrogat und n-Propylcyclohexan liegen zwar auch hier noch innerhalb der Fehlergrenzen, dennoch kann angenommen werden, dass diese systematische Abweichung auf das Vorhandensein des Isooctans zurückzuführen ist. Bezüglich der Ergebnisse für 1 bar ist es denkbar, dass der Einfluss des Isooctans hier generell geringer ist als bei höheren Drücken.

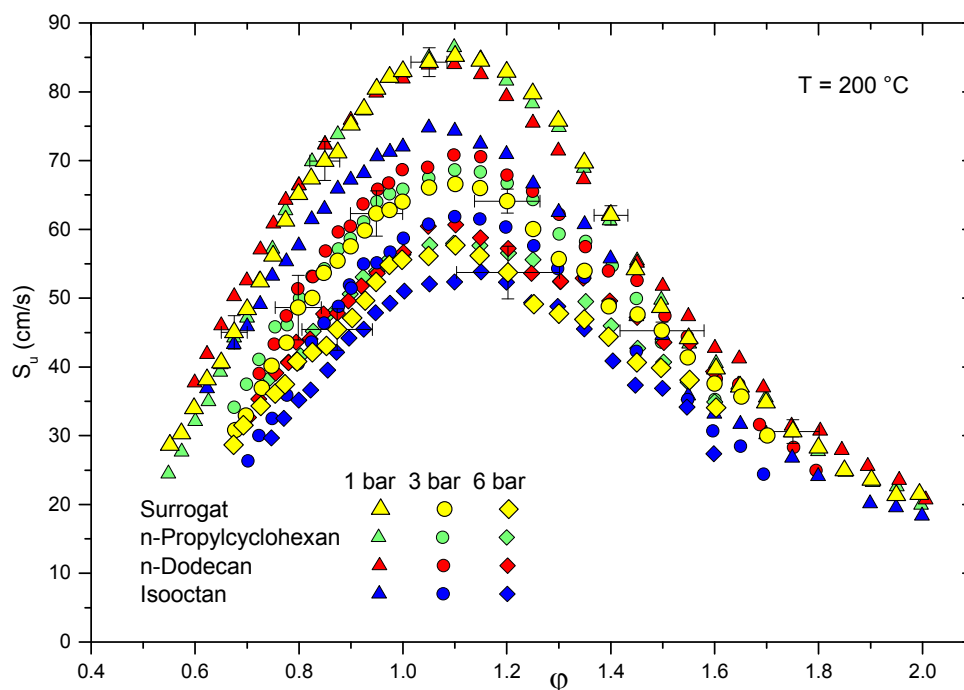


Abb. 22: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) mit seinen reinen Komponenten; Vorheiztemperatur: 200 °C, Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

Mit Abb. 23 soll der Vergleich des Surrogates zum Jet A-1 gezeigt werden. Zwar enthält das Surrogat im Gegensatz zum Jet A-1 keine Aromaten, jedoch gibt es vor allem bei Drücken von 3 bar und 6 bar eine sehr große Übereinstimmung der laminaren Flammgeschwindigkeiten, die keine systematische Abweichung erkennen lässt. Die lediglich etwas größeren Unterschiede bei 1 bar im φ -Bereich von 0,90 bis 1,35 entsprechen der Tatsache, dass hier das Surrogat in seiner Flammgeschwindigkeit dem n-Propylcyclohexan bzw. n-Dodecan ähnelt. Insgesamt zeigt sich damit, dass mit der gewählten Surrogatzusammensetzung auch für einen realen Treibstoff die laminare Flammgeschwindigkeit gut wiedergegeben werden kann.

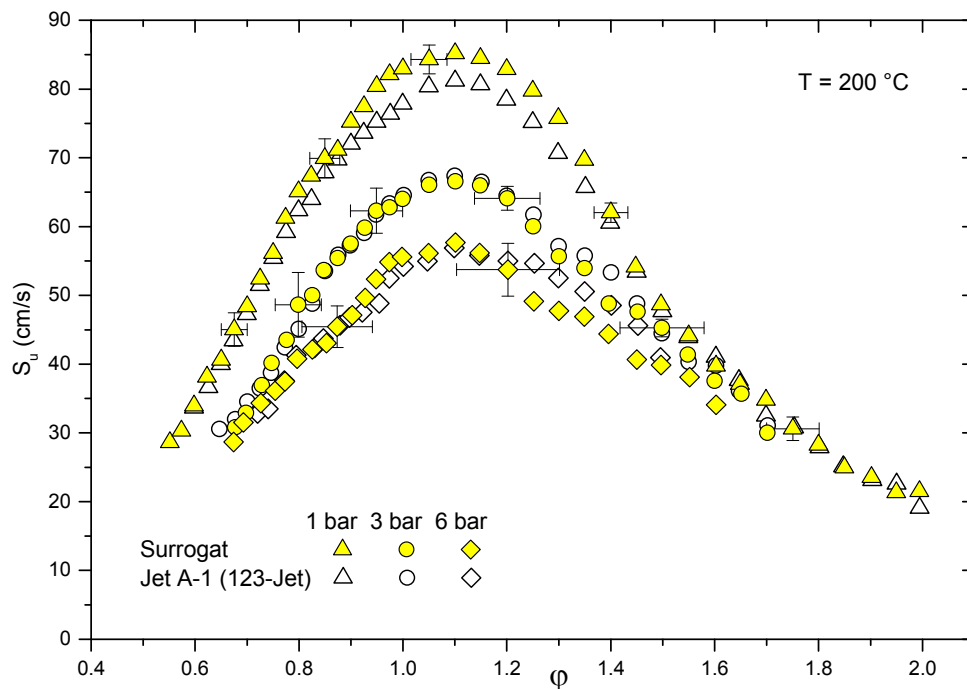


Abb. 23: Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) mit Jet A-1; Vorheiztemperatur: 200 °C, Druck: 1 bar, 3 bar und 6 bar

4.3 Zündverzugszeit

4.3.1 Einführung zur Messung der Zündverzugszeit

Die Zündverzugszeit kann definiert werden als Zeitspanne zwischen der Initiierung der Temperatur- und Druckerhöhungen eines reaktionsfähigen Gemisches und dem Einsetzen des Zündvorganges. Innerhalb dieser Zeitspanne kommt es zur Bildung von Radikalen, intermediären Spezies und molekularen Produkten, wie z. B. HO_2 , H_2O und CO_x . Mit dem Einsetzen der Zündung werden große Mengen an OH-Radikalen, atomarem Sauerstoff und Wasserstoff sowie stabilen Verbrennungsprodukten gebildet [167]. Daneben ist der Zündprozess von größeren Kohlenwasserstoffen (also solchen, die unter Standardbedingungen flüssig sind) durch das Entstehen kleiner stabiler Intermediate gekennzeichnet (z. B. H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6) [168]. Für den Zündvorgang außerdem charakteristisch ist ein weiterer Druck- und Temperaturanstieg.

Aus diesen Eigenschaften des Zündvorganges ergeben sich mehrere Möglichkeiten, die Zündverzugszeit anhand von Radikal-, Intermediat- oder Druckmaxima bzw. deren maximalen Änderungsraten zu bestimmen [168]. Die Temperaturänderung eignet sich nicht für die Messung, da diese nur

indirekt nachweisbar ist und messtechnisch auf den kurzen Zeitskalen des Zündvorganges nicht detektiert werden kann. Bei den Messungen am DLR Stuttgart wurde daher die Zündverzugszeit anhand der Emission der während des Zündvorganges gebildeten, angeregten Radikalen detektiert und z. B. durch das Maximum der CH*-Emission bestimmt [39, 40, 169, 170]. Der Index * gibt hier an, dass sich diese CH-Radikale in einem elektronisch angeregten Zustand befinden.

Die Kenntnis der Zündverzugszeit eines Treibstoff-Oxidatorgemisches ist nicht nur für die Entwicklung bzw. Validierung von Reaktionsmechanismen von Interesse, sondern dient auch allgemein der Beurteilung des Zündverhaltens bzw. der Zündeigenschaften. So ist z. B. ein konstant kurzer Zündverzug für einen zuverlässigen Start und den gleichmäßigen Betrieb eines Triebwerks notwendig, da nur dann der Treibstoff nahe am Injektor zündet.

Wie in den Tabellen 5 und 8 zu sehen, werden Zündverzugszeiten überwiegend durch Messungen in Stoßrohren oder einer Rapid Compression Machines (RCM) bestimmt. Während mit einer RCM typischerweise in einem Temperaturbereich von 600 K bis 1000 K gemessen werden kann, bietet die Verwendung eines Stoßrohres je nach Konfiguration, Versuchsbedingungen und Treibstoff die Möglichkeit, einen wesentlich breiteren Bereich abzudecken, der von etwa 650 K bis weit oberhalb von 1800 K reicht.

Die hier vorgestellten Messungen decken den für ein Stoßrohr üblichen Temperaturbereich von ca. 650 K bis 1800 K ab. Alle vorgestellten Treibstoffe und Treibstoffkomponenten wurden bei einem ϕ -Wert von 1,0 und einem Druck von 16 bar gemessen. Dabei wurde die Treibstoff-Luft-Mischung stets mit 50 % Stickstoff verdünnt.

4.3.2 Funktionsprinzip eines Stoßrohres

Neben der Bestimmung der Zündverzugszeit können mit Hilfe eines Stoßrohres noch andere physikalische und chemische Prozesse bei hohen Temperaturen untersucht und die dabei ablaufenden Reaktionen verfolgt werden [171]. So lassen sich bspw. der zeitliche Verlauf der Konzentrationen einzelner Spezies bestimmen [172] oder Experimente zum Verhalten von Überschall- und Hyperschallströmungen sowie dem Auflösen von Flüssigsprays durchführen [173].

Ein Stoßrohr besteht aus einem Laufrohr und einem Treibrohr, welche vor Beginn der Messung durch eine Membran voneinander getrennt sind, wie es in Abb. 24 (oben) zu sehen ist. Das Laufrohr ist mit dem Testgas (z. B. einer Treibstoff-Luft-Mischung) befüllt und steht unter einem wesentlich geringeren Druck als das Treibrohr, in welchem sich das Treibgas (z.B. Wasserstoff oder Helium) befindet. Die Anfangsbedingungen bzw. der Zustand werden im Laufrohr durch die Temperatur T_1 , den Druck p_1 und die Dichte ρ_1 charakterisiert, im Treibrohr entsprechend durch T_4 , p_4 und ρ_4 .

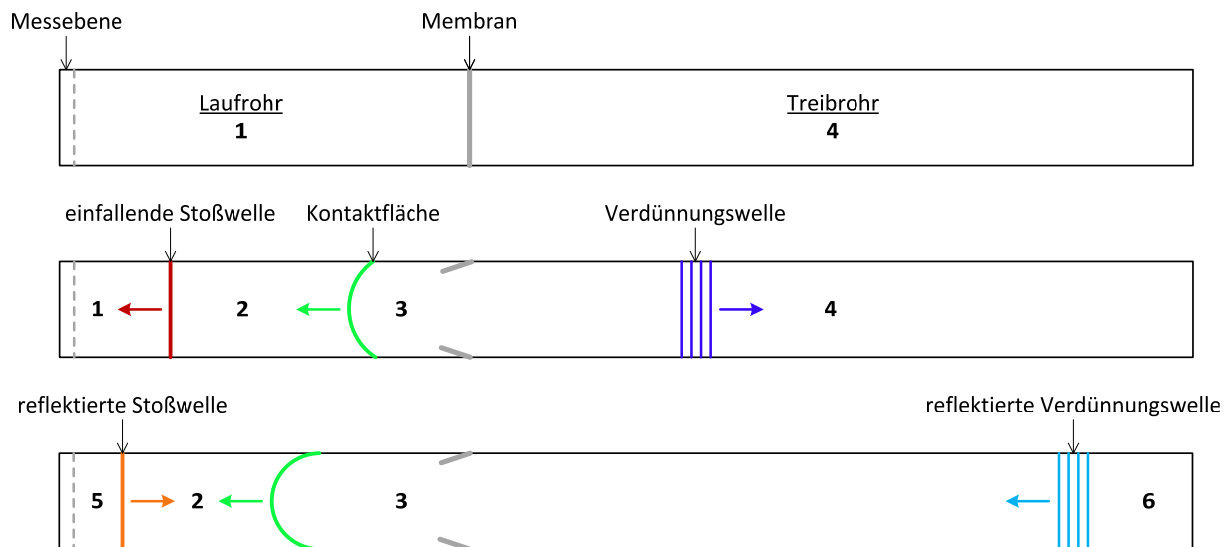


Abb. 24: Funktionsprinzip eines Stoßrohres – oben: Anfangszustand im Stoßrohr, Mitte: Ausbildung der einfallenden Stoßwelle und Verdünnungswelle sowie einer Kontaktfläche nach Bersten der Membran, unten: Reflexion der Wellen am Ende vom Lauf- bzw. Treibrohr; die Zahlen kennzeichnen den jeweiligen Zustand [172]

Für die Erzeugung der Stoßwelle wird der Druck des Treibgases solange erhöht, bis die Membran birst, woraufhin sich im Laufrohr eine Stoßwelle ausbildet, welche sich mit Überschallgeschwindigkeit in Richtung des Laufrohrendflansches, wo sich die Messebene befindet, ausbreitet (Abb. 24, Mitte) [172]. In entgegengesetzter Richtung entsteht eine Verdünnungswelle, welche zum Treibrohrende propagiert und aufgrund von Temperatur- und Geschwindigkeitsgradienten innerhalb der Welle aufgefächert wird (daher auch die synonyme Bezeichnungen Verdünnungsfächer oder Expansionsfächer). Die Stoßwelle breitet sich im Laufrohr aus, was zur Kompression und Erwärmung des Testgases führt, wodurch dieses in den Zustand 2 (T_2, p_2, ρ_2) übergeht. Das Testgas wird dabei durch die Kontaktfläche vom expandierenden Treibgas (T_3, p_3, ρ_3) getrennt. Für diese beiden Bereiche ist charakteristisch, dass der Druck und die Geschwindigkeit u identisch sind ($p_2 = p_3, u_2 = u_3$), die Temperatur und die Dichte unterscheiden sich jedoch voneinander ($T_2 \neq T_3, \rho_2 \neq \rho_3$) [173].

Trifft die einfallende Stoßwelle auf den Endflansch des Laufrohres, wird sie reflektiert und läuft in die Gegenrichtung zurück. Das Gas hinter der einfallenden Stoßwelle im Zustand 2 wird durch die reflektierte Stoßwelle nochmals komprimiert und erhitzt, welches mit dem Zustand 5 (T_5, p_5, ρ_5) des Testgases hinter der reflektierten Stoßwelle bezeichnet wird. Das Erreichen dieses Zustandes stellt die Initialisierung der Reaktionsrandbedingungen für die Zündverzugszeitmessungen dar. Gleiches passiert auch mit der Verdünnungswelle am Endflansch des Treibrohres (Abb. 24, unten), durch den das Treibergas den Zustand 6 erreicht. Die Bedingungen T_5, p_5 und ρ_5 hinter der reflektierten Stoßwelle können solange aufrechterhalten werden, bis die reflektierte Stoßwelle die Kontaktfläche passiert. Durch die bei den typischen Bedingungen, z. B. Luft als Testgas und Helium als Treibergas, nicht

angepasste Impedanz des Treibergases an die des Testgases, wird die reflektierte Stoßwelle beschleunigt, woraufhin eine Dekompressionswelle die Bedingungen T_5 , p_5 und ρ_5 hinter der reflektierten Stoßwelle beendet. Die Impedanz beschreibt den Widerstand der Stoßwelle bei der Ausbreitung in ein anderes Medium, d. h. beim Zusammentreffen mit der Kontaktfläche; je größer der Impedanzunterschied zwischen Test- und Treibergas ist, desto stärker wird die Stoßwelle reflektiert. Wird also die Impedanz des Treibergases durch den Zusatz eines schwereren Gases angepasst, so können idealerweise die Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle solange aufrecht erhalten werden, bis die reflektierte Verdünnungswelle den Endflansch erreicht und das Testgas dekomprimiert. Damit bleiben die Bedingungen bzw. Eigenschaften T_5 , p_5 und ρ_5 hinter der reflektierten Stoßwelle über einen längeren Zeitraum erhalten, wodurch dieser Bereich besonders für die Messung der Zündverzugszeit geeignet ist [172].

Der Druck (p_5) und die Temperatur T_5 hinter der reflektierten Stoßwelle, welche für die Auswertung erforderlich sind, können anhand der folgenden Gleichungen berechnet werden [172, 174, 175]:

$$T_5 = \frac{\left[\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1}\right) \cdot Ma_1^2 - 2\right] \cdot \left[2Ma_1^2 + \left(\frac{3-\kappa}{\kappa-1}\right)\right]}{\left(\frac{\kappa+3}{\kappa-1}\right)^2 \cdot Ma_1^2} \cdot T_1, \quad (11)$$

$$p_5 = \frac{\left[\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1}\right) \cdot Ma_1^2 - 2\right] \cdot \left(\frac{2\kappa}{\kappa-1}\right) \cdot Ma_1^2 - 1}{Ma_1^2 \cdot \left(\frac{2}{\kappa-1}\right) \cdot \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1}\right)} \cdot p_1. \quad (12)$$

Für die Anwendung der Gleichungen (11) und (12) müssen allerdings die folgenden idealisierten Annahmen bzw. Vereinfachungen gelten [172, 175]:

- Das Gas im Laufrohr weist eine konstante Wärmekapazität auf (es gilt die Annahme des idealen Gases).
- Da die reaktive Mischung stark verdünnt ist, kann die entstehende Reaktionswärme vernachlässigt werden.
- Wechselwirkungen der Stoßwelle mit der Stoßrohrwand können ebenfalls vernachlässigt werden, da der Durchmesser des Stoßrohres gegenüber der Grenzschichtdicke genügend groß ist.
- Die Stoßwelle breitet sich entlang des Laufrohres als planare homogene Stoßfront mit einer konstanten Geschwindigkeit aus.

Die Temperatur T_1 sowie der Druck p_1 entsprechen den bekannten Anfangsbedingungen im Laufrohr. Zudem müssen die Mach-Zahl Ma_1 der einfallenden Stoßwelle und der mittlere Isentropenexponent κ der Gasmischung bekannt sein; diese sind gegeben durch:

$$\text{Ma}_1 = \frac{u_1}{a_1}, \quad (13)$$

$$\kappa = \sum x_i \cdot \kappa_i = \sum x_i \cdot \frac{c_{p,i}}{c_{v,i}}. \quad (14)$$

Der mittlere Isentropenexponent (oder auch Adiabatenexponent genannt) entspricht dem anhand des Stoffmengenanteils x_i gewichteten Mittelwert aller Einzelgrößen κ_i , welche sich wiederum aus dem Verhältnis der Wärmekapazitäten $c_{p,i}/c_{v,i}$ für jedes in der Mischung vorhandene Gas ergeben. Die für die Berechnung der Mach-Zahl erforderliche Geschwindigkeit u_1 der einfallenden Stoßwelle wird während des Experimentes bestimmt; die Schallgeschwindigkeit a_1 des Gasgemisches ergibt sich unter Verwendung der universellen Gaskonstante R und der mittleren molaren Masse M zu

$$a_1 = \sqrt{\frac{\kappa \cdot R \cdot T_1}{M}}. \quad (15)$$

Die Ausbildung der experimentellen Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle sind sowohl von den Betriebsbedingungen als auch von der Stoßrohrgeometrie abhängig [173] und lassen sich in aller Regel sehr gut reproduzieren. Dies gilt insbesondere für den Bereich direkt nach der reflektierten Stoßwelle, also für kurze Beobachtungszeiten. Daher lassen sich Literaturdaten für diese Bedingungen gut miteinander vergleichen. Sobald jedoch die nicht-idealen Einflüsse, also z.B. Wechselwirkung der reflektierten Stoßwelle mit einer wachsenden Grenzschicht, Dämpfung derselben und Wechselwirkung mit der Kontaktfläche, Auswirkung auf den initialen Zustand hinter der reflektierten Stoßwelle $T_5(t=0)$, $p_5(t=0)$ und $\rho_5(t=0)$ zeigen, ändern sich die Randbedingungen zeitabhängig und in einer von der Stoßrohrgeometrie abhängigen charakteristischen Weise. Für diesen Bereich der Messungen sind Literaturdaten nur eingeschränkt direkt miteinander vergleichbar.

4.3.3 Versuchsaufbau und Durchführung der Messung

Die Messungen zur Bestimmung der Zündverzugszeiten der Treibstoffkomponenten, der alternativen Treibstoffe sowie der Jet A-1-Treibstoffe wurden von Kollegen am Hochdruckstoßrohr durchgeführt, dessen Aufbau mit den enthaltenen Messaufnehmern sowie der Treibstoffvorbereitung und Gasversorgung in Abb. 25 gezeigt ist. Im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Funktionsprinzip eines Stoßrohres (Abschnitt 4.3.2) befindet sich zwischen Lauf- und Treibrohr ein Zwischenvolumen, welches sowohl zum Treibrohr als auch zum Laufrohr durch jeweils eine Membran getrennt ist.

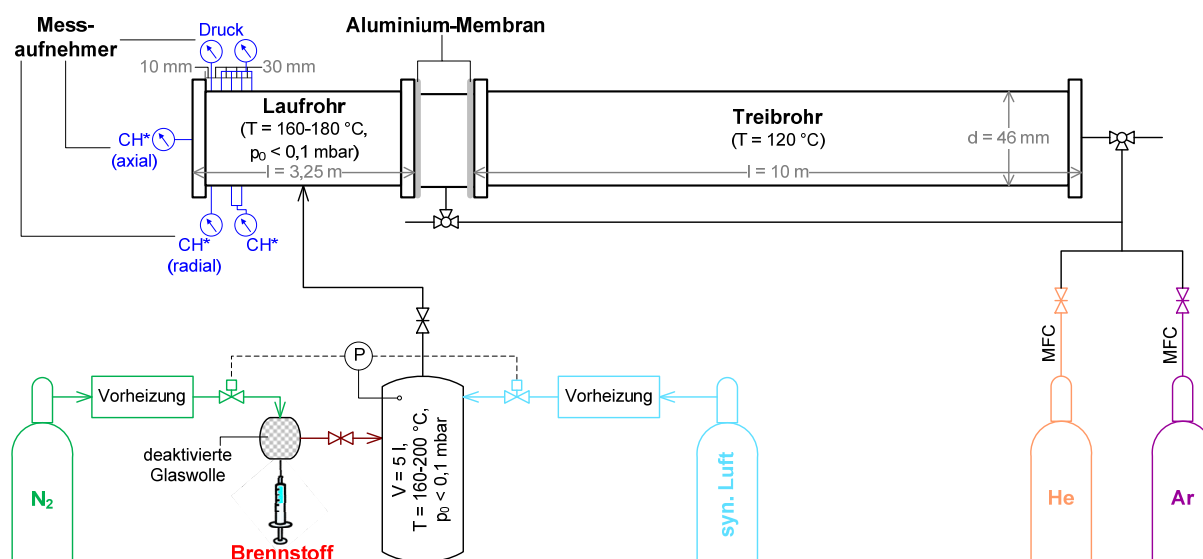


Abb. 25: Schema zum Aufbau des Hochdruckstoßrohres mit Messeinrichtungen, Vorbereitung der Treibstoff-Luft-N₂-Mischung und Gasversorgung zur Bestimmung der Zündverzugszeit (CH* – Emission angeregter CH-Radikale wird gemessen, d – Durchmesser des Stoßrohres, l – Länge von Treib- bzw. Laufrohr, MFC – Mass Flow Controller, p₀ – Druck des evakuierten Systems, V – Volumen des Vormischkessels)

Die im Stoßrohr ablaufenden Prozesse sind die gleichen wie bei der Verwendung von nur einer Membran, jedoch bietet der Aufbau eines Stoßrohres mit einem Zwischenvolumen zwischen zwei Membranen mehrere Vorteile: Zum einem ist der Start des Experimentes besser kontrollierbar [173]. Zu Beginn werden zunächst das Treibrohr und das Zwischenvolumen mit der Treibgas Mischung befüllt. Wenn der Druck im Zwischenvolumen in etwa halb so groß ist wie der Solldruck des Treibrohres, wird nur noch das Treibrohr weiter befüllt bis dessen Solldruck erreicht ist. Durch das Entlüften des Zwischenvolumens überschreitet die Treibrohrmembran als erstes ihre Berstgrenze und bricht auf, woraufhin auch die Laufrohrmembran bricht und sodann das Treibergas das Testgas komprimiert. Da das Zwischenvolumen im Vergleich zu dem Volumen des Treibrohres sehr klein ist, wird das zu Beginn eingestellte Druckverhältnis p_4/p_1 durch das Entlüften des Zwischenvolumens kaum beeinflusst. Daher besteht ein weiterer Vorteil darin, dass die Drücke von Treib- und Testgas sehr genau eingestellt werden können, was die experimentellen Bedingungen unabhängig vom Berstdruck der Membran macht und damit sowohl die Streuung verringert wie auch die Reproduzierbarkeit des Experimentes bzw. der Versuchsbedingungen (T_5 , p_5 , ρ_5) erhöht [173]. Die einfallende Stoßwelle bildet sich dann nach einer kurzen Distanz zur laufrohrseitigen Membran stromabwärts aus. Die Bedingungen T_2 , p_2 und ρ_2 und die Aufenthaltszeit hinter der einfallenden Stoßwelle sind dabei meistens so niedrig bzw. gering, dass davon ausgegangen werden kann, dass sich das Reaktionssystem während dieser Phase nicht signifikant verändert bis es durch die Reflexion der einfallenden Stoßwelle am

Endflansch die Reaktionsrandbedingungen T_5 , p_5 und ρ_5 erfährt. Dies ist durch die Emissionsdetektion am Endflansch meistens gut zu kontrollieren.

Vor Beginn jeder Messung wird eine Treibstoff-Luft-N₂-Mischung (der Stickstoff-Anteil beträgt 50 % und dient der Verdünnung des reaktiven Gemisches) in einem evakuierten und beheizten 5-l-fassenden Mischkessel hergestellt. Dazu wird zuerst eine definierte Treibstoffmenge auf deaktivierte Glaswolle gegeben, welche von einem heißen N₂-Strom (Reinheit 99,999 %, Fa. Linde) durchspült wird und den dabei verdampfenden Treibstoff in den Mischkessel trägt. Danach wird die ebenfalls vorgeheizte synthetische Luft (80 Vol-% N₂ + 20 Vol-% O₂, Reinheit 99,9995 %, Fa. Linde) dem Mischkessel hinzugefügt und der Durchmischungsprozess durch Rühren unterstützt. Das Einfüllen der Gase wird dabei mit Hilfe eines Manometers überwacht (siehe Abb. 25). Die Zeit für das Mischen der Gase, nach der die Treibstoff-Luft-N₂-Mischung in das Laufrohr eingefüllt wird, wie auch die Temperatur des Mischkessels sind abhängig vom Treibstoff. So kann die Mischzeit bei der Messung flüssiger Treibstoffe (Kohlenwasserstoffe) zwischen 10 und 30 min betragen und die Temperatur in einem Bereich von 160 °C bis 200 °C variieren [39, 40, 169, 170].

Das Stoßrohr wird ebenfalls vor jeder Messung evakuiert und kontinuierlich beheizt, um das Auskondensieren von Treibstoffen zu verhindern. Die Temperatur des Treibrohres ist dabei konstant bei 120 °C, während die Temperatur des Laufrohres je nach Art bzw. Eigenschaften des Treibstoffes zwischen 160 °C und 180 °C liegt. Das Treibrohr sowie das Zwischenvolumen werden mit einer variablen, aus Helium und Argon bestehenden Treibgas Mischung, unter Verwendung von zwei Massenflussreglern (Typ F-232M, Fa. Bronkhorst) befüllt [176], wobei Helium stets die Hauptkomponente der Treibgas Mischung bildet. Durch das Zumischen von Argon kann die Impedanz des Treibergases an die gewünschten Versuchsbedingungen angepasst [177] und zusätzlich die Messzeit verlängert werden [39, 40, 169]. Dadurch sind in dieser Stoßrohrkonfiguration störungsfreie Messungen von bis zu 10 ms möglich. Darüber hinaus müssen Störungen des Druckprofils durch Teilreflexionen der reflektierten Stoßwelle an den Resten der geborstenen Membranen in Kauf genommen werden, welche die Reaktionsrandbedingungen unterschiedlich stark verändern und deshalb zu einer erhöhten Messunsicherheit führen.

Wie oben bereits beschrieben, ist der Einfülldruck im Zwischenvolumen in etwa um die Hälfte kleiner als im Treibrohr. Mit dem Entlüften des Zwischenvolumens wird der Versuch gestartet und die Stoßwelle initiiert. Mit der Reflexion der Stoßwelle am Endflansch und den dadurch erzeugten Bedingungen (T_5 , p_5) wird die Testgas Mischung in ein zündfähiges System überführt. Die Temperatur (T_5) und der Druck (p_5) hinter der reflektierten Stoßwelle werden über die Gleichungen (11) und (12) bestimmt. Die Temperatur kann damit auf etwa ± 15 K genau bestimmt werden. Für den Druck werden Abweichungen vom Sollwert (16 bar) von bis zu 20 % noch akzeptiert, bei den meisten Messungen liegt die Streuung aber innerhalb von ± 10 %.

Verfolgt wird das Einsetzen der Zündung sowohl über die Messung der CH*-Chemilumineszenz bei einer Wellenlänge von 431 nm als auch über die Aufnahme des Druckprofils, wie es beispielhaft in Abb. 26 zu sehen ist. Die Detektion der CH*-Emission erfolgt sowohl senkrecht als auch parallel (1 cm entfernt) zum Endflansch (siehe Abb. 25); der Druckaufnehmer befindet sich ebenfalls in 1 cm Entfernung parallel zum Endflansch. An zwei weiteren Punkten in der Messebene kann zusätzlich noch die durch die Deflagrationswelle emittierte CH*-Chemilumineszenz detektiert werden. Zudem gehören zur Messebene noch vier weitere Druckaufnehmer, die der Bestimmung der Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle (u_1) dienen. Für die Erfassung der CH*-Emissionen wird je Messort ein Schmalbandfilter (spektrale Bandbreite 5 nm, Fa. Hugo Anders) und ein Photomultiplier (Typ R3896, Fa. Hamamatsu), der mit einem logarithmischem Verstärker (Typ HLVA-100, Fa. Femto) gekoppelt ist, verwendet. Als Drucksensoren dienen zwei piezo-elektrische Druckaufnehmer (Typ 112A22, Fa. PCB und Typ 603B, Fa. Kistler) [169, 170].

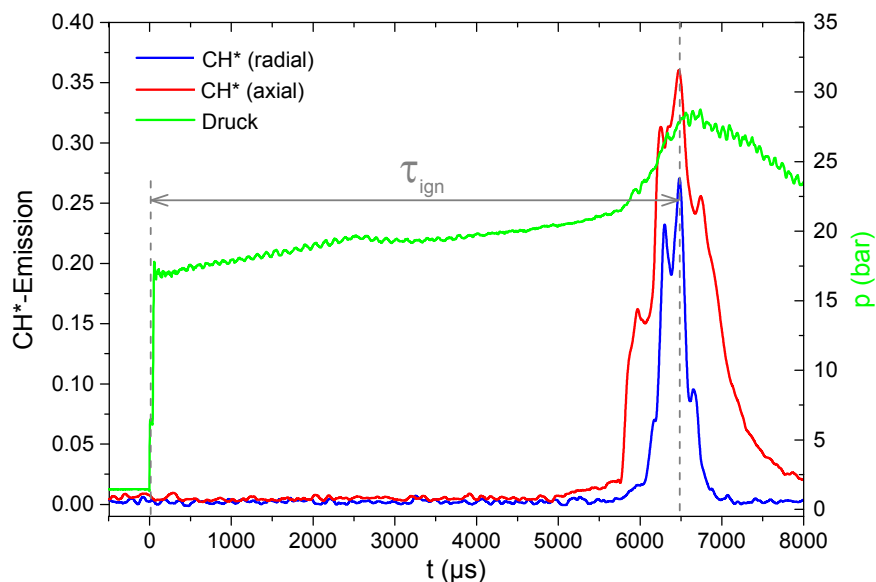


Abb. 26: CH*-Emissions- und Druckprofil bei der Messung der Zündverzugszeit (τ_{ign}) von Farnesan mit synthetischer Luft als Oxidator in 1:2-Verdünnung mit Stickstoff ($\varphi = 1,0$; $T_5 = 833$ K; $p_5 = 16,85$ bar) [170]

Wie in Abb. 26 gezeigt, wird die Zündverzugszeit aus der Zeitdifferenz zwischen der Initiierung des zündfähigen Systems (gekennzeichnet durch $p(t_0) = p_5 \approx 16$ bar) und dem Erreichen der maximalen CH*-Emissionen bestimmt. Bei den durchgeführten Messungen wurde dafür überwiegend das CH*-Signal in 1 cm Entfernung vom Endflansch verwendet. Nur wenn die Zündverzugszeiten kleiner als $100 \mu\text{s}$ sind, kann es vorteilhafter sein, die direkt am Endflansch detektierte CH*-Emission zu verwenden, da bei dieser keine Laufzeitkorrektur der Deflagrationswelle nach der Zündung berücksichtigt werden muss.

Der Druckverlauf in Abb. 26 gibt ein charakteristisches Druckprofil für die Vorgänge im Stoßrohr wieder: Zu Beginn ist ein zweistufiger Druckanstieg zu erkennen, der durch die einfallende und reflektierte Stoßwelle verursacht wird. Der darauffolgende, wesentlich flachere Druckanstieg wird durch gasdynamische Effekte verursacht, die aus der Wechselwirkung der reflektierten Stoßwelle mit dem entgegenkommenden Gas resultieren. Bei etwa 2500 μs kommt es dann zu einem flachen Druckabfall durch das Passieren der Kontaktfläche durch die reflektierte Stoßwelle. Der letzte Druckanstieg resultiert aus der Ausbreitung der reflektierten Stoßwelle in das Treibgas sowie aus der Wärmefreisetzung durch den eingeleiteten Zündprozess [170].

4.3.4 Messergebnisse

Die Zündverzugszeiten der konventionellen und alternativen Treibstoffe, der Treibstoffkomponenten sowie des Surrogates wurden in Abhängigkeit der Temperatur (T_5) für einen φ -Wert von 1,0 bei einem Druck (p_5) von 16 bar gemessen. Dabei wurden alle Treibstoff-Oxidator-Mischungen um 50 % mit Stickstoff verdünnt (als Oxidator diente synthetische Luft). Im Folgenden sollen die von Kollegen zur Verfügung gestellten Messergebnisse näher ausgewertet werden [178].

Die Darstellung der Ergebnisse in den Abbildungen 27 bis 30 (ab S. 77) zeigt, dass, für alle Messungen zusammen betrachtet, zwei Temperaturbereiche unterschieden werden können. Bei Temperaturen oberhalb von 1100 K weisen alle untersuchten Treibstoffe und Treibstoffkomponenten sowie das Surrogat sehr ähnliche, teilweise fast identische Zündverzugszeiten auf. Lediglich für das AtJ-SPK (siehe Abb. 27) ist ein etwas längerer Zündverzug bei hohen Temperaturen zu beobachten.

Bei niedrigeren Temperaturen zeigen sich sowohl beim Vergleich der Treibstoffkomponenten als auch beim Vergleich der alternativen und konventionellen Treibstoffe deutlichere Unterschiede. Neben dem bereits angesprochenen etwas längeren Zündverzug des AtJ-SPK bei hohen Zündtemperaturen, weist dieser alternative Treibstoff auch bei niedrigeren Temperaturen (unterhalb von 1000 K) längere Zündverzugszeiten auf. Dass AtJ-SPK im Vergleich zu Farnesan durch längere Zündverzugszeiten und damit auch durch eine geringere Reaktivität charakterisiert ist, wurde auch von Min et al. [56] bzw. Valco et al. [57] sowie von Flora et al. [58] festgestellt.

Bedingt durch die limitierte Messzeit waren für das AtJ-SPK zudem nur Messungen bis zu einer Temperatur von etwa 840 K möglich. Sowohl für das Farnesan als auch für den Jet A-1-Treibstoff 123-Jet konnten hingegen auch noch bei 690 K bzw. 660 K Zündverzugszeiten gemessen werden. In Abb. 27 ist zu erkennen, dass sich bei diesen beiden Treibstoffen in einem Temperaturbereich von etwa 690 K bis 830 K die Zündverzugszeit nicht oder nur geringfügig ändert. Die Abnahme oder Konstanz der Zündverzugszeit bei sinkender Temperatur zeigt den NTC-Bereich an, in welchem sich die

Reaktivität mit abnehmender Temperatur nicht ändert oder sogar negativ wird (siehe Abschnitt 2.2 ab S. 20). Für das Jet A-1 (123-Jet) scheint sich die Zündverzugszeit in der Tat auch kurzzeitig mit steigender Temperatur zu verlängern. Bei Farnesan streuen die Werte etwas mehr, weshalb nicht eindeutig gesagt werden kann, ob diese Beobachtung für das Jet A-1 (123-Jet) auch für Farnesan zutrifft. Da das NTC-Verhalten bei n-Alkanen besonders stark ausgeprägt ist (siehe z. B. [25] und [125]) und hier auch der Jet A-1-Treibstoff 123-Jet einen sehr gut erkennbaren NTC-Bereich zeigt, kann angenommen werden, dass das 123-Jet einen hohen Anteil an n-Alkanen erhält, die das Zündverhalten bestimmen. Für den Jet A-1-Treibstoff Ref.8199 wurden die Zündverzugszeiten zwar nicht bei niedrigen Temperaturen bestimmt [39, 40], aufgrund von dessen Gaschromatogramm, welches deutliche n-Alkan-Peaks zeigt (siehe Abb. 6 im Abschnitt 3.1 auf S. 30), kann allerdings angenommen werden, dass das Zündverhalten des Ref.8199 in diesem Temperaturbereich analog dem des 123-Jets sein dürfte.

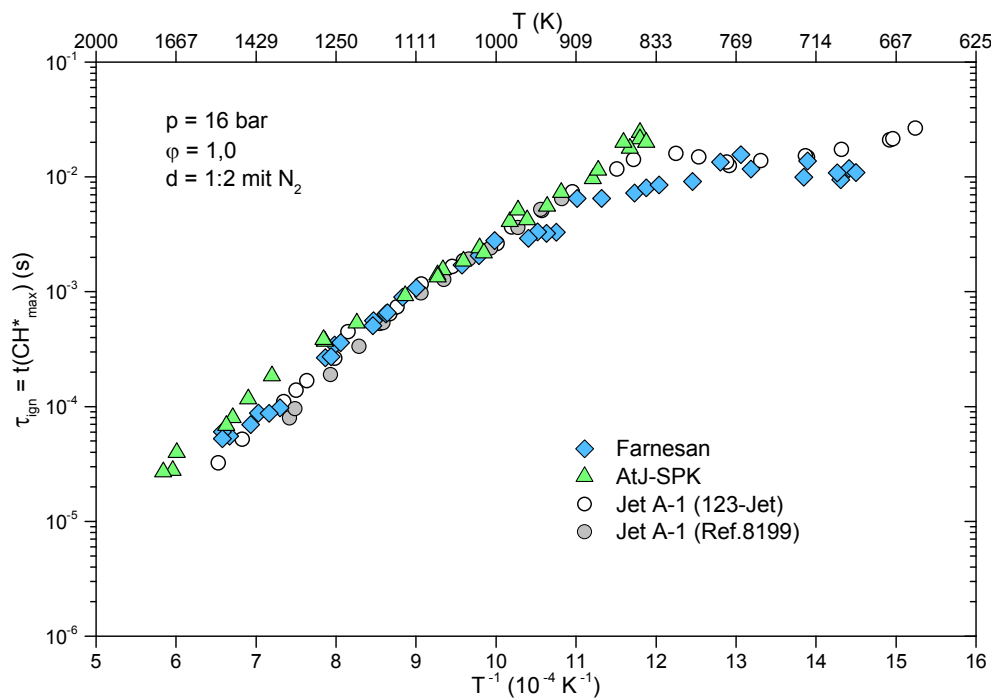


Abb. 27: Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Temperatur für die alternativen Treibstoffe Farnesan und AtJ-SPK sowie für zwei konventionelle Jet A-1-Treibstoffe; Messbedingungen: Druck (p_5) = 16 bar, $\varphi = 1,0$, Oxidator: synthetische Luft (80 Vol-% N_2 + 20 Vol-% O_2), Verdünnung (d): 50 % mit Stickstoff [178]

Eine ähnliche Betrachtung ergibt sich auch für den Vergleich der aromatenhaltigen alternativen Treibstoffe mit Jet A-1 (siehe Abb. 28). Während für das AtJ-SKA nur ein Abflachen der Kurve bei niedrigen Temperaturen festzustellen ist, zeigt neben dem Jet A-1 (123-Jet) auch das ReadJet ein erkennbares NTC-Verhalten. Auch in diesen beiden Fällen ist die Reaktivität auf die Zusammensetzung dieser alternativen Treibstoffe zurückzuführen. Die im Abschnitt 3.2 gezeigten Gaschromato-

gramme (Abb. 10, S. 36) zeigen, dass das Readijet einen signifikanten Anteil an n-Alkanen enthält, während das AtJ-SKA überwiegend aus iso-Alkanen besteht.

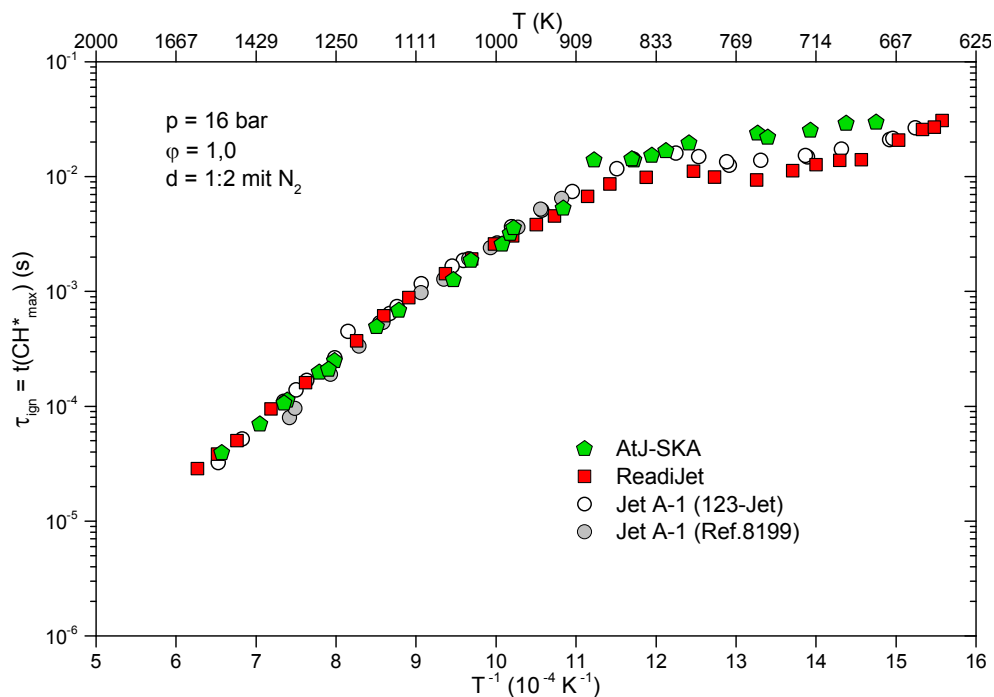


Abb. 28: Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Temperatur für die alternativen Treibstoffe AtJ-SKA und Readijet sowie für zwei konventionelle Jet A-1-Treibstoffe; Messbedingungen: Druck (p_5) = 16 bar, $\varphi = 1,0$, Oxidator: synthetische Luft (80 Vol-% N_2 + 20 Vol-% O_2), Verdünnung (d): 50 % mit Stickstoff [178]

Analog zeigt sich auch für den Vergleich der Treibstoffkomponenten in Abb. 29, dass das lineare n-Dodecan ein deutliches NTC-Verhalten zeigt, währenddessen das verzweigte Isooctan diese Eigenschaft nicht aufweist. Gleiches gilt auch für den Aromaten n-Propylbenzol, dessen Zündverzugszeiten mit denen des Isooctans nahezu identisch sind, obwohl sich die Molekülstrukturen deutlich voneinander unterscheiden. Im Gegensatz zur Betrachtung der laminaren Flammgeschwindigkeit ist damit die Reaktivität (im Vergleich z. B. zum n-Dodecan) des n-Propylbenzols, was das Zündverhalten betrifft, ähnlich gering wie die des Isooctans. Bezüglich des n-Propylcyclohexans fällt auf, dass diese Treibstoffkomponente nur geringfügig kürzere Zündverzugszeiten als das n-Dodecan zeigt und zudem ein sichtbares NTC-Verhalten aufweist, wenn auch schwächer ausgeprägt als beim n-Dodecan. Entsprechend der Ergebnisse der laminaren Flammgeschwindigkeit ist auch beim Vergleich der Zündverzugszeiten der Treibstoffkomponenten mit denen des Jet A-1 (123-Jet) festzustellen, dass die Werte des Jet A-1, welches ein Vielkomponentengemisch ist und alle Strukturgruppen enthält, zwischen den Ergebnissen der einzelnen Komponenten liegen.

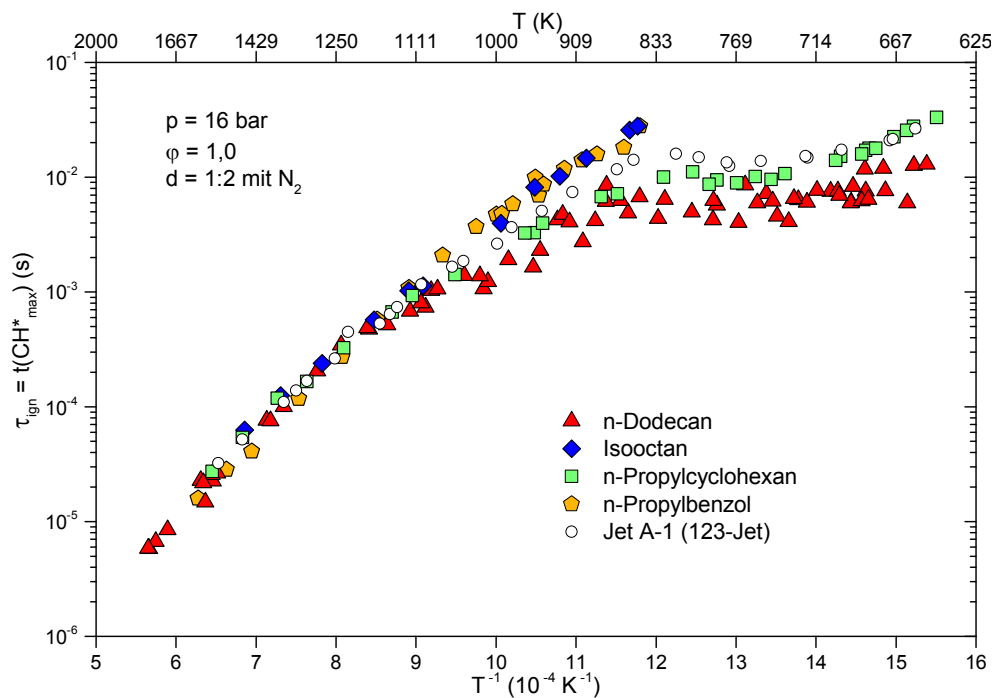


Abb. 29: Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Temperatur für die Treibstoffkomponenten n-Dodecan, Isooctan, n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol sowie für den konventionellen Jet A-1-Treibstoff 123-Jet; Messbedingungen: Druck (p_5) = 16 bar, $\varphi = 1,0$, Oxidator: synthetische Luft (80 Vol-% N_2 + 20 Vol-% O_2), Verdünnung (d): 50 % mit Stickstoff [178]

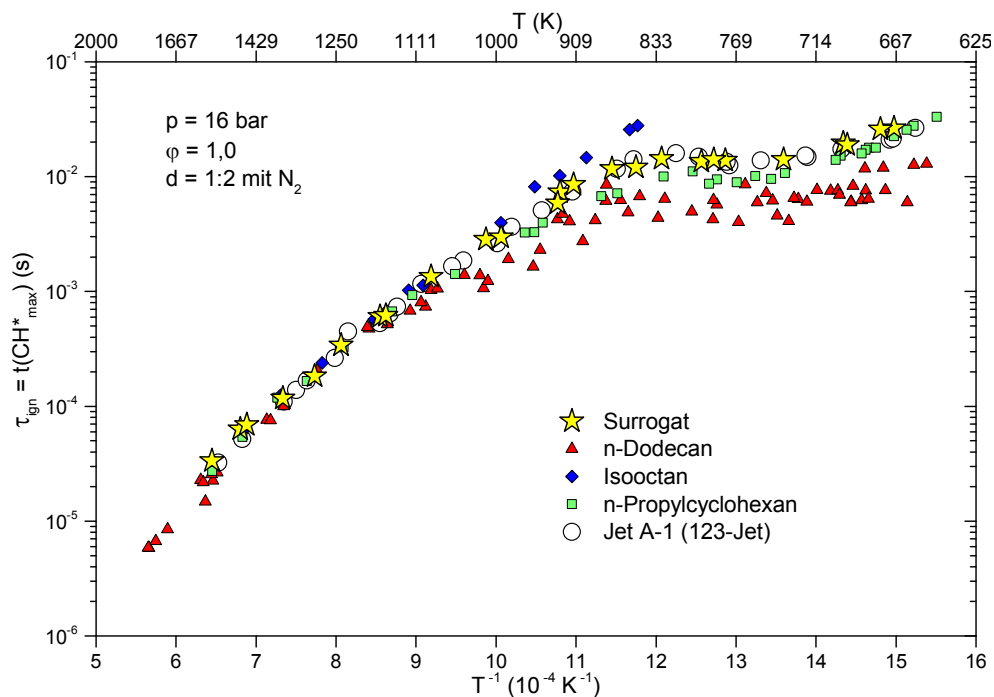


Abb. 30: Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Temperatur für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) und seinen reinen Komponenten sowie für den konventionellen Jet A-1-Treibstoff 123-Jet; Messbedingungen: Druck (p_5) = 16 bar, $\varphi = 1,0$, Oxidator: synthetische Luft (80 Vol-% N_2 + 20 Vol-% O_2), Verdünnung (d): 50 % mit Stickstoff [178]; für eine bessere Übersicht sind die Symbole der Treibstoffkomponenten kleiner dargestellt

Wie in Abb. 30 zu sehen ist, sind die Zündverzugszeiten des Surrogates nahezu identisch mit denen des 123-Jets. Dies ist insofern interessant, als dass es sich beim Surrogat zwar auch um eine Treibstoffmischung handelt, diese allerdings nur aus drei Komponenten besteht und zudem keine Aromaten enthält. Aus den Ergebnissen in Abb. 30 ist ferner zu erkennen, dass das Surrogat auch in den Zündverzugszeiten seiner Hauptkomponente – dem n-Propylcyclohexan – sehr ähnlich ist und daher auch einen NTC-Bereich aufweist. Die im Vergleich zum n-Propylcyclohexan leichte Verschiebung zu längeren Zündverzugszeiten lässt sich auf den Einfluss des weniger reaktiven Isooctans zurückführen.

5 ZUSAMMENHANG ZWISCHEN STRUKTUR UND REAKTIVITÄT

Sowohl die experimentellen Ergebnisse der laminaren Flammgeschwindigkeit als auch die der Zündverzugszeit haben gezeigt, dass es zwischen den einzelnen Treibstoffkomponenten brennstoffspezifische Unterschiede gibt, die durch die verschiedenen Molekülstrukturen verursacht werden. Auch zwischen den Treibstoffen lassen sich vor allem bei den Zündverzugszeiten Unterschiede erkennen, die auf die Zusammensetzung zurückzuführen sind – und damit wieder auf die Molekülstruktur der enthaltenen Komponenten.

Besonders deutlich werden diese Unterschiede bei dem Vergleich von n-Dodecan, welches eine rein lineare Struktur aufweist, mit Isooctan, einem stark verzweigten Molekül. Ebenfalls interessant ist ein Vergleich zwischen n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol, da beide eine ringförmige Struktur mit einer C₃H₇-Seitenkette aufweisen. Während im n-Propylcyclohexan der Kohlenstoffring vollständig mit Wasserstoffatomen gesättigt ist, handelt es sich bei der Ringstruktur im n-Propylbenzol um ein aromatisches System. Daher können Unterschiede bei den experimentellen Ergebnissen direkt auf die Struktur der beiden Komponenten zurückgeführt werden und so der Einfluss des aromatischen Systems betrachtet werden.

5.1 Vergleich von n-Dodecan und Isooctan

Die Abbildungen 31 und 32 zeigen den direkten Vergleich der experimentellen Ergebnisse zwischen n-Dodecan und Isooctan. Zusätzlich sind jeweils auch die Ergebnisse der Messungen des Farnesans eingezeichnet. Wie bei Isooctan (2,4,4,-Trimethylpentan) handelt es sich bei Farnesan (2,6,10-Trimethyldodecan) zwar auch um ein verzweigtes Molekül mit insgesamt drei Methylseitenketten, jedoch besteht Farnesan aus mehr Kohlenstoffatomen und weist daher die längere Hauptkette auf, weswegen der Verzweigungsgrad im Farnesanmolekül wesentlich geringer ist als bei Isooctan (siehe Strukturformel des Farnesans in Abb. 8 auf S. 36 bzw. von Isooctan in Tab. 6 auf S. 41). Entsprechend diesem, im Vergleich zu n-Dodecan und Isooctan, mittleren Verzweigungsgrad liegen auch die Ergebnisse des Farnesans zwischen denen von n-Dodecan und Isooctan. Der Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten in Abb. 31 zeigt, dass n-Dodecan auch gegenüber Farnesan eine wesentlich höhere Flammgeschwindigkeit aufweist, während die des Isooctans am geringsten ist.

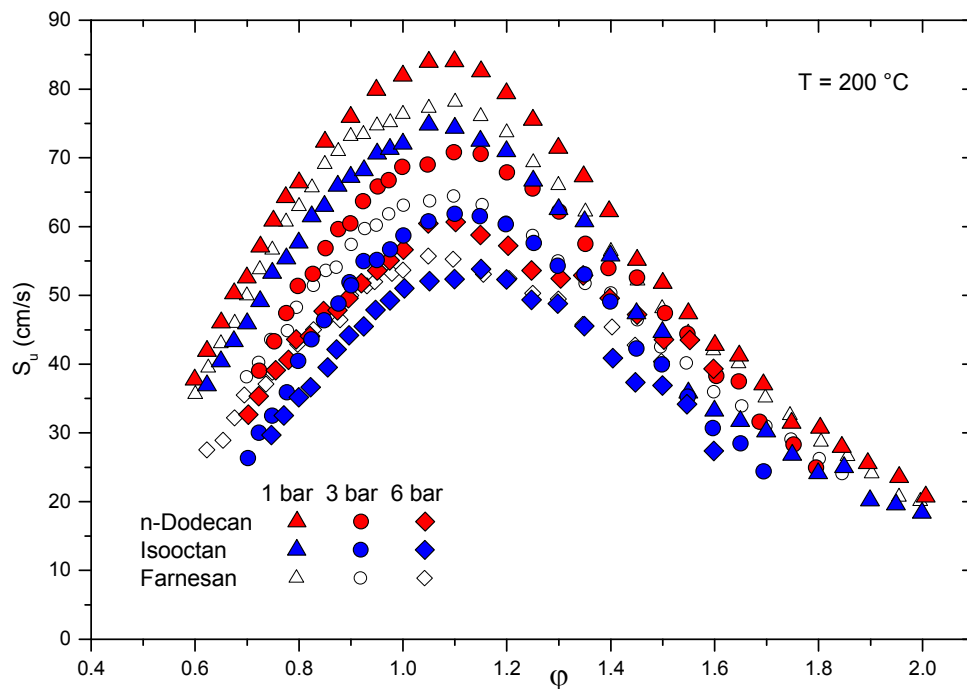


Abb. 31: Vergleich der gemessenen laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit vom Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis (ϕ) für n-Dodecan, Isooctan und Farnesan

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Zündverzugszeiten (siehe Abb. 32): Wie in der Diskussion der Messergebnisse bereits bemerkt, liegen die Zündverzugszeiten für alle Treibstoffe bzw. Treibstoffkomponenten bei Zündtemperaturen oberhalb von 1100 K zwar recht nah bei einander. Bei zunehmend kleineren Temperaturen ergeben sich hingegen deutliche Unterschiede (siehe Abschnitt 4.3.4, ab S. 76). Während Isooctan den längsten Zündverzug aufweist, ist die des Farnesans und des n-Dodecans wesentlich kürzer. Auch zwischen Farnesan und n-Dodecan ist noch ein kleiner Unterschied zu erkennen. So zeigt Farnesan tendenziell kürzere Zündverzugszeiten als n-Dodecan.

Da sowohl kleinere laminare Flammgeschwindigkeiten als auch ein steilerer Anstieg bei den Zündverzugszeiten auf eine geringere Reaktivität schließen lassen (bzw. umgekehrt größere Flammgeschwindigkeiten und eine flachere Steigung der Zündverzugszeiten auf eine höhere), bekräftigen die Messergebnisse der beiden Experimente die Aussage, dass die aufgezeigten Unterschiede vor allem zwischen n-Dodecan und Isooctan durch die Struktur der Moleküle verursacht werden. Dabei ist mit Blick auf die Ergebnisse des Farnesans noch auffällig, dass dessen Ergebnisse bei der Messung der Flammgeschwindigkeit näher am Isooctan liegen, während es bei den Zündverzugszeiten dem n-Dodecan wesentlich ähnlicher ist und auch ein angedeutetes NTC-Verhalten erkennbar scheint, wie er für vor allem für lineare Alkane typisch ist. Der Grund für diese Beobachtung könnte zu einem in der Molekülgröße liegen, da viele physikalische und chemische Eigenschaften auch von der Molekülgröße (Anzahl der im Treibstoff vorhandenen Kohlenstoffatome) abhängig sind [11]. Dadurch ließe

sich auch erklären, warum sich für AtJ-SPK, dessen Moleküle einen ähnlichen hohen Verzweigungsgrad wie Isooctan aufweisen (siehe Abb. 9), eine etwas höhere Flammgeschwindigkeit und eine niedrigere Zündverzugszeit ergibt. Im Vergleich zum Isooctan ist AtJ-SPK damit der reaktivere Treibstoff. Des Weiteren kommt bei der Betrachtung der Zündverzugszeiten noch hinzu, dass bei Temperaturen kleiner als 1100 K die Peroxidchemie (siehe Abschnitt 2.2, (R14) bis (R27) ab S. 23) von Bedeutung ist, welche sich unterschiedlich auf die Änderung der Reaktivität der verschiedenen Treibstoffe in diesem Temperaturbereich auswirkt und zudem eine Druckabhängigkeit aufweist.

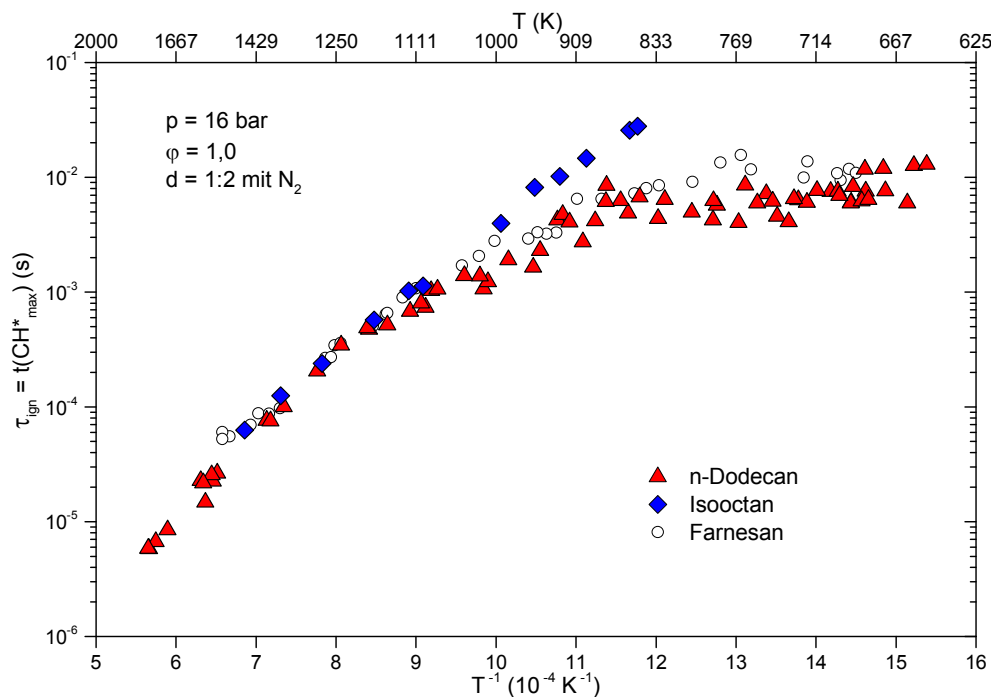


Abb. 32: Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Starttemperatur für n-Dodecan, Isooctan und Farnesan

Es ist bekannt, dass vor allem bei niedrigen Temperaturen die Radikalbildung sehr stark von der Molekülstruktur abhängt [179], was auch für die untersuchten Treibstoffkomponenten durch die Experimente bestätigt wurde. Im Folgenden sei daher gezeigt, dass sich der Unterschied in der Reaktivität zwischen n-Dodecan und Isooctan bereits durch die Betrachtung der möglichen H-Atomabspaltungen und einer darauffolgenden Zersetzungsreaktion erklären lässt.

Das Reaktionsschema in Abb. 33 zeigt zwei mögliche Zersetzungswege für den Abbau des n-Dodecans, die sich nach der Art des abgespaltenen H-Atoms und der daraus resultierenden β -Spaltung unterscheiden. Da n-Dodecan, wie auch alle anderen n-Alkane, nur primäre und sekundäre C-Atome enthält, gibt es nur zwei unterschiedliche Arten von H-Atomen, die bei der Startreaktion abgespalten werden können.

Erfolgt die Radikalbildung an einem primären C-Atom (blauer Reaktionsweg in Abb. 33), führt die darauffolgende β -Spaltung stets zur Bildung von Ethen und einem primären Alkylradikal. Wird ein H-Atom von einem sekundären C-Atom abgespalten (grüner Reaktionsweg in Abb. 33), resultiert aus der β -Spaltung die Bildung von einem Alken und eines nun wieder primären Alkylradikals. Der Abbau der primären Alkylradikale setzt sich in analoger Weise unter Bildung von Ethen fort. Hier zeigt sich auch, dass für die reine Betrachtung der Strukturabhängigkeit der Reaktivität die Temperatur nicht entscheidend ist. Aufgrund der im Vergleich zu einer primären C–H-Bindung niedrigeren Bindungsenergie einer sekundären C–H-Bindung ist bei niedrigen Temperaturen die H-Abspaltung an einem sekundären C-Atom zwar bevorzugt (siehe dazu auch Abschnitt 2.2, Tab. 2 auf S. 22). Da aber, wie gezeigt, die folgende β -Spaltung auch zu einem primären Alkylradikal führt, ist für die Bildung der Alkylradikale bei n-Dodecan (oder auch allgemein bei n-Alkanen) die Temperatur weniger entscheidend. Durch die β -Spaltung eines Alkylradikals verlaufen die Abbaureaktionen von n-Alkanen daher sehr schnell und die Gesamtkinetik wird vor allem durch die Geschwindigkeit der Oxidation kleinerer Intermediate, wie bspw. dem Ethen, bestimmt [180]. Bei niedrigeren Temperaturen ist außerdem die Radikalbildung durch die H-Abstraktion mit einem HO_2 -Radikal von größerer Bedeutung als die C–H-Bindungsspaltung (Vgl. Reaktion (R15) im Abschnitt 2.2 auf S. 23). Eine Abstraktionsreaktion verläuft umso schneller je besser das angreifende Teilchen an das Treibstoffmolekül herankommt. Da bei n-Alkanen keine Seitenketten vorhanden sind, die so einen Angriff aus räumlichen Gründen verhindern könnten, verläuft auch dieser Weg der Radikalbildung bei n-Alkanen sehr schnell.

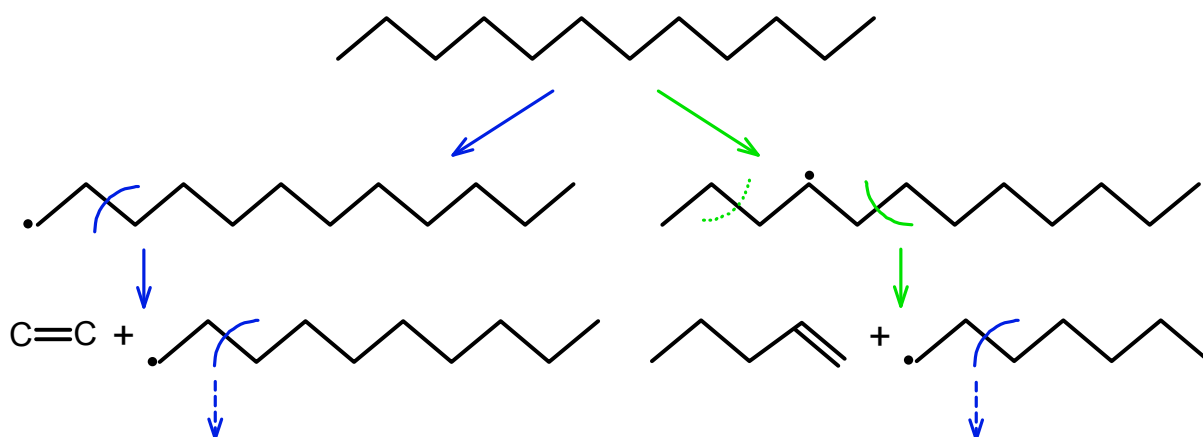


Abb. 33: Mögliche Abbaupfade bei der Verbrennung von n-Dodecan (die unterschiedlichen Farben kennzeichnen die Art des H-Atoms, das abgespalten wird, sowie die daraus resultierenden Folgereaktionen: blau – primäres H, grün – sekundäres H)

Wie in Abb. 34 gezeigt ist, weist Isooctan wesentlich mehr mögliche Abbaureaktionen auf, von denen in Abb. 34 nur einige beispielhaft dargestellt sind. Jedoch führen die gebildeten Intermediate zu einer Verlangsamung der Reaktion, wie weiter unten noch beschrieben wird. Die größere Anzahl an Abbaureaktionen im Vergleich zu n-Dodecan ist auf den hohen Verzweigungsgrad zurückzuführen

und darauf, dass Isooctan vier unterschiedliche C-Atome besitzt. Daher sind im Isooctan auch vier unterschiedliche C–H-Bindungen bzw. H-Atome enthalten:

- 9 primäre mit Bindung des C-Atoms zu einem quaternären C-Atom
- 6 primäre mit Bindung des C-Atoms zu einem tertiären C-Atom
- 2 sekundäre
- 1 tertiäres.

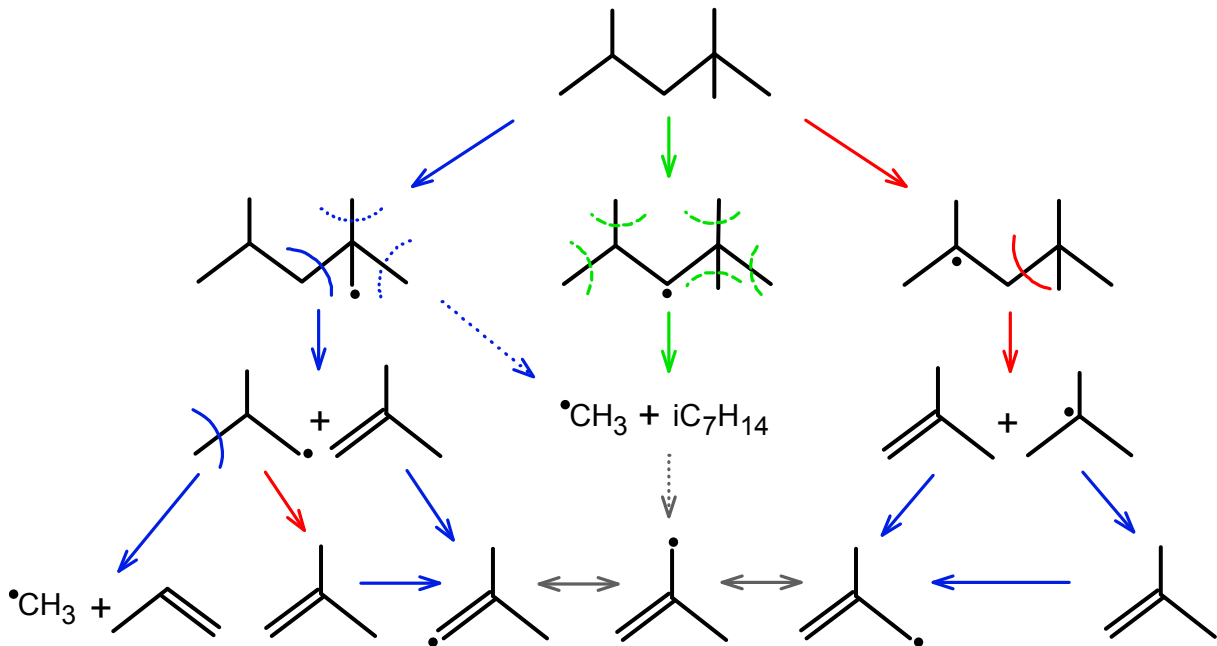


Abb. 34: Mögliche Abbaupfade bei der Verbrennung von Isooctan (die unterschiedlichen Farben kennzeichnen die Art des H-Atoms, das abgespalten wird, sowie die daraus resultierenden Folgereaktionen: blau – primäres H, grün – sekundäres H, rot – tertiäres H)

Aufgrund der Vielzahl an primären C–H-Bindungen ist es ungeachtet der Temperatur statistisch betrachtet am wahrscheinlichsten, dass an einem primären C-Atom die Radikalbildung erfolgt. Bei niedrigeren Temperaturen ist wegen der geringeren Bindungsenergie (siehe Abschnitt 2.2, Tab. 2 auf S. 22) die Radikalbildung am sekundären bzw. tertiären C-Atom denkbar.

Erfolgt die Abspaltung eines H-Atoms von einem primären C-Atom, welches an das quaternäre bindet, gibt es drei mögliche C–C-Bindungen, die durch die β -Spaltung getrennt werden können (blauer Reaktionsweg in Abb. 34), wobei zwei davon jeweils zur Bildung eines Methylradikals und eines Hepten-Isomers (iC_7H_{14}) führen. Die dritte Möglichkeit besteht in der Spaltung der Bindung zwischen dem tertiären (hier das β -C-Atom) und dem sekundären C-Atom, woraus die Bildung eines primären Butylradikals (das Radikal ist an einem primären C-Atom lokalisiert) und eines Isobutens resultiert. Das primäre Butylradikal kann nun durch die β -Spaltung einer C–C-Bindung zu einem Me-

thylradikal und Propen zersetzt werden. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, dass aus diesem Butylradikal das tertiäre H-Atom abgespalten wird, was wiederum zur Bildung von Isobuten führt.

Erfolgt der Angriff zur H-Atom-Abspaltung am sekundären C-Atom (grüner Reaktionsweg in Abb. 34), resultieren daraus fünf verschiedene Möglichkeiten für die β -Spaltung einer C–C-Bindung. Allerdings führen alle möglichen Spaltreaktionen zunächst wieder zur Bildung eines Methylradikals und eines iC_7H_{14} -Isomers. Aus der H-Atom-Abspaltung am tertiären C-Atom (roter Reaktionsweg in Abb. 34) ergibt sich hingegen nur eine Möglichkeit für die β -C–C-Bindungsspaltung, welche wieder zur Bildung von Isobuten und einem Butylradikal führt, wobei sich hier die Radikalstellung am tertiären C-Atom befindet. Dadurch kann dieses Butylradikal nur über die Abspaltung eines H-Atoms weiter abgebaut und in Isobuten überführt werden.

Aus den dargestellten Reaktionspfaden zum Abbau des Isooctans zeigt sich, dass als Intermediatspezies überwiegend Isobuten, Methylradikale und Hepten-Isomere gebildet werden. Dies gilt auch für die möglichen Reaktionen ausgehend von einer Radikalstellung an den primären C-Atomen, die an das tertiäre C-Atom binden. Die Bildung der genannten Intermediate, vor allem der Methylradikale und des Isobutens, ist die Ursache dafür, dass das Isooctan und ähnlich verzweigte Moleküle eine geringere Reaktivität als n-Alkane aufweisen, bei welchen die Bildung solcher Zwischenprodukte nicht (Isobuten) oder nur zu einem wesentlich geringeren Anteil (Methylradikal) möglich ist.

Das Methylradikal hemmt die Reaktivität, da es mit einem H-Atom zu Methan rekombinieren kann, wodurch dem System die reaktiven H-Radikale entzogen werden [180]. Aber auch das Methylradikal selbst steht dem Reaktionssystem dann als Kettenträger nicht mehr zur Verfügung. Bei Temperaturen unterhalb von 1200 K kann es zudem zur Rekombination zweier Methylradikale und bei noch niedrigeren Temperaturen zur Reaktion mit Sauerstoff kommen. Da diese Reaktionen mittels eines Stoßpartners ablaufen, sind diese auch vom Druck abhängig und verlaufen umso schneller je höher der Druck ist. Die geringere Reaktivität des Isobutens ist darauf zurückzuführen, dass in dem daraus gebildeten Isobutyl-Radikal das ungepaarte Elektron delokalisiert ist und dieses Intermediat daher mesomeriestabilisiert ist (in Abb. 34 durch die Grenzformeln mit grauen Doppelpfeile dargestellt) [58, 180].

Da das AtJ-SPK aus zwei hochgradig verzweigten Komponenten mit 12 bzw. 16 C-Atomen besteht (siehe Abschnitt 3.2, Abb. 9 auf S. 36), kann angenommen werden, dass es bei der Verbrennung ebenfalls Isobuten [58] und Methylradikale als Intermediate bildet. Dadurch erklärt sich für das AtJ-SPK auch die Tendenz zu geringeren laminaren Flammgeschwindigkeiten bzw. längeren Zündverzugszeiten und die damit verbundene geringere Reaktivität im Vergleich zu anderen alternativen bzw. auch zu konventionellen Treibstoffen.

5.2 Vergleich von n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol

Die experimentellen Ergebnisse für n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol sind in den Abbildungen 35 und 36 noch einmal zusammengefasst. Die Messungen der laminaren Flammgeschwindigkeiten ergeben lediglich bei einem Druck von 1 bar und in einem φ -Bereich zwischen 1,0 und 1,4 eindeutig höhere Werte für n-Propylcyclohexan (siehe Abb. 35). Bei höheren Drücken bzw. im übrigen φ -Bereich sind kaum Unterschiede erkennbar; teilweise zeigt sogar das n-Propylbenzol eine Tendenz zu höheren laminaren Flammgeschwindigkeiten. Etwas eindeutiger sieht das für die Messungen der Zündverzugszeiten aus (Abb. 36). Hier sind die Ergebnisse oberhalb von 1110 K zwar wieder nahezu identisch, bei kleineren Temperaturen zeigen sich für das n-Propylbenzol hingegen ein steilerer Anstieg und damit zunehmend längere Zündverzugszeiten als für das n-Propylcyclohexan, welches sogar ein NTC-Verhalten aufweist. Bezüglich der Reaktivität kann daher zumindest für niedrigere Temperaturen gefolgert werden, dass das n-Propylbenzol etwas reaktionsträger als das n-Propylcyclohexan ist.

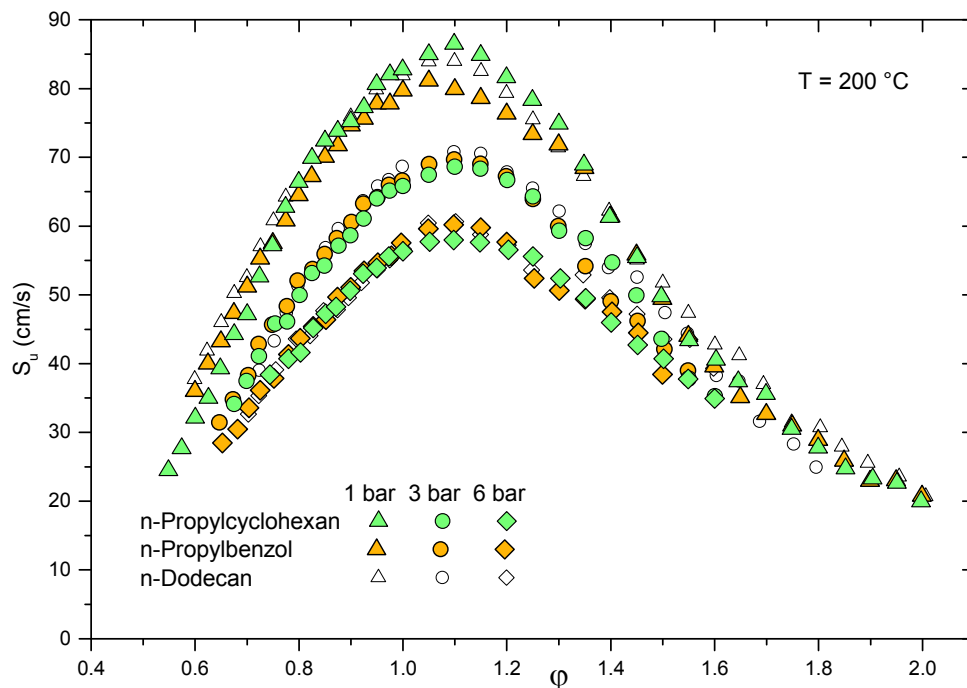


Abb. 35: Vergleich der gemessenen laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit vom Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis (φ) für n-Propylcyclohexan, n-Propylbenzol und n-Dodecan (Symbole für n-Dodecan tlw. durch andere überdeckt)

In den Abbildungen 35 und 36 sind zusätzlich noch die Messergebnisse für n-Dodecan eingezeichnet, welche zeigen, dass sich n-Propylcyclohexan sehr ähnlich zu n-Dodecan verhält. Daraus ergibt sich, dass die Radikalbildung am wahrscheinlichsten an einem C-Atom des Ringes erfolgt, worauf die

β -Spaltung zur Öffnung des Ringes führt und damit zur Bildung eines linearen oder einfach verzweigten Intermediates, wie es beispielhaft in Abb. 37 gezeigt ist [146]. Mit der Ringöffnung erklärt sich auch das erkennbare NTC-Verhalten des n-Propylcyclohexans, da dadurch die Peroxidchemie entsprechend der Reaktionen (R14) bis (R27) ablaufen kann (siehe Abschnitt 2.2. ab S. 23). Da die im Ring gebundenen C-Atome auch zahlenmäßig überwiegen, ist die Ringspaltung auch statistisch gesehen am ehesten zu erwarten. Insgesamt kann Propylcyclohexan allerdings sieben unterschiedliche Radikale bilden, die in der Folge auch zunächst nur zum Abbau der Seitenkette oder zur Bildung einer Doppelbindung unter Erhalt der Ringstruktur führen können [18, 145, 181].

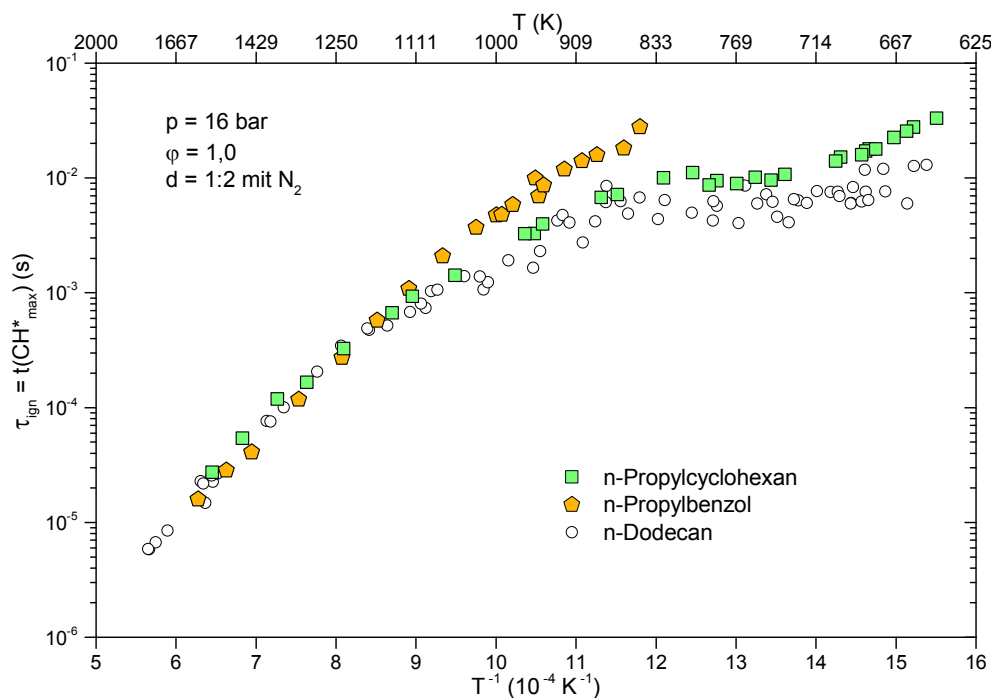


Abb. 36: Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Starttemperatur für n-Propylcyclohexan, n-Propylbenzol und n-Dodecan

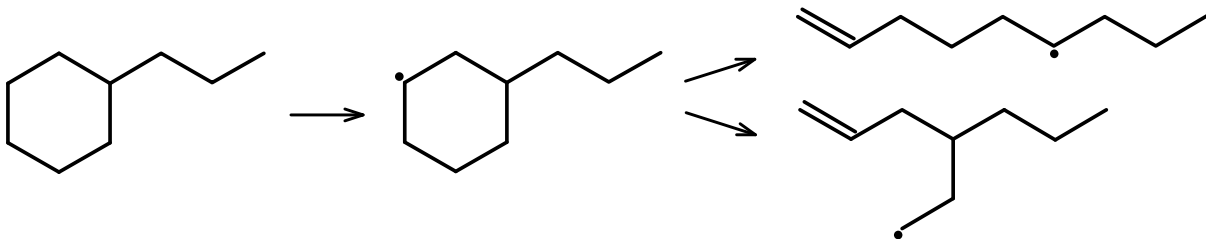


Abb. 37: Beispiel für die Ringöffnung im n-Propylcyclohexan als mögliche Startreaktion für den pyrolytischen bzw. oxidativen Abbau [146]

Der Abbau des n-Propylbenzols beginnt laut Darcy et al. [148] bei einer Temperatur von 1500 K überwiegend durch den Kontakt mit einem Stoßpartner, wodurch es unter Abspaltung eines Ethylradikals zur Bildung eines Benzylradikals kommt (siehe Abb. 38). Da Aromaten bereits ein delokalisiertes

tes Elektronensextett aufweisen, kann das ungepaarte Elektron des Benzylradikals in dieses integriert werden, sodass es auch hier zu einer Mesomeriestabilisierung kommt [123]. Ein stabileres Radikal erhöht gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationsreaktionen, d. h. analog zum Methylradikal kann das Benzylradikal mit einem H-Atom Methylbenzol (Toluol) bilden [22]. Demnach sind die Intermediate des n-Propylbenzols weit weniger reaktiv als dies bei n-Propylcyclohexan der Fall ist.

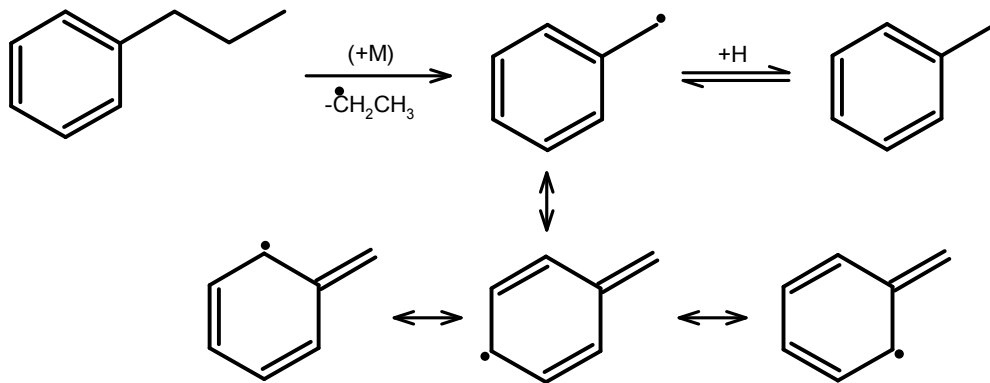


Abb. 38: Abbau von n-Propylbenzol unter Bildung des Benzylradikals als Intermediat mit typischen Folgereaktionen [120, 148, 182]

Dass sich der Reaktivitätsunterschied bei den Experimenten nur eindeutig bei den Zündverzugszeiten (und auch hier nur bei niedrigen Temperaturen), nicht aber bei den Flammgeschwindigkeiten widerspiegelt, wie das etwa beim Vergleich von n-Dodecan und Isooctan der Fall ist, kann anhand unterschiedlicher geschwindigkeitsbestimmender Reaktionen erklärt werden:

Wie im Abschnitt 2.2 (ab S. 20) gezeigt, besteht der prinzipielle Hauptunterschied zwischen der Oxidation von Aromaten und Alkanen darin, dass bei Aromaten die direkte Oxidation am Ring möglich ist. Da das aromatische System jedoch sehr stabil ist und daher nur langsam abgebaut wird, kann die Öffnung des aromatischen Rings der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Gesamtreaktion sein. Damit unterscheiden sich die kinetisch relevanten Reaktionen bei Aromaten grundlegend von denen der Alkane (gilt sowohl für lineare als auch für verzweigte und cyclische). Bei den Alkanen verläuft der Abbau der großen Alkylreste, vor allem bei hohen Temperaturen, so schnell, dass er für den Reaktionsfortschritt keine Bedeutung hat. Daher ist die Geschwindigkeit der Alkanoxidation lediglich durch die Geschwindigkeit der Oxidation kleinerer Spezies mit ein bis drei C-Atomen bestimmt [19].

Da die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen sich in ihren Mechanismen so grundlegend unterscheiden, ist anzunehmen, dass dies auch für deren Druck- und Temperaturabhängigkeit gilt. Wie in Abb. 38 zu sehen, verläuft der Abbau des n-Propylbenzols zum Benzylradikal mit Hilfe eines Stoßpartners [148], was eine Ursache dafür sein kann, dass bei höheren Drücken die laminare Flammgeschwindigkeit des n-Propylbenzols sogar geringfügig höher ist als die des n-Propylcyclohexans und

zudem fast identisch mit der des n-Dodecans ist. Durch das Vorhandensein des Stoßpartners erhöht sich mit steigendem Druck die Konzentration und damit die Zahl der effektiven Stöße, sodass sich folglich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Bei Temperaturen von unter 1000 K ist die Bildung des Benzylradikals als Startreaktion für die Oxidation des n-Propylbenzols von geringerer Bedeutung, dafür überwiegt die H-Atom-Abstraktion von der n-Propylseitenkette [148]. Während beim n-Propylcyclohexan nahezu jedes beliebige H-Atom vom Ring wie auch von der Seitenkette angegriffen werden kann, ist dieser Reaktionsschritt beim n-Propylbenzol auf die Seitenkette limitiert. Wie bereits beschrieben, ist bei noch niedrigeren Temperaturen die Oxidation des n-Propylcyclohexans dann durch die Peroxidchemie gekennzeichnet. Der Abbau des n-Propylbenzols ist hingegen überwiegend durch Reaktionen an der Seitenkette bestimmt, wobei es auch hier zur Bildung von Peroxiden kommt [149].

6 BERECHNUNG DER VERBRENNUNGSEIGENSCHAFTEN

Für das Surrogat und seine Komponenten n-Dodecan, Isooctan und n-Propylcyclohexan wurden die laminare Flammgeschwindigkeit und die Zündverzugszeit auch in einer Modellierung unter Verwendung des DLR-Mechanismus [16, 18] betrachtet. Daran kann überprüft werden, in wie weit das Modell bzw. der Mechanismus in der Lage ist, die Verbrennungseigenschaften wiederzugeben. Dabei lässt sich auch feststellen, ob es hinsichtlich der Abweichung der Berechnung zum Experiment einen Unterschied zwischen der Modellierung des Surrogates und der Reinstoffe gibt.

6.1 DLR-Mechanismus

Ein verfügbarer Mechanismus, der bereits alle drei Komponenten enthält, ist der DLR-Mechanismus, welcher neben den für diese Arbeit notwendigen Reaktionsmechanismen für die Oxidation von n-Dodecan, Isooctan und n-Propylcyclohexan auch die Submechanismen für n-Heptan, n-Decan, Cyclohexan, Toluol und Methylnaphtalen sowie für die Bildung von PAK enthält [16, 18]. Zusätzlich beinhaltet die verwendete Version auch Reaktionen für den Abbau von n-Hexan und n-Propylbenzol. Für die Anwendung des DLR-Mechanismus in dieser Arbeit wurde das vorhandene Cyclohexan-Submodell durch einen weiterentwickelten Cyclohexan-Mechanismus [183-185] ersetzt, da sich gezeigt hat, dass mit einer verbesserten Version des Cyclohexan-Submodells auch die Berechnung des n-Propylcyclohexans besser beschrieben wird. Testrechnungen zeigten außerdem, dass die PAK-Chemie auch im unterstöchiometrischen Bereich (bis $\varphi = 2,0$) keinen Einfluss auf die Berechnungsergebnisse hat. Daher wurde das Submodell mit den Reaktionen der PAK aus dem Mechanismus entfernt. Insgesamt beinhaltet der verwendete Mechanismus damit 239 Spezies und 1146 Reaktionen.

Bei der Verwendung dieses Mechanismus gibt es allerdings eine Einschränkung: Er enthält (noch) keine Reaktionen, die die Peroxidchemie des n-Propylcyclohexans bei niedrigen Temperaturen beschreiben (siehe Abschnitt 2.2, (R14) bis (R27) ab S. 23). Das hat zwar auf die Berechnung der laminaren Flammgeschwindigkeit keinen Einfluss, führt aber dazu, dass die Zündverzugszeiten dieser Komponente bei niedrigen Temperaturen nicht richtig berechnet werden können.

6.2 Berechnung der laminaren Flammgeschwindigkeit

Die Berechnungen der laminaren Flammgeschwindigkeiten wurden mit der Open-Source-Software Cantera (Version 2.3.0) [186] als 1D-Rechnungen einer sich frei ausbreitenden Flamme durchgeführt. Die vorgegebenen Bedingungen richteten sich dabei nach dem Experiment, d. h. die laminaren Flammgeschwindigkeiten wurden für das Surrogat und seine reinen Komponenten jeweils bei Drücken von 1 bar, 3 bar und 6 bar mit einer Vorheiztemperatur von 200 °C berechnet. Der betrachtete φ -Bereich erstreckte sich von 0,5 bis 2,0 mit einer Schrittweite von 0,05.

Es stellte sich heraus, dass durch einzelne Reaktionen der Peroxidchemie im Mechanismus das Differentialgleichungssystem überaus steif wird und daher für die Berechnung der laminaren Flammgeschwindigkeit teilweise keine oder eine physikalisch falsche Lösung gefunden wurde. Um für die Modellierung des Surrogates und der Treibstoffkomponenten zuverlässige Ergebnisse für den gesamten vorgegebenen φ -Bereich zu erhalten, wurde daher nur für die Berechnung der Flammgeschwindigkeiten die Peroxidchemie aus allen Submechanismen entfernt. Dadurch reduzierte sich die Anzahl der Spezies auf 207 und die der Reaktionen auf 1033.

Die bei der Modellierung erhaltenen Ergebnisse für das Surrogat sowie für dessen Komponenten n-Propylcyclohexan, n-Dodecan und Isooctan sind in Abb. 39 dargestellt. Der Vergleich mit den Experimenten folgt in den Abbildungen 40 bis 44.

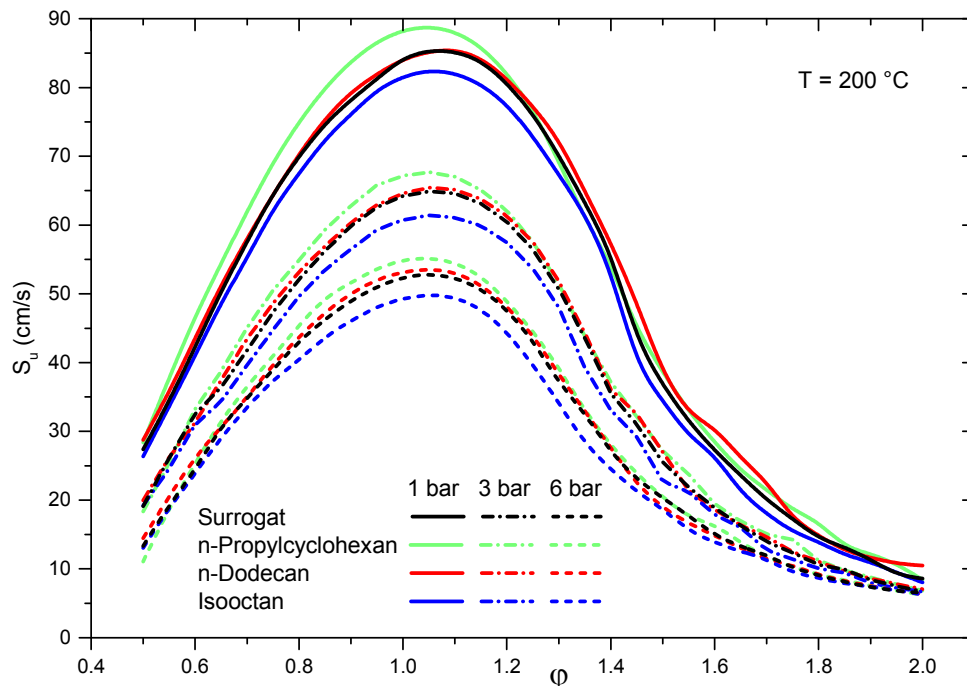


Abb. 39: Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) bei unterschiedlichen Drücken für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) und seinen Komponenten n-Propylcyclohexan, n-Dodecan und Isooctan in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ)

Die Modellierungsergebnisse zeigen, dass für alle Komponenten wie auch für das Surrogat eine ähnliche Druckabhängigkeit berechnet wird: Für n-Propylcyclohexan ergibt sich bei jedem Druck die höchste und für Isooctan die niedrigste Flammgeschwindigkeit. Unterdessen liegen die berechneten Flammgeschwindigkeiten für n-Dodecan und für das Surrogat bei jedem Druck jeweils zwischen den Kurven für n-Propylcyclohexan und Isooctan und weisen zudem sehr ähnliche Werte auf.

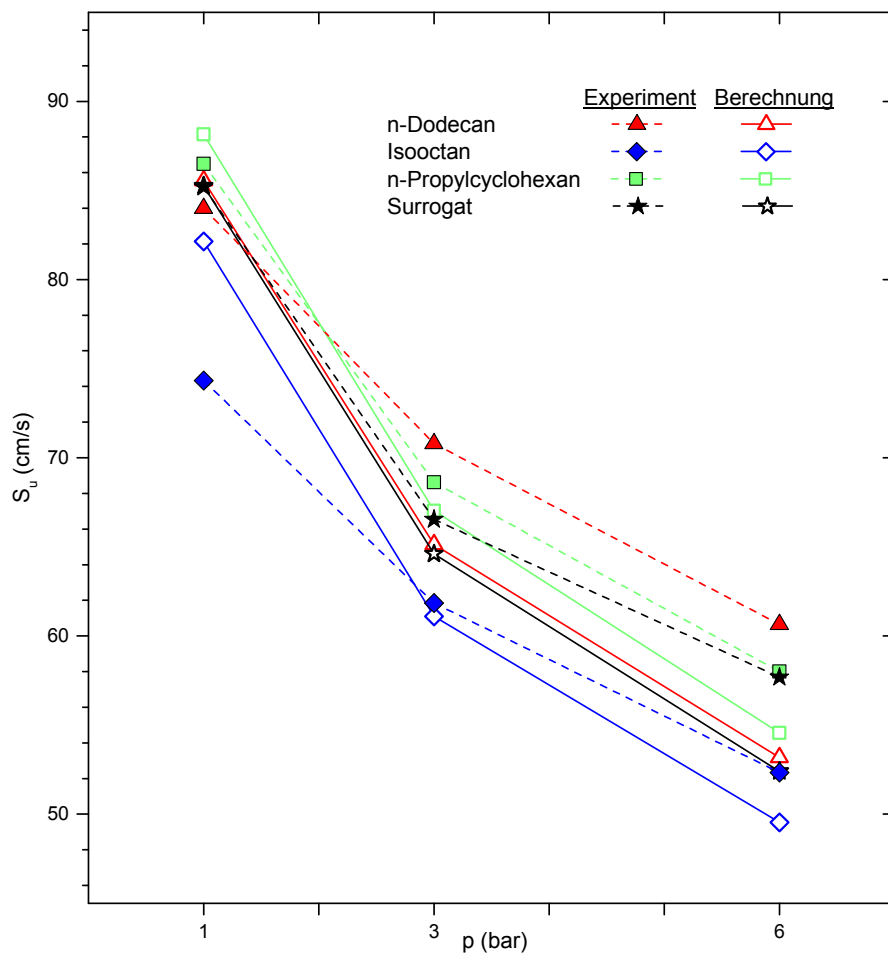


Abb. 40: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Druckabhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) und seinen Komponenten n-Propylcyclohexan, n-Dodecan und Isooctan bei $\varphi = 1,10$

Insgesamt unterscheidet sich die Berechnung allerdings von der im Experiment festgestellten Druckabhängigkeit, was in Abb. 40 mit dem Vergleich der Werte für die maximale laminare Flammgeschwindigkeit bei $\varphi = 1,10$ zu sehen ist. Bei 1 bar stimmt die Berechnung für das Surrogat wie auch für n-Dodecan und n-Propylcyclohexan gut überein bzw. weist nur einen geringen Unterschied zum Experiment auf. Bei 3 bar und 6 bar wird die laminare Flammgeschwindigkeit hier für diese drei Treibstoffe jeweils zu niedrig berechnet, wobei die Abweichung bei 3 bar geringer ist als bei 6 bar. Ein etwas anderes Bild ergibt sich hingegen für Isooctan: Hier zeigt die Berechnung bei 1 bar

eine deutliche Überbestimmung mit dem experimentell ermittelten Wert, während bei 3 bar der berechnete Wert den experimentellen sehr gut wiedergibt. Bei 6 bar ist die Abweichung zwischen der Berechnung und dem Experiment in einem ähnlichen Bereich wie für die anderen Treibstoffe.

In den Abbildungen 41 bis 44 ist für jede Treibstoffkomponente wie auch für das Surrogat der Vergleich der Modellierungsergebnisse zu den experimentell ermittelten Daten gezeigt. Allgemein lässt sich feststellen, dass mit dem verwendeten Mechanismus bei der Berechnung der laminaren Flammgeschwindigkeit sowohl für alle Treibstoffkomponenten als auch für das Surrogat zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden. Aufgrund bekannter Messunsicherheiten bzw. Unterschiede zwischen verschiedenen experimentellen Untersuchungen sind Berechnungen, die um bis zu $\pm 10\%$ von den Experimenten abweichen, für ein Brennstoff-Luft Verhältnis im Bereich von $0,9 \leq \varphi \leq 1,3$ als hinreichend genau zu betrachten. Bei kleineren oder größeren φ -Werten sind sogar Abweichungen bis zu $\pm 15\%$ bzw. $\pm 20\%$ akzeptabel.

Die genauere Betrachtung des n-Dodecans (Abb. 41) zeigt für einen Druck von 1 bar über einen weiten φ -Bereich (bis $\varphi \leq 1,4$) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Berechnung und dem Experiment, so wird auch das Maximum exakt getroffen. Bei höheren Drücken stimmt die Berechnung bis zu einem φ -Wert $\leq 1,0$ mit den experimentellen Werten überein, bei größeren φ -Werten wird die Flammgeschwindigkeit zu niedrig berechnet. Da der Unterschied bei 6 bar größer ist als bei 3 bar, kann gefolgert werden, dass der Mechanismus die Druckabhängigkeit nicht exakt wiedergeben kann.

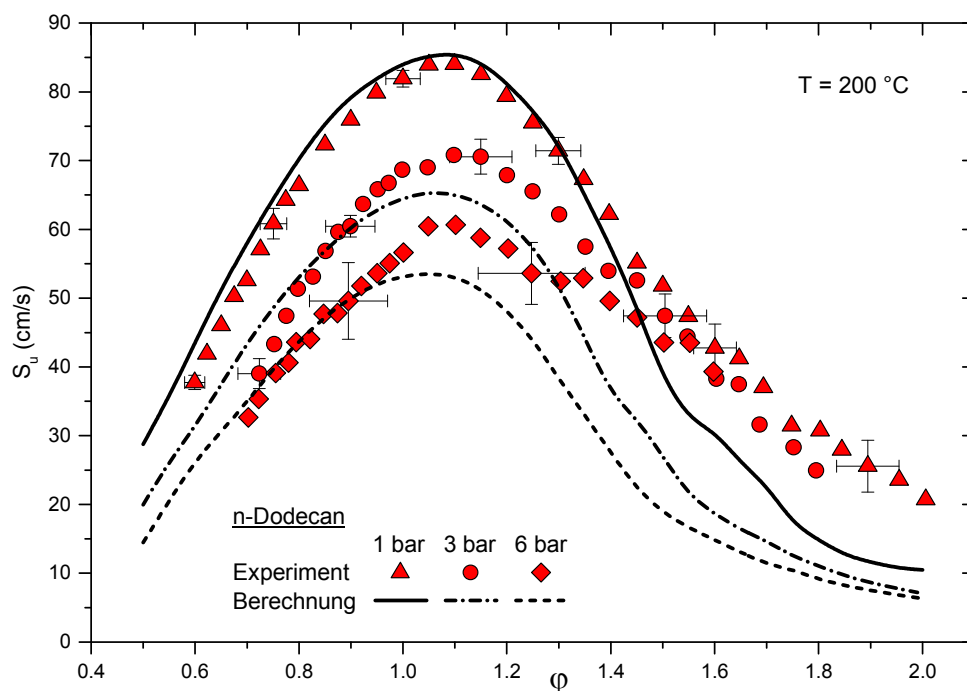


Abb. 41: Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) mit den experimentellen Daten bei unterschiedlichen Drücken für n-Dodecan in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ)

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Betrachtung des Isooctans (Abb. 42). Für die Berechnung bei 1 bar stimmt die Lage des Maximums mit dem Experiment bei $\varphi \approx 1,1$ überein, jedoch wurde die laminare Flammgeschwindigkeit bis $\varphi \leq 1,4$ zu hoch berechnet. Bei 3 bar sind die Maxima der berechneten und der experimentellen Kurve bezüglich ihrer Höhe nahezu identisch; das Maximum der Modellierung ist hier allerdings im Vergleich zu den experimentellen Werten leicht nach links verschoben. Gleiches trifft auch auf die Berechnung für einen Druck von 6 bar zu, wobei hier das Maximum des Experimentes bei der Berechnung nicht erreicht wird und die Linksverschiebung etwas deutlicher ist. Demnach kann auch bei der Berechnung der laminaren Flammgeschwindigkeit des Isooctans die Druckabhängigkeit zwar in guter Näherung jedoch nicht exakt wiedergegeben werden. Wie bereits erwähnt, ist für die Berechnung der laminaren Flammgeschwindigkeit des Isooctans auffällig, dass hier im stöchiometrischen Bereich ein größerer Unterschied zwischen der Modellierung und dem Experiment festzustellen ist. Da die Modellierungsergebnisse der übrigen Berechnungen akzeptable Abweichungen zeigen, kann angenommen werden, dass hier entweder einzelne Reaktionen oder auch nur einige thermodynamische Daten aus dem Submechanismus des Isooctans noch Potential zur Optimierung bieten.

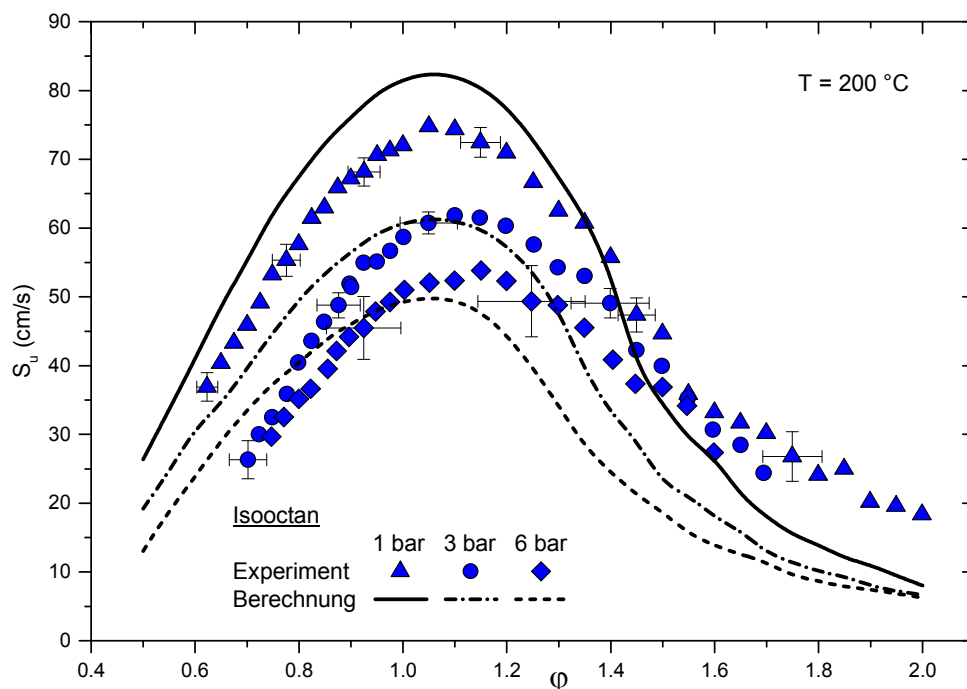


Abb. 42: Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) mit den experimentellen Daten bei unterschiedlichen Drücken für Isooctan in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ)

Für n-Propylcyclohexan (Abb. 43) stimmt die Berechnung der Kurven hinsichtlich der Magnitude im Vergleich zum Experiment bei allen Drücken gut überein, so ergibt sich für 1 bar ein nur unwesentlich höheres Maximum, während bei 3 bar und 6 bar das berechnete Maximum nur geringfügig

unterhalb der im Experiment ermittelten Werte liegt. Allerdings scheinen auch hier die Kurven nach links verschoben zu sein, da die Maxima bei der Berechnung bei allen drei Drücken bei einem etwas kleineren φ -Wert liegen (in etwa bei $\varphi \approx 1,05$ statt $\varphi = 1,10$).

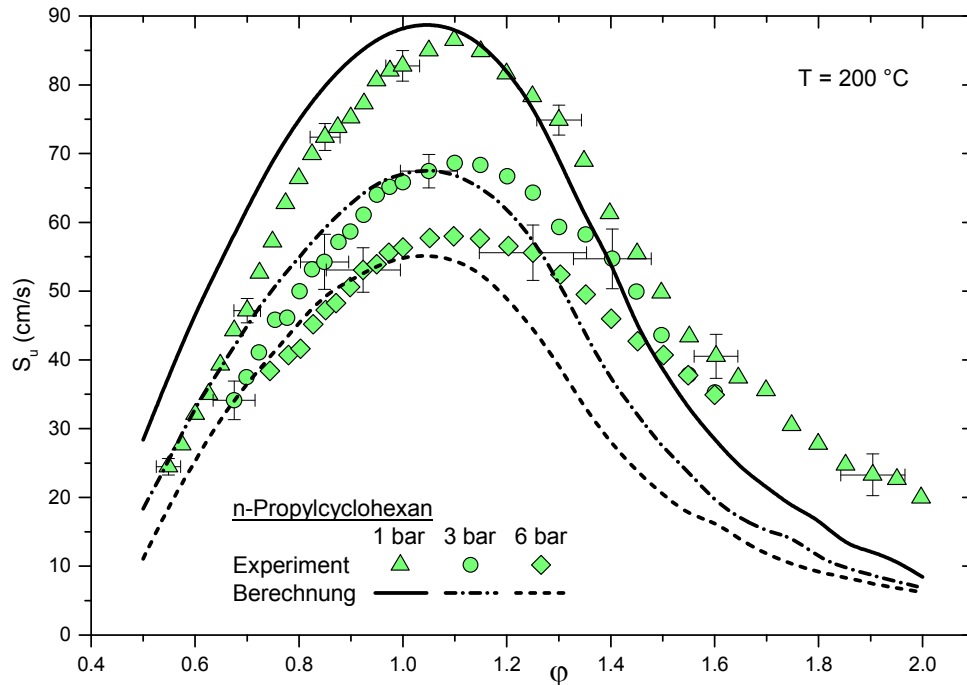


Abb. 43: Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) mit den experimentellen Daten bei unterschiedlichen Drücken für n-Propylcyclohexan in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ)

Die gute Berechnung für das n-Propylcyclohexan, welches mit rund 60 mol-% die Hauptkomponente des Surrogates bildet, spiegelt sich auch in der Modellierung der Flammgeschwindigkeiten für das Surrogat wieder (Abb. 44). Bei 1 bar wird das Maximum exakt durch die Berechnung wiedergegeben, für 3 bar ergibt sich nur eine leichte Abweichung nach unten. Da die Modellierung der Komponenten bei 3 bar lediglich für n-Dodecan, was im Surrogat nur einen Anteil von rund 12 mol-% einnimmt, eine größere Abweichung zum Experiment zeigt, ist es schlüssig, dass auch die experimentellen Werte für das Surrogat bei diesem Druck ausreichend genau durch den Reaktionsmechanismus wiedergegeben werden können. Die sehr gute Übereinstimmung bei 1 bar wäre rein aus der Betrachtung der Komponenten hingegen nicht zu erwarten gewesen, da für Isooctan die Flammgeschwindigkeit wesentlich höher berechnet wird und dieses auch zu 29,4 mol-% im Surrogat enthalten ist. Daher wäre auch eine leichte Abweichung zu größeren Werten bei der Berechnung des Surrogates anzunehmen. Für die Modellierung bei 6 bar zeigt sich ein ähnliches Resultat wie bei allen Komponenten: Bei Werten mit $\varphi \leq 1,0$ liegt die Berechnung im Bereich des Experimentes, mit größer werdenden φ -Werten wird die laminare Flammgeschwindigkeit zunehmend unterbestimmt. Dennoch kann die Druckabhängigkeit für das Surrogat ähnlich gut wie für das n-Propylcyclohexan wiedergege-

ben werden. Daher kann angenommen werden, dass die Chemie, zumindest was druckabhängige Reaktionen betrifft, überwiegend durch die Oxidationsreaktionen von n-Propylcyclohexan bestimmt wird.

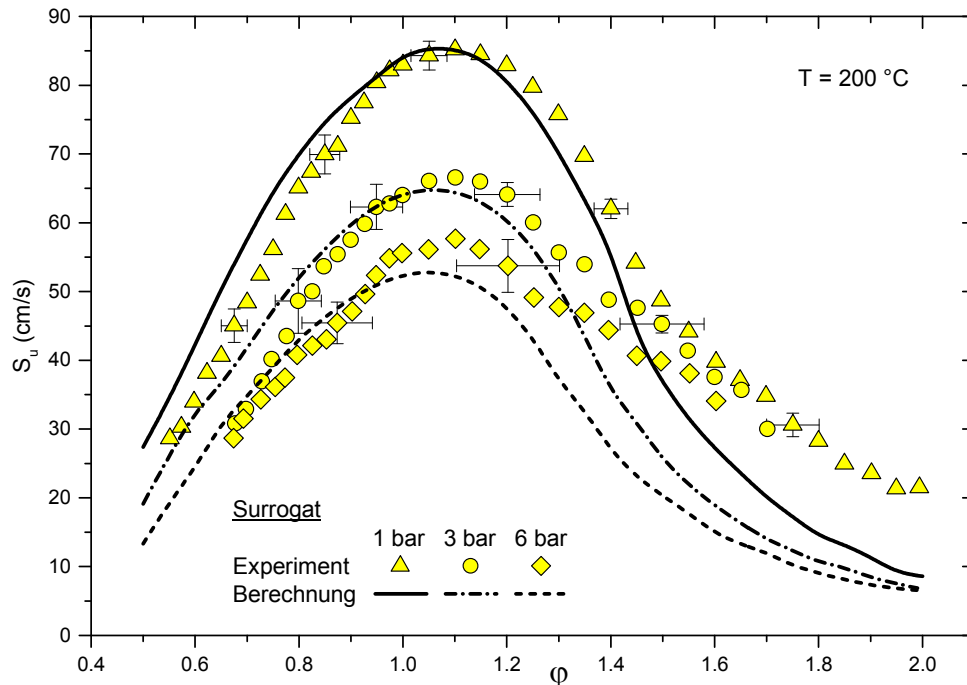


Abb. 44: Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) mit den experimentellen Daten bei unterschiedlichen Drücken für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (ϕ)

Wird die Betrachtung aller Komponenten und des Surrogates zusammengefasst, ist auffällig, dass die Berechnung im fetten Bereich bei $\phi > 1,4$ stets zu wesentlich kleineren Flammgeschwindigkeiten führt als sie im Experiment bestimmt wurden. Eine Unterbestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit in diesem ϕ -Bereich bei der Modellierung ist für größere Alkane nichts Ungewöhnliches – auch in der Literatur finden sich Untersuchungen, die im Ergebnis der Berechnung eine geringere Flammgeschwindigkeit als die experimentellen Vergleichsdaten aufweisen. Hier sei z. B. auf die Arbeiten von Jerzembeck et al. [102], Dirrenberger et al. [116], Ranzi et al. [180], Kelley et al. [187] und Atef et al. [188], welche überwiegend das Verbrennungsverhalten von n-Heptan und Isooctan betrachten, verwiesen.

Im Vergleich zu den Modellierungsergebnissen in der Literatur ist jedoch zu bemerken, dass die in dieser Arbeit gezeigten Unterschiede teilweise deutlich größer ausfallen. Diese Abweichungen resultieren vermutlich sowohl aus dem verwendeten Mechanismus als auch aus der Methode der experimentellen Bestimmung. Was den Mechanismus betrifft, ist es denkbar, dass die Chemie in fetten Treibstoff-Luft-Mischungen nicht ausreichend durch den Mechanismus beschrieben wird. Die Überprüfung der Berechnungen unter Verwendung der PAK-Chemie zeigte allerdings, dass die Bildung von

Aromaten auch bei größeren φ -Werten ($> 1,4$) keinen Einfluss auf die laminare Flammengeschwindigkeit hat. Aufgrund des Sauerstoffmangels ist jedoch anzunehmen, dass es zu Wechselwirkungen bzw. Reaktionen zwischen C_1 - bis C_3 -Spezies kommt. Da die gemessenen Flammengeschwindigkeiten ab $\varphi > 1,4$ stets über der berechneten liegt, wäre eine mögliche Erklärung, dass bei Reaktionen der kleinen C-Spezies untereinander H-Atome frei werden, die zu einer Beschleunigung der Reaktion im fetten Bereich beitragen. Eine stärkere Berücksichtigung dieser Kleinchemie im C_0 - C_3 -Basismechanismus für brennstoffreiche Gebiete birgt daher eine Möglichkeit für die Optimierung des Mechanismus. So wurde bereits durch Abbasi et al. [184, 185] gezeigt, dass sich vor allem die Anpassung der Kleinchemie in einem Mechanismus positiv auf die Genauigkeit der Modellierung auswirkt.

Bezüglich der experimentellen Untersuchung ist zu erwähnen, dass es bei zunehmend fetter werdenden Flammen zu leichten Instabilitäten kommt, wodurch die Bestimmung der Flammengeschwindigkeit mit einer größeren Messunsicherheit verbunden ist. Allerdings kann nicht eindeutig gesagt werden, ob es dadurch eher zu einer Über- oder Unterbestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit kommt. Die größere Abweichung zu den berechneten Flammengeschwindigkeiten ab $\varphi > 1,4$ lässt vermuten, dass die experimentellen Werte überbestimmt sind. Andererseits ist die experimentelle Untersuchung von einer Nachverbrennung begleitet, wodurch es zu einer zusätzlichen Wärmefreisetzung kommt und die Flamme dadurch einen Auftrieb erfährt, was mit der Streckung der Flamme verbunden ist. Daraus folgt jedoch ein kleinerer Winkel und damit gemäß Gleichung (6) eine geringere laminare Flammengeschwindigkeit, was einer Unterbestimmung der Werte entsprechen würde.

6.3 Berechnung der Zündverzugszeit

Die Modellierung der Zündverzugszeiten basiert auf OD-Rechnungen mit dem Modell eines kalorimetrischen Bombenreaktors vom PQ-Typ (mit Druckprofil), welches in der kommerziellen Software Chemical WorkBench (Version 4.1.19528, Fa. Kintech) [189] implementiert ist. Entsprechend den experimentellen Untersuchungen wurden die Zündverzugszeiten der Treibstoffkomponenten und des Surrogates für $\varphi = 1,0$ und einem Soll-Druck von 16 bar bei einer 1:2-Verdünnung mit Stickstoff berechnet. Wie im Abschnitt 4.3.3 (ab S. 72) beschrieben, kommt es während der Messung der Zündverzugszeiten zu einer zeitlichen Änderung des Druckes, welche charakteristisch für eine Stoßrohranlage ist. In diesem Fall kommt es zu einer Nachkompression, woraus mit zunehmender Messzeit eine Verringerung der Zündverzugszeit folgt [178]. Um diesen Effekt auch bei der Berechnung

der Zündverzugszeiten zu berücksichtigen, wurde das jeweilige Druckprofil des Stoßrohres der Modellierung zugrunde gelegt.

Die Ergebnisse der Modellierung mit einem Vergleich zu den experimentell gewonnenen Daten sind in Abb. 45 für n-Dodecan und Isooctan sowie in Abb. 46 für n-Propylcyclohexan und das Surrogat zu sehen. Sowohl die gezeigten Messergebnisse des n-Dodecans als auch die des Isooctans können nahezu über den gesamten Temperaturbereich sehr gut durch die Modellierung reproduziert werden (siehe Abb. 45). Lediglich für n-Dodecan ergeben sich bei niedrigen Temperaturen kleine Abweichungen. Zwischen 900 K und 1100 K liegen die berechneten Zündverzugszeiten des n-Dodecans sichtbar höher als die experimentell bestimmten. Bei Temperaturen ≤ 900 K kommt es ebenfalls zu einer leichten Überbestimmung, die hier aber auch auf das Experiment zurückzuführen sein kann, da ab Zündverzugszeiten von 10 ms und größer die Genauigkeit der Messung abnimmt (siehe Abschnitt 4.3.3 ab S. 72).

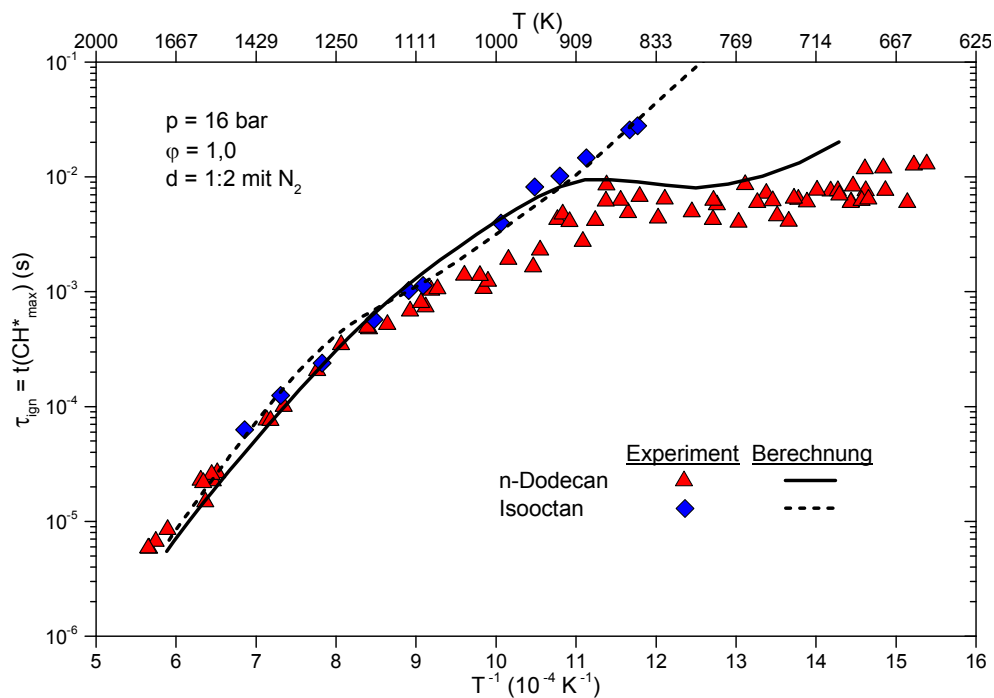


Abb. 45: Vergleich der Modellierungen der Zündverzugszeiten (τ_{ign}) mit den experimentellen Daten für n-Dodecan und Isooctan in Abhängigkeit der Temperatur

Anhand der Ergebnisse der Rechnungen für n-Propylcyclohexan und das Surrogat (Abb. 46) zeigt sich die Bedeutung der Peroxidchemie: Da diese im Submechanismus des n-Propylcyclohexans nicht enthalten ist, kann sowohl für das n-Propylcyclohexan als auch für das Surrogat kein NTC-Verhalten im Niedertemperaturbereich wiedergegeben werden. Sinnvolle Zündverzugszeiten lassen sich daher nur für den Hochtemperaturbereich bzw. oberhalb von 1100 K berechnen. Dies gilt auch für das Surrogat, da dieses 60 mol-% n-Propylcyclohexan enthält und daher dessen Verbrennungsverhalten

maßgeblich von der Chemie des n-Propylcyclohexans bestimmt ist. Dass sich die berechneten Kurven bei etwa 1250 K schneiden und die gezeigten Modellierungsergebnisse des Surrogates bis rund 1000 K noch etwas näher an den experimentellen Werten liegen, lässt sich durch den fast 30 %-igen Anteil des Isooctans im Surrogat erklären. Da die Zündverzugszeiten des Isooctans richtig berechnet werden können, ist die Abweichung für die Modellierung des Surrogates im mittleren Temperaturbereich geringer als für die Modellierung des reinen n-Propylcyclohexans. Die Modellierungsergebnisse bei höheren Temperaturen zeigen hingegen sowohl für das n-Propylcyclohexan als auch für das Surrogat eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Auch die hier experimentell gefundenen, etwas längeren Zündverzugszeiten des Surrogates werden gut wiedergegeben.

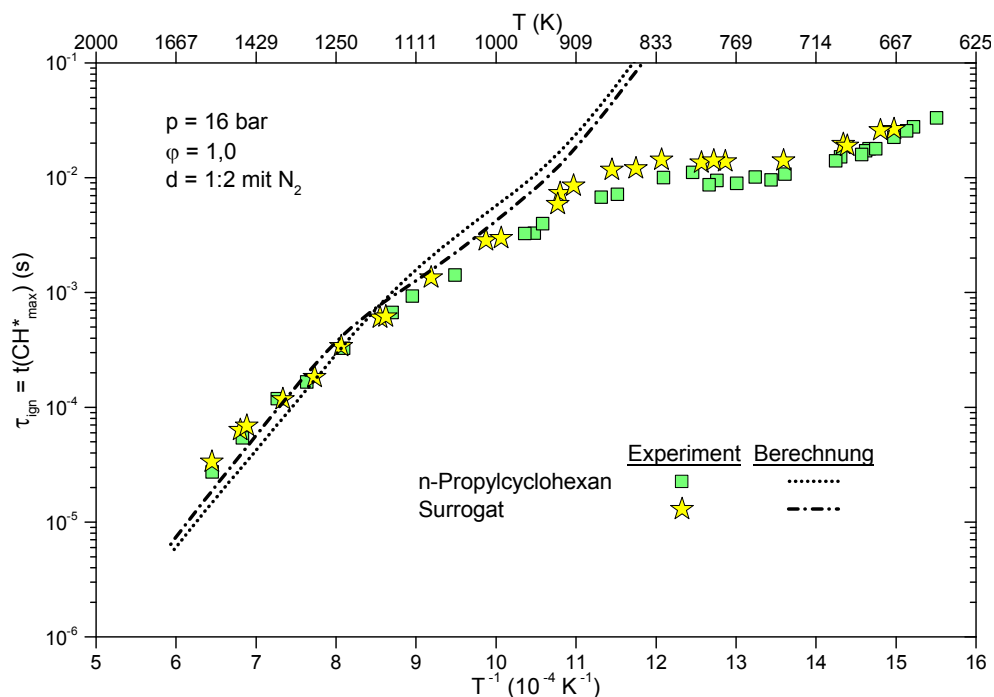


Abb. 46: Vergleich der Modellierungen der Zündverzugszeiten (τ_{ign}) mit den experimentellen Daten für n-Propylcyclohexan und das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) in Abhängigkeit der Temperatur

7 ZUSAMMENFASSUNG

Kern dieser Arbeit ist die experimentelle Untersuchung der charakteristischen Verbrennungseigenschaften von sowohl alternativen Treibstoffen als auch einzelnen Treibstoffkomponenten anhand der laminaren Flammengeschwindigkeit und der Zündverzugszeit. Für einige der untersuchten alternativen Treibstoffe wurden diese Verbrennungseigenschaften zum ersten Mal bestimmt. Bei den verwendeten Treibstoffkomponenten handelt es sich um wichtige Beispiele für Komponenten von Surrogaten, deren Entwicklung notwendig ist, um das Verbrennungsverhalten realer Treibstoffe einer Simulation zugänglich zu machen. Da für diese Arbeit je ein Vertreter der n-Alkane, iso-Alkane, Cycloalkane und Aromaten mit denselben Methoden und Randbedingungen untersucht wurde, kann nicht nur ein adäquater direkter Vergleich zwischen den einzelnen Komponenten gegeben werden, sondern auch der Einfluss ihrer molekularen Struktur auf die charakteristischen Verbrennungseigenschaften diskutiert werden.

Alle verwendeten alternativen Treibstoffe sind auf Basis von Biomasse hergestellt – ihre Verwendung als Zusatz oder Ersatz für den konventionellen Flugtreibstoff Jet A-1 bietet daher einen Lösungsansatz für zwei gegenwertige Herausforderungen der Energiepolitik: Der Reduzierung von CO₂-Emissionen sowie einer vom Erdöl unabhängigen Energieversorgung. Aktuell gibt es allerdings noch keinen bio-basierten alternativen Treibstoff, gegen den das derzeit verwendete, aus Erdöl hergestellte Jet A-1 ausgetauscht werden dürfte. Lediglich eine vom alternativen Treibstoff abhängige maximale Zumischung dieser sogenannten *Drop-in-Fuels* ist zulässig.

Von den in dieser Arbeit betrachteten alternativen Treibstoffen trifft dies auf AtJ-SPK und Farnesan zu. Beiden ist gemein, dass es sich um rein isoparaffinische Treibstoffe handelt, wobei Farnesan ein Reinstoff und AtJ-SPK ein Zwei-Komponentengemisch ist. Die anderen beiden untersuchten Biotreibstoffe AtJ-SKA und Readijet sind zwar noch nicht für die Beimischung zu Jet A-1 zugelassen, besitzen hingegen das größere Potential auch als Ersatztreibstoff zu dienen, da es sich bei diesen jeweils um Vielkomponentengemische handelt, deren Zusammensetzung durch das Vorhandensein unterschiedlicher Strukturklassen gekennzeichnet ist, wie sie auch im Jet A-1 vorkommen. Dazu zählt insbesondere auch die Gruppe der Aromaten, welche aus Sicherheitsgründen in einem alternativen Treibstoff bzw. in einer Treibstoffmischung zu mindestens 8 Vol-% vorhanden sein müssen (Vgl. ASTM D7566). Für den Vergleich der alternativen Treibstoffe, der Treibstoffkomponenten sowie eines Surrogates mit realen Treibstoffen wurden gleichfalls auch die Verbrennungseigenschaften zweier unterschiedlichen Jet A-1-Treibstoffe untersucht.

Um den Einfluss der einzelnen Strukturklassen – neben den Aromaten sind das die n- und iso-Alkane sowie die Cycloalkane – zu charakterisieren, wurde für die Untersuchung der Verbrennungseigenschaften aus jeder Strukturklasse ein Vertreter ausgewählt: Für die Alkane n-Dodecan, Isooctan und n-Propylcyclohexan sowie n-Propylbenzol für die Aromaten. Aus den Alkanen wurde zudem ein aromatenfreies Surrogat zusammengestellt, bestehend aus 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan, anhand dessen das Verhalten einer aromatenfreien Treibstoffmischung betrachtet wurde. Weiterhin dienten dieses Surrogat und seine Komponenten auch dazu, zu prüfen in wie weit die Ergebnisse des Experimentes einschließlich gefundener Unterschiede in einer Modellierung unter Verwendung des DLR-Mechanismus [16, 18, 184] wiedergegeben werden können.

Die experimentelle Untersuchung der laminaren Flammengeschwindigkeit erfolgte mittels der Winkelmethode, bei welcher eine vorgemischte Treibstoff-Luft-Mischung in einer kegelförmigen Flamme verbrannt wird und dabei der Winkel des Flammenkegels bestimmt wird. Die Messungen erfolgten alle bei einer Vorwärmtemperatur von 200 °C bei Drücken von 1 bar, 3 bar und 6 bar unter Variierung des Treibstoff-Luft-Verhältnisses über einen möglichst weiten Bereich. Die Zündverzugszeiten wurden alle mit vorverdampften vorgemischten Treibstoff-Luft-Mischungen, die im Verhältnis 1:2 mit Stickstoff verdünnt wurden, bei stöchiometrischen Bedingungen für einen initialen Druck von 16 bar in Abhängigkeit der Temperatur gemessen.

Die Messergebnisse der alternativen Treibstoffe zeigen sowohl bei der Betrachtung der laminaren Flammengeschwindigkeit als auch der Zündverzugszeiten eine hohe Ähnlichkeit zu dem Verbrennungsverhalten des konventionellen Treibstoffes Jet A-1. Dabei ergibt sich bei der Untersuchung der laminaren Flammengeschwindigkeit des AtJ-SKA und des Readijets eine weitestgehende Übereinstimmung mit den Werten des betrachteten Jet A-1-Treibstoffes 123-Jet. So liegen die Maxima dieser beiden Biotreibstoffe bei 1 bar bei etwa $82 (\pm 2,5)$ cm/s, das des 123-Jets bei $81,2 (\pm 2,1)$ cm/s. Bei einem Druck von 3 bar ergibt sich für das AtJ-SKA ein maximaler Wert von $66 (\pm 2,1)$ cm/s, für das Readijet $67,5 (\pm 4,0)$ cm/s und für das 123-Jet $67,4 (\pm 1,9)$ cm/s. Bei 6 bar liegen die Maxima des AtJ-SKA und des 123-Jets zwischen $56 (\pm 4,6)$ cm/s und $57 (\pm 3,2)$ cm/s, das Maximum des Readijets nimmt einen Wert von $58,7 (\pm 3,7)$ cm/s an, wobei sich hier der Unterschied zu den anderen beiden Treibstoffen innerhalb der Messunsicherheit bewegt. Farnesan und AtJ-SPK sind in ihren Verbrennungseigenschaften dem Jet A-1 auch sehr ähnlich, jedoch weisen beide bei der laminaren Flammengeschwindigkeit geringfügig kleinere Werte als Jet A-1 auf. Die Maxima bei 1 bar liegen jeweils bei $78 (\pm 2,6)$ cm/s, bei 3 bar ist der Unterschied mit $63,3 (\pm 2,7)$ cm/s (AtJ-SPK) bzw. $64,4 (\pm 2,5)$ cm/s (Farnesan) ein wenig größer und bei 6 bar liegt das Farnesan mit $55,2 (\pm 6,9)$ cm/s wieder etwas näher am Jet A-1 während das AtJ-SPK mit $53,2 (\pm 5,3)$ cm/s eine etwas größere Differenz aufweist. Dieser systematische Trend zu kleineren Werten deutet auf eine geringere Reaktivität dieser beiden alternativen Treibstoffe, die sich hier vor allem für das AtJ-SPK zeigt.

Diese Vermutung wird durch die Zündverzugszeiten bestätigt, da das AtJ-SPK über den nahezu gesamten untersuchten Temperaturbereich stets einen etwas längeren Zündverzug aufweist als Farnesan oder Jet A-1. Sowohl Farnesan als auch das AtJ-SKA und ReadJet weisen bei den Zündverzugszeiten eine große Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Jet A-1 auf. Erst bei Temperaturen unterhalb von 900 K, dem sogenannten NTC-Bereich, zeigen sich vom Jet A-1 abweichende Ergebnisse, die auf die unterschiedliche Zusammensetzung bzw. Struktur der Treibstoffe zurückzuführen sind. So spiegelt sich in den Ergebnissen der Zündverzugszeiten bei niedrigen Temperaturen sowohl die Ähnlichkeit der Zusammensetzung des ReadJets im Vergleich zum Jet A-1 wieder als auch die Tatsache, dass das Farnesan aufgrund seiner nur schwach verzweigten Struktur etwas reaktiver ist als die übrigen Treibstoffe. Auch, dass das AtJ-SKA einen hohen Anteil an weniger reaktiven (d. h. hochverzweigten) Komponenten enthält, ist zu erkennen.

Die bereits angesprochenen strukturbedingten Unterschiede bei den Messergebnissen der alternativen Treibstoffe können anhand der Betrachtung der reinen Treibstoffkomponenten näher verifiziert werden. Das stark verzweigte Isooctan weist von allen untersuchten Treibstoffen und Treibstoffkomponenten die niedrigste Flammengeschwindigkeit und den längsten Zündverzug auf, was jeweils einer geringeren Reaktivität entspricht, die sich durch die sehr kompakte Struktur und der dadurch möglichen Intermediate erklären lässt. Im Gegensatz dazu wurden für das lineare n-Dodecan stets die höchsten Flammengeschwindigkeiten und die kürzesten Zündverzugszeiten gemessen. Folglich ist dessen Verbrennung durch eine wesentliche schnellere Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet als dies beim Isooctan der Fall ist. Die untersuchten Treibstoffe ordnen sich in ihrer Reaktivität zwischen diesen beiden Komponenten ein. Gleiches gilt auch für das betrachtete Surrogat, dessen Hauptkomponente zwar das n-Propylcyclohexan ist, welches sich jedoch in seinen Verbrennungseigenschaften ähnlich denen des n-Dodecans verhält.

Sowohl durch den Vergleich des aromatenfreien Surrogates mit Jet A-1 – beide Treibstoffe weisen vor allem bei höheren Drücken nahezu identische Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten auf – als auch bei der Betrachtung der einzelnen Treibstoffkomponenten zeigt sich zudem, dass das Verbrennungsverhalten eines Treibstoffes hinsichtlich dieser beiden globalen kinetischen Eigenschaften kaum durch Aromaten beeinflusst wird. Zwar ergibt sich aus den Zündverzugszeiten bei niedrigen Temperaturen für n-Propylbenzol eine geringere Reaktivität als für n-Propylcyclohexan oder n-Dodecan. Diese ist jedoch vergleichbar mit der des Isooctans, sodass für eine Regulierung der Reaktivität eines Treibstoffes Aromaten nicht notwendigerweise erforderlich sind. Bei den laminaren Flammengeschwindigkeiten zeigt sich teilweise eine starke Ähnlichkeit zwischen n-Propylbenzol und n-Propylcyclohexan bzw. zu n-Dodecan. Demnach scheint das aromatische System auch bezüglich Flammentemperaturen keinen Einfluss auf die globale Reaktionsgeschwindigkeit zu haben und damit auf die Reaktivität eines Treibstoffes. Daher sind auch die Ergebnisse der aromatenfreien alternati-

ven Treibstoffe (Farnesan und AtJ-SPK) ähnlich denen des Jet A-1. Aus dieser Betrachtung folgt, dass aus rein kinetischer bzw. verbrennungstechnischer Sicht Aromaten nicht zwangsweise in einem Treibstoff vorhanden sein müssen, was wiederum die Rußbildung bei der Verbrennung eines (konventionellen) Treibstoffes reduzieren würde, da Aromaten im Treibstoff für eine intensivere Rußbildung verantwortlich sind.

Die Ergebnisse der Modellierung zeigen, dass mit dem verwendeten DLR-Mechanismus die laminaren Flammengeschwindigkeiten sowohl für die Treibstoffkomponenten als auch für das Surrogat überwiegend gut wiedergegeben werden können. Lediglich bei φ -Werten oberhalb von 1,4 kommt es zu einer deutlichen Unterbestimmung der experimentellen Ergebnisse, was sowohl auf das Experiment als auch auf den Mechanismus zurückgeführt werden kann. Aufgrund der Höhe der Abweichung ist anzunehmen, dass dazu sowohl das Experiment als auch die Modellierung beitragen. Zudem ist auffällig, dass die Berechnung für n-Dodecan stets kleinere Werte für die laminare Flammengeschwindigkeit ergibt als für n-Propylcyclohexan, während für diese beiden Treibstoffkomponenten die im Experiment gefundenen Ergebnisse sehr nahe beieinander liegen. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich für die Modellierung des Surrogates, dessen Messergebnisse im Bereich des n-Propylcyclohexans liegen. Die berechneten Werte liegen hingegen unterhalb derer des n-Propylcyclohexans und stets in der Nähe des n-Dodecans. Interessanter Weise wird die laminare Flammengeschwindigkeit des Surrogates im Vergleich zu der der Treibstoffkomponenten insgesamt gesehen am besten durch den Mechanismus wiedergegeben.

Die Berechnung der Zündverzugszeiten unterliegt der Einschränkung, dass der verwendete Mechanismus keine Peroxidchemie für das n-Propylcyclohexan enthält, welche notwendig wäre, um auch das Zündverhalten bei niedrigeren Temperaturen zu beschreiben. Daher können die Zündverzugszeiten sowohl des n-Propylcyclohexans als auch des Surrogats nur für Temperaturen oberhalb von 1100 K durch die Modellierung wiedergegeben werden. Die Berechnungen der Zündverzugszeiten für n-Dodecan und Isooctan stimmen hingegen sehr gut mit den experimentellen Werten überein, lediglich in einem Temperaturbereich zwischen 900 K und 1100 K kommt es für n-Dodecan zu einer Überbestimmung mit den im Experiment erhaltenen Ergebnissen, die allerdings in diesem Temperaturbereich auch einer starken Streuung unterliegen.

8 FAZIT UND AUSBLICK

Aus den durchgeführten Untersuchungen und den daraus resultierenden Ergebnissen lassen sich zwei wesentliche Aussagen bezüglich der Verbrennungseigenschaften und der Reaktivität von Treibstoffen ableiten:

- Die Verbrennungseigenschaften und damit die Reaktivität eines Treibstoffes sind von dessen Zusammensetzung und der Struktur der einzelnen Komponenten abhängig, vor allem der Grad der Verzweigung ist hier von Bedeutung.
- Aromaten in den in Treibstoffen üblicherweise vorkommenden Konzentrationen scheinen nur einen geringen Einfluss auf die Reaktivität eines Treibstoffes zu haben, da die Verbrennungseigenschaften der aromatenfreien Treibstoffe bzw. des Surrogates ähnlich denen des Jet A-1 sind. Zudem zeigt auch n-Propylbenzol hinsichtlich seiner Verbrennungseigenschaften ein ähnliches Verhalten wie die aliphatischen Komponenten. Daher müssen Aromaten für das Erzielen vorgegebener Verbrennungseigenschaften nicht notwendigerweise in einem Treibstoff enthalten sein.

Einfluss von Aromaten auf die Verbrennung von Treibstoffen

Da Aromaten Rußvorläufermoleküle sind, besteht ein starkes Interesse daran, diese aus den Flugtreibstoffen zu eliminieren. Allerdings ist auch bekannt, dass die Aromaten im Treibstoff für das Quellverhalten von Dichtungen entlang der Treibstoffzufuhr in einem Flugzeug verantwortlich sind bzw. dieses beeinflussen. Darüber hinaus weisen Aromaten eine sehr hohe (Energie-)Dichte auf, was der Tankkapazität zugutekommt. Mit der Entwicklung und dem Einsatz neuer Dichtungsmaterialien und effizienteren Triebwerken wären diese Nachteile behoben, sodass es aus verbrennungstechnischer Sicht nur noch zu klären gilt, ob das Weglassen von Aromaten auf das Verbrennungsverhalten der Treibstoffe einen Einfluss hat. Wie oben bereits beschrieben, konnte im Rahmen dieser Arbeit kein signifikanter Einfluss der Aromaten auf die laminare Flammgeschwindigkeit oder die Zündverzugszeit festgestellt werden. Ein gesicherter Nachweis wäre z. B. möglich, wenn auf Basis des verwendeten aromatenfreien Surrogates unterschiedliche aromatenhaltige Surrogate hergestellt und mit diesen die Messungen erneut durchgeführt werden. Dabei ließe sich nicht nur überprüfen, ob und in wie weit sich die Verbrennungseigenschaften des Surrogates mit dem Zusatz von Aromaten

ändern, sondern auch ein möglicher Einfluss der spezifischen Struktur der Aromaten könnte untersucht werden.

Untersuchung der Treibstoffkomponenten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für jede Strukturgruppe nur ein Vertreter untersucht, wodurch der Einfluss der Molekülstruktur betrachtet werden konnte. Der Vergleich des Isooctans und des AtJ-SPK legt aber auch die Vermutung nahe, dass die Molekülgröße ebenfalls für die Verbrennungseigenschaften von Bedeutung ist. Um auch den Einfluss der Molekülgröße im Detail zu untersuchen, würde es sich daher anbieten, die laminare Flammgeschwindigkeit und Zündverzugszeit auch für die Hauptkomponenten des AtJ-SPK – Isododecan und Isocetan – in Reinform zu bestimmen. Die Untersuchung der Verbrennungseigenschaften für Isododecan hätte zudem den Vorteil, dass durch den dann möglichen Vergleich zum (bezüglich der C-Atom-Anzahl) gleich großen n-Dodecan die Strukturabhängigkeit noch besser beschrieben werden könnte als dies beim Vergleich zwischen n-Dodecan und Isooctan der Fall ist.

Analog wäre zudem der Vergleich zwischen n-Octan und Isooctan sowie die Betrachtung weiterer n-Alkane, welche sowohl größer als auch kleiner als n-Dodecan sind, von Interesse. Ji et al. [98] haben neben n-Dodecan bereits die laminare Flammgeschwindigkeit für alle n-Alkane von n-Pentan bis n-Decan bei einer Temperatur von 80 °C untersucht. Eine Erweiterung dieser Daten um Messwerte bei höheren Temperaturen und Drücken sowie der Messung von Zündverzugszeiten würde nicht nur dazu beitragen, den Einfluss der Kettenlänge bei verschiedenen Bedingungen noch besser zu verstehen, sondern auch eine breite Datenbasis für die Validierung von Reaktionsmechanismen bieten. Da in klassischen Treibstoffen auch Komponenten mit mehr als zwölf C-Atomen vorhanden sind, wäre für die Entwicklung adäquater Surrogat-Treibstoffe auch die Untersuchung größerer Alkane von Bedeutung.

Ähnliches gilt für die Gruppen der Cycloalkane und Aromaten. Auch hier bietet es sich an für noch weitere Vertreter die Verbrennungseigenschaften experimentell zu untersuchen, um nähere Aussagen über den Einfluss der Seitenkette bezüglich Art und Anzahl der Verzweigung sowie von kondensierten bzw. mehrkernigen Systemen treffen zu können. Für einfach substituierte Cycloalkane wurden bislang die laminare Flammgeschwindigkeiten von Ji et al. [121] bei 80 °C sowie die Zündverzugszeiten bei Normaldruck von Tian et al. [147] gemessen. Neben der Untersuchung der Verbrennungseigenschaften bei höheren Temperaturen bzw. Drücken wäre auch ein Vergleich zu mehrfach substituierten und bicyclischen Verbindungen sinnvoll.

In ihrer Gesamtheit wesentlich umfassendere Untersuchungen zur laminaren Flammgeschwindigkeit von sowohl einfach als auch mehrfach substituierten Aromaten bei verschiedenen Temperaturen und Drücken wurden bereits von Johnston und Farrell [122], Hui et al. [20], Ji et al. [123] sowie

Mehl et al. [21] durchgeführt. Daher besteht bei der Gruppe der Aromaten vor allem Bedarf an der Messung von Zündverzugszeiten sowie der Untersuchung von mehrkernigen Aromaten.

Modellierung der Verbrennungseigenschaften

Hinsichtlich der vorgestellten Modellierungen wurde bereits gezeigt, dass die Reaktionen, welche die Peroxidchemie des n-Propylcyclohexans bei niedrigen Temperaturen beschreiben, noch in den Mechanismus integriert werden müssen. Darüber hinaus besteht Optimierungspotential für die Berechnung der laminaren Flammgeschwindigkeit bei $\varphi > 1,4$. Daher ist naheliegend, dass hier die wichtigsten Brennstoff-Brennstoff-Reaktionen für unterstöchiometrische Treibstoff-Luft-Mischungen identifiziert werden müssen, welche allerdings gleichzeitig im mageren und stöchiometrischen Bereich von geringerer Bedeutung sind. Neben der Überprüfung, in wieweit eine Anpassung der Reaktionskinetik oder thermodynamischer Daten der beteiligten Spezies erforderlich ist, besteht auch die Möglichkeit, die im Mechanismus implementierten Reaktionspfade zu überarbeiten.

In diesem Zusammenhang bietet es sich an, die Berechnungen der Surrogatkomponenten auch mit anderen Mechanismen durchzuführen. Während zwar kein weiterer Mechanismus bekannt ist, der alle drei Komponenten (n-Dodecan, Isooctan und n-Propylcyclohexan) enthält, gibt es zumindest einige, welche die Verbrennung für zwei Komponenten beschreiben können. So enthält der Surrogat-Mechanismus von Dagaut et al. [40] Isooctan und n-Propylcyclohexan, während n-Dodecan und Isooctan sowohl im Mechanismus des *Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)* [190] als auch im POLIMI-Mechanismus [191] vorhanden sind.

In der Analyse und Synthese der reaktionskinetischen Daten zur Verbesserung der Vorhersagefähigkeit des charakteristischen Verbrennungsverhaltens alternativer Treibstoffe bestehen daher die nächsten Schritte darin, Reaktionsmodelle, z. B. zur Verwendung für Brennkammersimulationen, auf neue Treibstoffe hin anzupassen und die Beurteilung derselben auch im Rahmen des DLR Fuels Preselection Process® zu ermöglichen. Dieser beinhaltet die Bewertung potentieller alternativer Treibstoffe anhand von Experimenten, Stoffdaten und Modellierungen. Auf Grundlage dieser Bewertung können aus mehreren möglichen Treibstoffkandidaten diejenigen ausgewählt werden, die am ehesten einen konventionellen Treibstoff ersetzen und im Fall der Luftfahrttreibstoffe auch eine Zertifizierung erhalten können.

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ATAG (Aviation Transport Action Group): *Aviation: Benefits Beyond Borders*. Full Report (2016), <https://www.aviationbenefits.org/downloads/> (Zugriff am 13. 09. 2017)
- [2] Kousoulidou, M; Lonza, L.: *Biofuels in aviation: Fuel demand and CO₂ emissions evolution in Europe toward 2030*. Transport Res. D – Tr. E. 46 (2016), S. 166-181
- [3] Braun-Unkhoff, M.; Riedel, U.; Wahl, C.: *About the Emissions of Alternative Jet Fuels*. CEAS Aeronaut. J. 8 (2017), Nr. 1, S. 167-180
- [4] Lee, D. S.; Fahey, D. W.; Forster, P. M.; Newton, P. J.; Wit, R. C. N.: *Aviation and global climate change in the 21st century*. Atmos. Environ. 43 (2009), Nr. 22-23, S. 3520-3537
- [5] Blakey, S.; Rye, L.; Wilson, C. W.: *Aviation gas turbine alternative fuels: A review*. Proc. Combust. Inst. 33 (2011), Nr. 2, S. 2863-2885
- [6] European Commission: *2 million tons per year: A performing biofuels supply chain for EU aviation*. Technical Paper (2013), <http://ec.europa.eu/energy/node/76> (Zugriff am 13. 09. 2017)
- [7] Staples, M. D.; Malina, R.; Suresh, P.; Hileman, J. I.; Barrett, S. R. H.: *Aviation CO₂ emissions reduction from the use of alternative jet fuels*. Energ. Policy 114 (2018), S. 342-354
- [8] ATAG (Aviation Transport Action Group): *Reducing Emissions from Aviation through Carbon-Neutral Growth from 2020*. ICAO 38th Assembly Industry Position Paper (2013), <http://www.atag.org/our-publications/latest-publications.html> (Zugriff am 21. 02. 2018)
- [9] Wise, M.; Muratori, M.; Kyle, P.: *Biojet fuels and emissions mitigation in aviation: An integrated assessment modeling analysis*. Transport Res. D – Tr. E. 52 (2017), Part A, S. 244-253
- [10] ATAG (Aviation Transport Action Group): *Aviation Climate Solution*. (2015), <https://aviationbenefits.org/environmental-efficiency/our-climate-plan/aviation-climate-solutions-report> (Zugriff am 26. 02. 2018)
- [11] Braun-Unkhoff, M.; Kathrotia, T.; Rauch, B.; Riedel, U.: *About the interaction between composition and performance of alternative jet fuels*. CEAS Aeronaut. J. 7 (2016), Nr. 1, S. 83-94
- [12] Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R. W.: *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierungen und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. 3. aktualisierte u. erw. Aufl. Berlin u. a.: Springer, 2001. – ISBN 3-540-42128-9
- [13] Guibet, J. C.: *Fuels and Engines – Technology, Energy, Environment (Vol. 1)*. überarbeitete Aufl. Paris: Éditions Technip, 1999. – ISBN 2-7108-0751-X

-
- [14] Joos, F.: *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Berlin u. a.: Springer, 2006. – ISBN 978-3-540-34333-2
- [15] Curran, H. J.; Gaffuri, P.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K.: *A Comprehensive Modeling Study of iso-Octane Oxidation*. Combust. Flame 129 (2002), Nr. 3, S. 253-280
- [16] Slavinskaya, N. A.; Haidn, O. J.: *Modeling of n-Heptane and Iso-Octane Oxidation in Air*. J. Propul. Power 19 (2003), Nr. 6, S. 1200-1216
- [17] Silke, E. J.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K.; Ribaucour, M.: *Detailed Chemical Kinetic Modeling of Cyclohexane Oxidation*. J. Phys. Chem. A 111 (2007), Nr. 19, S. 3761-3775
- [18] Slavinskaya, N. A.; Zizin, A.; Riedel, U.: *Towards Kerosene Reaction Model Development: Propylcyclohexane, cyC_9H_{18} , n-Dodecane, $C_{12}H_{26}$, and Hexadecane $C_{16}H_{34}$ Combustion*. 48th AIAA Aerospace Science Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition (Orlando, Florida, USA 4.-7. Januar 2010), AIAA 2010-605
- [19] Law, C. K.: *Combustion Physics*. Cambridge u. a.: Cambridge University Press, 2006. – ISBN 978-0-521-87052-8
- [20] Hui, X.; Das, A. K.; Kumar K.; Sung, C.-J.; Dooley, S.; Dryer, F. L.: *Laminar flame speeds and extinction stretch rates of selected aromatic hydrocarbons*. Fuel 97 (2012), S. 695-702
- [21] Mehl, M.; Herbinet, O.; Dirrenberger, P.; Bounaceur, R.; Glaude, P.-A.; Battin-Leclerc, F.; Pitz, W. J.: *Experimental and modeling study of burning velocities for alkyl aromatic components relevant to diesel fuels*. Proc. Combust. Inst. 35 (2015), Nr. 1, S. 341-348
- [22] Brezinsky, K.: *The high-temperature oxidation of aromatic hydrocarbons*. Prog. Energy Combust. Sci. 12 (1986), Nr. 1, S. 1-24
- [23] Blanquart G.; Pepiot-Desjardins, P.; Pitsch, H.: *Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors*. Combust. Flame (2009), Nr. 3, S. 588-607
- [24] Narayanaswamy, K.; Blanquart G.; Pitsch, H.: *A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species*. Combust. Flame (2010), Nr. 10, S. 1879-1898
- [25] Biet, J.; Hakka, M. H.; Warth, V.; Glaude, P. A.; Battin-Leclerc, F.: *Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes*. Energy Fuels 22 (2008), Nr. 4, S. 2258-2269
- [26] Baerns, M.; Behr A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hofmann, H.; Onken, U.; Renken, A.: *Technische Chemie*. 1. Nachdruck der 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – ISBN 978-3-527-31000-5
- [27] Taiz, L., Zeiger, E.: *Physiologie der Pflanzen*. Berlin, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2000. – ISBN 3-8274-0537-8
-

-
- [28] Dietzsch, B: *Primärmaßnahmen bei der Verbrennung*. In: Schwister, K.: Taschenbuch der Umwelttechnik. München: Fachbuchverlag Leipzig (Carls Hanser Verlag), 2010. – ISBN 978-3-446-41999-5, S. 312-321
- [29] ASTM Standard D1655-16c – Standard Specification for Aviation Turbine Fuels. <http://www.astm.org> (Zugriff am 13. 09. 2017)
- [30] Bishop, G. J.: *Aviation Turbine Fuels*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7., vollständig überarbeitete Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – ISBN 978-3-527-32943-4, Vol. 4, S. 459-473
- [31] Braun-Unkhoff, M.; Riedel, U.: *Alternative fuels in aviation*. CEAS Aeronaut. J. 6 (2015), Nr. 1, S. 83-93
- [32] Dorrington, G. E.: *Certification and Performance: What Is Needed From an Aviation Fuel?*. In: Chuck, C. J.: Biofuels for Aviation. Amsterdam u. a.: Academic Press (Elsevier), 2016. – ISBN 978-0-12-804568-8, S. 35-44
- [33] Defence Standard 91-091, Issue 9 – Turbine Fuel, Aviation Kerosene, JET A-1. <https://www.dstan.mod.uk/StanMIS/Indexes/DefenceStandards> (Zugriff am 13. 09. 2017)
- [34] Speight, J. G.: *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4. Aufl. Boca Raton: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2007. – ISBN 978-0-8493-9067-8
- [35] Rachner, M.: *Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1*. Köln: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Antriebstechnik, 1998 – Mitteilung 98-01
- [36] Shafer, L. M; Striebich, R. C; Gomach, J.; Edwards, T.: *Chemical Class Composition of Jet Fuels and Other Specialty Kerosene Fuels*. 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference (Canberra, Australien 6.-9. November 2006), AIAA 2006-7972
- [37] Zschocke, A.; Scheuermann, S.; Ortner, J.: *High Biofuel Blends in Aviation (HBBA)*. E-NER/C2/2012/ 420-1, Final Report, <https://ec.europa.eu/energy/en/studies/high-biofuel-blends-aviation> (Zugriff am 08. 04. 2019)
- [38] Sustainable Way for Alternative Fuels and Energy for Aviation (SWAFEA), European Union: 2012
- [39] Mzé-Ahmed, A.; Dagaut, P.; Hadj-Ali, K.; Dayma, G.; Kick, T.; Herbst, J.; Kathrotia, T.; Braun-Unkhoff, M.; Herzler, J.; Naumann, C.; Riedel, U.: *Oxidation of a Coal-to-Liquid Synthetic Jet Fuel: Experimental and Chemical Kinetic Modeling Study*. Energy Fuels 26 (2012), Nr. 11, S. 6070-6079
- [40] Dagaut, P.; Karsenty, F.; Dayma, G.; Diévar, P.; Hadj-Ali, K.; Mzé-Ahmed, A.; Braun-Unkhoff, M.; Herzler, J.; Kathrotia, T.; Kick, T.; Naumann, C.; Riedel, U.; Thomas, L.: *Experimental and detailed kinetic model for the oxidation of a Gas to Liquid (GtL) jet fuel*. Combust. Flame 161 (2014), Nr. 3, S. 835-847
-

-
- [41] Zaimes, G.; Borkowski, M.; Khanna, V.: *Life-Cycle Environmental Impacts of Biofuels and Co-products*. In: Gupta, V. K.; Tuohy M.G.: *Biofuel Technologies – Recent Developments*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. – ISBN 978-3-642-34518-0, S. 471-499
- [42] Chuck, C. J.; McManus, M.; Allen, M. J.; Singh, S.: *Feedstocks for Aviation Biofuels*. In: Chuck, C. J.: *Biofuels for Aviation*. Amsterdam u. a.: Academic Press (Elsevier), 2016. – ISBN 978-0-12-804568-8, S. 17-34
- [43] Lee, S.: *Energy Generation from Waste Source*. In: Lee, S.; Speight, J. G.; Loyalka, S. K.: *Alternative Fuel Technologies*. 2. Aufl. Boca Raton: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2015. – ISBN 978-1-4665-9456-2
- [44] Fulcrum Bioenergy: *Sierra BioFuels Plant*. (2016), <http://fulcrum-bioenergy.com/facilities/> (Zugriff am 31. 07. 2017)
- [45] Neuling, U.; Kaltschmitt M.: *Conversion routes for production of biokerosene – status and assessment*. *Biomass Conv. Bioref.* 5 (2015), Nr. 4, S. 367-385
- [46] SOLAR-JET: *Sunlight to jet fuel: European collaboration SOLAR-JET for the first time demonstrates the entire production path of "solar" kerosene*. (2014), http://www.dlr.de/dlr/Portaldata/1/Resources/documents/2014/SOLAR-JET_PR_April_2014_R1_0_ENGLISH_final.pdf (Zugriff am 31. 07. 2017)
- [47] Weber, L.: *Diesel aus CO2 – Klare Brühe für die Ministerin*. FAZ.net (2015), <http://www.faz.net/aktuell/technik-motor/umwelt-technik/johanna-wankas-audi-a8-wird-mit-kuenstlichem-diesel-betankt-13547499.html> (Zugriff am 31. 07. 2017)
- [48] Thrän, D.; Ponitka, J.: *Government Policy on Delivering Biofuels for the Aviation Sector*. In: Chuck, C. J.: *Biofuels for Aviation*. Amsterdam u. a.: Academic Press (Elsevier), 2016. – ISBN 978-0-12-804568-8, S. 295-314
- [49] Rye, L.; Blakey, S.; Wilson, C. W.: *Sustainability of supply or the planet: a review of potential drop-in alternative aviation fuels*. *Energ. Environ. Sci.* 3 (2010), Nr. 1, S. 17-27
- [50] ASTM Standard D7566-16 – Standard Specification for Aviation Turbine Fuels Containing Synthesized Hydrocarbons. <http://www.astm.org> (Zugriff am 13. 09. 2017)
- [51] Moses, C. A.; Roets, P. N. J.: *Properties, Characteristics and Combustion Performance of Sasol Fully Synthetic Jet Fuel*. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2008: Power for Land, Sea and Air* (Berlin, Deutschland 9.-13. Juni 2008), GT2008-50545
- [52] Wang, W.-C.; Tao, L.: *Bio-jet fuel conversion technologies*. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 53 (2016), S. 801-822
- [53] Bergman, A.; Siewers, V.: *Metabolic Engineering Strategies to Convert Carbohydrates to Aviation Range Hydrocarbons*. In: Chuck, C. J.: *Biofuels for Aviation*. Amsterdam u. a.: Academic Press (Elsevier), 2016. – ISBN 978-0-12-804568-8, S. 151-190
-

-
- [54] Won, S. H.; Dooley, S.; Veloo, P. S.; Wang, H.; Oehlschlaeger, M. A.; Dryer, F. L.; Ju, Y.: *The combustion properties of 2,6,10-trimethyl dodecane and a chemical functional group analysis*. Combust. Flame 161 (2014), Nr. 3, S. 826-834
- [55] Zhu, Y.; Li, S.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K.: *Ignition delay times of conventional and alternative fuels behind reflected shock waves*. Proc. Combust. Inst. 35 (2015), Nr. 1, S. 241-248
- [56] Min, K.; Valco, D.; Oldani, A.; Lee, T.: *An ignition delay study of category A and C aviation fuel*. Proceedings of the ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (Houston, Texas, USA 13.-19. November 2015), IMECE2015-51713
- [57] Valco, D. J.; Min, K.; Oldani, A.; Edwards, T.; Lee, T.: *Low temperature autoignition of conventional jet fuels and surrogate jet fuels with targeted properties in a rapid compression machine*. Proc. Combust. Inst. 36 (2017), Nr. 3, S. 3687-3694
- [58] Flora, G.; Balagurunathan, J.; Saxena, S.; Cain, J. P.; Kahandawala, M. S. P.; DeWitt, M. J.; Sidhu, S. S.; Corporan, E.: *Chemical ignition delay of candidate drop-in replacement jet fuels under fuel-lean conditions: A shock tube study*. Fuel 209 (2017), S. 457-472
- [59] Won, S. H.; Veloo, P. S.; Dooley, A.; Santner, J.; Haas, F. M.; Ju, Y.; Dryer, L. F.: *Predicting the global combustion behaviors of petroleum-derived and alternative jet fuels by simple fuel property measurements*. Fuel 168 (2016), S. 34-46
- [60] Conconi, C. C.; Crnkovic, P. M.: *Thermal behavior of renewable diesel from sugar cane, bio-diesel, fossil diesel and their blends*. Fuel Process. Technol. 114 (2013), S. 6-11
- [61] Millo, F.; Bensaïd, S.; Fino, D.; Castillo Marcano, S. J.; Vlachos, T.; Debnath, B. K.: *Influence on the performance and emissions of an automotive Euro 5 diesel engine fueled with F30 from Farnesane*. Fuel 13 (2014), S. 134-142
- [62] Tekawade, A.; Oehlschlaeger, M. A.: *An experimental study of the spray ignition of alkanes*. Fuel 185 (2016), S. 381-393
- [63] Oßwald, P.; Whitside, R.; Schäffer, J.; Köhler, M.: *An experimental flow reactor study of the combustion kinetics of terpenoid jet fuel compounds: Farnesane, p-menthane and p-cymene*. Fuel 187 (2017), S. 43-50
- [64] Edwards, T.; Maurice, L. Q.: *Surrogate Mixtures to Represent Complex Aviation and Rocket Fuels*. J. Propul. Power 17 (2001), Nr. 2, S. 461-466
- [65] Violi, A.; Yan, S.; Eddings, E. G.; Sarofim, A. F.; Granata, S.; Faravelli, T.; Raniz, E.: *Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures*. Combust. Sci. Technol. 147 (2002), Nr. 11-12, S. 399-417
- [66] Huber, M. L.; Lemmon, E. W.; Bruno, T. J.: *Surrogate Mixtures Models for the Thermophysical Properties of Aviation Fuel Jet-A*. Energy Fuels 24 (2010), Nr. 6, S. 3565-3571
-

-
- [67] Colket, M.; Edwards, T.; Williams, S.; Cernansky, N. P.; Miller, D. L.; Egolfopoulos, F.; Lindstedt, P.; Seshadri, K.; Dryer, F. L.; Law, C. K.; Friend, D.; Lenhart, D. B.; Pitsch, H.; Sarofim, A.; Smooke, M.; Tsang, W.: *Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Jet Fuels*. 45th AIAA Aerospace Science Meeting and Exhibit (Reno, Nevada, USA 8.-11. Januar 2007), AIAA 2007-770
- [68] Slavinskaya, N. A.; Zizin, A.; Aigner, M.: *On Model Design of a Surrogate Fuel Formulation*. J. Eng. Gas Turb. Power 132 (2010), Nr. 11, S. 111501-1 – 111501-11
- [69] GESTIS-Stoffdatenbank, Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. <http://www.dguv.de/ifa%3b/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (Zugriff am 28. 09. 2017)
- [70] Gibbs, G. J.; Calcote, H. F.: *Effect of Molecular Structure on Burning Velocity*. J. Chem. Eng. Data 4 (1959), Nr. 3, S. 226-237
- [71] Metghalchi, M.; Keck, J. C.: *Burning Velocities of Mixtures of Air with Methanol, Isooctane, and Indolene at High Pressure and Temperature*. Combust. Flame 48 (1982), S. 191-210
- [72] Gülder, Ö. L.: *Laminar Burning Velocities of Methanol, Isooctane and Isooctane/Methanol Blends*. Combust. Sci. Technol. 33 (1983), Nr. 1-4, S. 179-192
- [73] Kageyama, T.; Fisson, F.; Ludwig, T.: *Experimental Determination of the Laminar Burning velocity of Iso-Octane-Air Mixtures by Means of a Spherical Combustion Vessel*. In: Kuhl, A. L.; Leyer, J.-C.; Borisov, A. A.; Sirignano, W. A.: Dynamics of Gaseous Combustion: Technical papers from the Thirteenth International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Nagoya, Japan, July 1991. Washington: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1993. – ISBN 1-56347-060-8, S. 323-330
- [74] Bradley, D.; Hicks, R. A.; Lawes, M.; Sheppard, C. G. W.; Woolley, R.: *The Measurement of Laminar Burning Velocities and Markstein Numbers for Iso-octane–Air and Iso-octane–n-Heptane–Air Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures in an Explosion Bomb*. Combust. Flame 115 (1998), Nr. 1-2, S. 126-144
- [75] Davis, S. G.; Law C. K.: *Determination of and Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C₁ to C₈ Hydrocarbons*. Combust. Sci. Technol. 140 (1998), Nr. 1-6, S. 427-449
- [76] Davis, S. G.; Law C. K.: *Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane-air and n-heptane-air flames*. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion (1998), Nr. 1, S. 521-527
- [77] Kwon, O. C.; Hassan, M. I.; Faeth, G. M.: *Flame/Stretch Interactions of Premixed Fuel-Vapor/O₂/N₂ Flames*. J. Propul. Power 16 (2000), Nr. 3, S. 513-522
-

-
- [78] Freeh, J. F.; Kumar, K.; Huang, Y.; Sung, C. J.: *Laminar Flame Speeds of Preheated iso-Octane/Air and n-Decane/Air Flames Using Digital Particle Image Velocimetry*. 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit (Fort Lauderdale, Florida, USA 11.-14. Juli 2004), AIAA 2004-3709
- [79] Huang, Y.; Sung, C.-J.; Eng, J. A.: *Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures*. *Combust. Flame* 139 (2004), Nr. 3, S. 239-251
- [80] Al-Shahrany, A. S.; Bradley, D.; Lawes, M.; Woolley, R.: *Measurement of unstable burning velocities of iso-octane–air mixtures at high pressure and the derivation of laminar burning velocities*. *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005), Nr. 1, S. 225-232
- [81] Vermeer, D. J.; Meyer, J. W.; Oppenheim, A. K.: *Auto-Ignition of Hydrocarbons Behind Reflected Shock Waves*. *Combust. Flame* 18 (1972), Nr. 3, S. 327-336
- [82] Westbrook, C. K.; Warnatz, J.; Pitz, W. J.: *A detailed chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of iso-octane and n-heptane over an extended temperature range and its application to analysis of engine knock*. Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion (1988), S. 893-901
- [83] Burcat, A.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K.: *Comparative ignition of hexane and octane isomers in a shock tube*. 18th International Symposium on Shock Waves (Sendai, Japan 21.-26. Juli 1991). In: Takayama, K.: *Shock Waves – Proceedings of the 18th International Symposium on Shock Waves, Volume 2*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1992. – ISBN 3-540-55686-9, S. 771-780
- [84] Fieweger K.; Blumenthal, R.; Adomeit, G.: *Shock-tube investigations on the self-ignition of hydrocarbon-air mixtures at high pressures*. Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion (1994), Nr. 1, S. 1579-1585
- [85] Minetti, R.; Carlier, M.; Ribaucour, M.; Therssen, E.; Sochet, L. R.: *Comparison of the oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression*. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion (1996), Nr. 1, S. 747-753
- [86] Minetti, R.; Ribaucour, M.; Carlier, M.; Sochet, L. R.: *Autoignition Delays of a Series of Linear and Branched Chain Alkanes in the Intermediate Range of Temperature*. *Combust. Sci. Technol.* 113 (1996), Nr. 1, S. 179-192
- [87] Fieweger K.; Blumenthal, R.; Adomeit, G.: *Self-Ignition of S.I. Engine Models: A Shock Tube Investigation at High Pressures*. *Combust. Flame* 109 (1997), Nr. 4, S. 599-619
- [88] Oehlschlaeger M. A.; Davidson, D. F.; Herbon, J. T.; Hanson, R. K.: *Shock tube measurements of branched alkane ignition times and OH concentration time histories*. 41st Aerospace Science Meeting and Exhibit (Reno, Nevada, USA 6.-9. Januar 2003), AIAA 2003-830
-

-
- [89] Oehlschlaeger M. A.; Davidson, D. F.; Herbon, J. T.; Hanson, R. K.: *Shock Tube Measurement of Branched Alkane Ignition Times and OH Concentration Time Histories*. Int. J. Chem. Kinet. 36 (2004), Nr. 2, S. 67-78
- [90] Tanaka, S.; Ayala, F.; Keck, J. C.; Heywood, J. B.: *Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives*. Combust. And flame 132, Nr. 1-2, S. 219-239
- [91] Davidson, D. F.; Gauthier, B. M.; Hanson, R. K.: *Shock tube ignition measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressures*. Proc. Combust. Inst 30 (2005), Nr. 1, S. 1175-1182
- [92] He, X.; Donovan, M. T.; Zigler, B. T.; Palmer, T. R.; Walton, S. M.; Wooldridge, M. S.; Atreya, A.: *An experimental and modeling study of iso-octane ignition delay times under homogeneous charge compression ignition conditions*. Combust. Flame 142 (2005), Nr. 3, S. 266-275
- [93] He, X.; Zigler, B. T.; Walton, S. M.; Wooldridge, M. S.; Atreya, A.: *A rapid compression facility study of OH time histories during iso-octane ignition*. Combust. Flame 145 (2006), Nr. 3, S. 552-570
- [94] Kahandawala, M. S. P.; Corera, S. A. P.; Williams, S.; Carter, C. D.; Sidhu, S. S.: *Investigation of Kinetics of Iso-Octane Ignition under Scramjet Conditions*. Int. J. Chem. Kinet. 38 (2006), Nr. 3, S. 194-201
- [95] Vanhove, G.; Petit, G.; Minetti, R.: *Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel*. Combust. Flame 145 (2006), Nr. 3, S. 521-532
- [96] Kumar, K.; Sung, C.-J.: *Laminar flame speeds and extinction limits of preheated n-decane/O₂/N₂ and n-dodecane/O₂/N₂ mixtures*. Combust. Flame 151 (2007), Nr. 1-2, S. 209-224
- [97] Kumar, K.; Sung, C.-J.: *Flame Propagation and Extinction Characteristics of Neat Surrogate Fuel Components*. Energy Fuels 24 (2010), Nr. 7, S. 3840-3849
- [98] Ji, C.; Dames, E.; Wang, Y. L.; Wang, H.; Egolfopoulos, F. N.: *Propagation and extinction of pre-mixed C₅-C₁₂ n-alkane flames*. Combust. Flame 157 (2010), Nr. 2, S. 277-287
- [99] Ji, C.; Egolfopoulos, F. N.: *Flame propagation of mixtures of air with binary liquid fuel mixtures*. Proc. Combust. Inst. 33 (2011), Nr. 1, S. 955-961
- [100] Hui, X.; Sung, C.-J.: *Laminar flame speeds of transportation-relevant hydrocarbons and jet fuels at elevated temperatures and pressures*. Fuel 109 (2013), S. 191-200
- [101] Kumar, K.; Freeh, J. E.; Sung, C. J.; Huang, Y.: *Laminar Flame Speeds of Preheated iso-Octane/O₂/N₂ and n-Heptane/O₂/N₂ Mixtures*. J. Propul. Power 23 (2007), Nr. 2, S. 428-436
- [102] Jerzembeck, S.; Peters, N.; Pepiot-Desjardins, P.; Pitsch, H.: *Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation*. Combust. Flame 156 (2009), Nr. 2, S. 292-301
-

-
- [103] Halter, F.; Foucher, F.; Landry, L.; Mounaïm-Rousselle, C.: *Effect of Dilution by Nitrogen and/or Carbon Dioxide on Methane and Iso-Octane Air Flames*. Combust. Sci. Technol. 18 (2009), Nr. 6, S. 813-827
- [104] Halter, F.; Tahtouh, T. L.; Mounaïm-Rousselle, C.: *Nonlinear effects of stretch on the flame front propagation*. Combust. Flame 157 (2010), Nr. 10, S. 1825-1832
- [105] Broustail, G.; Seers, P.; Halter, F.; Moréac, G., Mounaïm-Rousselle, C.: *Experimental determination of laminar burning velocity for butanol and ethanol iso-octane blends*. Fuel 90 (2011), Nr. 1, S. 1-6
- [106] Kelly A. P.; Liu, W.; Xin, Y. X.; Smallbone, A. J.; Law, C. K.: *Laminar flame speeds, non-premixed stagnation ignition, and reduced mechanisms in the oxidation of iso-octane*. Proc. Combust. Inst. 33 (2011), Nr. 1, S. 501-508
- [107] van Lipzig, J. P. J.; Nilsson, E. J. K.; de Goey, L. P. H.; Konnov, A. A.: *Laminar burning velocities of n-heptane, iso-octane, ethanol and their binary and tertiary mixtures*. Fuel 90 (2011), Nr. 8, S. 2773-2781
- [108] Zhou, J. X.; Cordier, M.; Mounaïm-Rousselle, C.; Foucher, F.: *Experimental estimate of the laminar burning velocity of iso-octane in oxygen-enriched and CO₂-diluted air*. Combust. Flame 158 (2011), Nr. 12, S. 2375-2383
- [109] Galmiche, B.; Halter, F.; Foucher, F.: *Effects of high pressure, high temperature and dilution on laminar burning velocities and Markstein lengths of iso-octane/air mixtures*. Combust. Flame 159 (2012), Nr. 11, S. 3286-3299
- [110] Li, Q.; Fu, J.; Wu, C.; Tang, C.; Huang, Z.: *Laminar Flame Speeds of DMF/Iso-octane-Air-N₂/CO₂ Mixtures*. Energy Fuels 26 (2012), Nr. 2, S. 917-925
- [111] Varea, E.; Modica, V.; Vandiel, A.; Renou, B.: *Measurement of laminar burning velocity and Markstein length relative to fresh gases using a new postprocessing procedure: Application to laminar spherical flames for methane, ethanol and isooctane/air mixtures*. Combust. Flame 159 (2012), Nr. 2, S. 577-590
- [112] Varea, E.; Modica, V.; Renou, B.; Boukhalfa, A. M.: *Pressure effects on laminar burning velocities and Markstein lengths for Isooctane-Ethanol-Air mixtures*. Proc. Combust. Inst. 34 (2013), Nr. 1, S. 735-744
- [113] Broustail, G.; Halter, F.; Seers, P.; Moréac, G., Mounaïm-Rousselle, C.: *Experimental determination of laminar burning velocity for butanol/iso-octane and ethanol/iso-octane blends*. Fuel 106 (2013), S. 310-317
- [114] Sileghem, L.; Alekseev, V. A.; Vancoillie, J.; Van Geem, K. M.; Nilsson, E. J. K.; Verhelst, S.; Konnov, A. A.: *Laminar burning velocity of gasoline and the gasoline surrogate components iso-octane, n-heptane and toluene*. Fuel 112 (2013), S. 355-365
-

-
- [115] Knorsch, T.; Demmelmeyer, M.; Wensing, M.; Leipertz, A.: *A novel heat flux burner system to determine the laminar flame velocity of liquid fuels*. Fuel Process. Technol. 107 (2013), S. 119-125
- [116] Dirrenberger, P.; Glaude, P. A.; Bounaceur, R.; Le Gall, H.; Pires da Cruz, A.; Konnov, A. A.; Battin-Leclerc, F.: *Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol*. Fuel 115 (2014), S. 162-169
- [117] Knorsch, T.; Zackel, A.; Mamaikin, D.; Zigan, L.; Wensing, M.: *Comparison of Different Gasoline Alternative Fuels in Terms of Laminar Burning Velocity at Increased Gas Temperatures and Exhaust Gas Recirculation Rates*. Energy Fuels 28 (2014), Nr. 2, S. 1446-1452
- [118] Bhattacharya, A.; Banerjee, D. K.; Mamaikin, D.; Datta, A.; Wensing, M.: *Effects of Exhaust Gas Dilution on the Laminar Burning Velocity of Real-World Gasoline Fuel Flame in Air*. Energy Fuels 29, Nr. 10, (2015), S. 6768-6779
- [119] Liao, Y. H.; Roberts, W. L.: *Laminar Flame Speeds of Gasoline Surrogates Measured with the Flat Flame Method*. Energy Fuels 30 (2016), Nr. 2, S. 1317-1324
- [120] Dubois, T.; Chaumeix, N.; Paillard, C.-E.: *Experimental and Modeling Study of n-Propylcyclohexane Oxidation under Engine-relevant Conditions*. Energy Fuels 23 (2009), Nr. 5, S. 2453-2466
- [121] Ji, C.; Dames, E.; Sirjean, B.; Wang, H.; Egolfopoulos, F. N.: *An experimental and modeling study of the propagation of cyclohexane and mono-alkylated cyclohexane flames*. Proc. Combust. Inst. 33 (2011), Nr. 1, S. 971-978
- [122] Johnston, R. J.; Farrell, J. T.: *Laminar burning velocities and Markstein lengths of aromatics at elevated temperature and pressure*. Proc. Combust. Inst. 30 (2005), Nr. 1, S. 217-224
- [123] Ji, C.; Dames, E.; Wang, H.; Egolfopoulos, F. N.: *Propagation and extinction of benzene and alkylated benzene flames*. Combust. Flame 159 (2012), Nr. 3, S. 1070-1081
- [124] Davidson, D. F.; Haylett, D. R.; Hanson, R. K.: *Development of an aerosol shock tube for kinetic studies of low-vapor-pressure fuels*. Combust. Flame 155 (2008), Nr. 1-2, S. 108-117
- [125] Shen, H.-P. S.; Steinberg, J.; Vanderover, J.; Oehlschlaeger, M. A.: *A Shock Tube Study of the Ignition of n-Heptane, n-Decane, n-Dodecane, and n-Tetradecane at Elevated Pressures*. Energy Fuels 23 (2009), Nr. 5, S. 2482-2489
- [126] Vasu, S. S.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K.: *High-pressure shock tube experiments and modeling of n-dodecane/air ignition*. 26th International Symposium on Shock Waves (Göttingen, Deutschland 15.-20. Juli 2007). In: Hannemann, H.; Seiler, F.: Shock Waves – 26th International Symposium on Shock Waves, Volume 1. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. – ISBN 978-3-540-85167-7, S. 293-298
-

-
- [127] Vasu, S. S.; Davidson, D. F.; Hong, Z.; Vasudevan, V.; Hanson, R. K.: *n-Dodecane oxidation at high-pressures: Measurements of ignition delay times and OH concentration time-histories*. Proc. Combust. Inst. 32 (2009), Nr. 1, S. 173-180
- [128] Haylett, D. R.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K.: *Ignition delay times of low-vapor-pressure fuels measured using an aerosol shock tube*. Combust. Flame 159 (2012), Nr. 2, S. 552-561
- [129] He, X.; Walton, S. M.; Zigler, B. T.; Wooldridge, M. S.; Atreya, A.: *Experimental Investigation of the Intermediates of Isooctane During Ignition*. Int. J. Chem. Kinet. 39 (2007), Nr. 9, S. 498-517
- [130] Mittal, G.; Sung, C.-J.: *A rapid compression machine for chemical kinetics studies at elevated pressures and temperatures*. Combust. Sci. Technol. 179 (2007), Nr. 3, S. 497-530
- [131] Sakai, Y.; Ozawa, H.; Ogura, T.; Miyoshi, A.; Koshi, M.; Pitz, W. J.: *Effects of Toluene Addition to Primary Reference Fuel at High Temperature*. SAE Technical Paper (2007), Paper-Nr.:2007-01-4104
- [132] Walton, S. M.; He, X.; Zigler, B. T.; Wooldridge, M. S.; Atreya, A.: *An experimental investigation of iso-octane ignition phenomena*. Combust. Flame 150 (2007), Nr. 3, S. 246-262
- [133] Yahyaoui, M.; Djebaili-Chaumeix, N.; Dagaut, P.; Paillard, C.-E.; Gail, S.: *Experimental and modelling study of gasoline surrogate mixtures oxidation in jet stirred reactor and shock tube*. Proc. Combust. Inst. 31 (2007), Nr. 1, S. 385-391
- [134] Mittal, G.; Sung, C.-J.: *Homogeneous charge compression ignition of binary fuel blends*. Combust. Flame. 155 (2008), Nr. 3, S. 431-439
- [135] Shen, H.-P. S., Vanderover, J.; Oehlschlaeger, M. A.: *A shock tube study of iso-octane ignition at elevated pressures: The influence of diluent gases*. Combust. Flame. 155 (2008), Nr. 4, S. 739-755
- [136] Hartmann, M.; Gushterova, I.; Fikri, M.; Schulz, C.; Schießl, R.; Maas, U.: *Auto-ignition of toluene-doped n-heptane and iso-octane/air mixtures: High-pressure shock-tube experiments and kinetics modeling*. Combust. Flame 158 (2011), Nr. 1, S. 172-178
- [137] Zhang, C.; Tang, H.; Zhang, C.; Zhao, Y.; Li, P.; Li, X.: *Diagnosis of iso-octane combustion in a shock tube by emission spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. 556 (2013), S. 13-17
- [138] Di, H.; He, X.; Zhang, P.; Wang, Z.; Wooldridge, M. S.; Law, C. K.; Wang, C.; Shuai, S.; Wang, J.: *Effects of buffer gas composition on low temperature ignition of iso-octane and n-heptane*. Combust. Flame 161 (2014), Nr. 10, S. 2531-2538
- [139] Li, S.; Campos, A.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K.: *Shock tube measurements of branched alkane ignition delay times*. Fuel 118 (2014), S. 398-405
- [140] An, H.; Chung, J.; Lee, S.; Song, S.: *The effects of hydrogen addition on the auto-ignition delay of homogeneous primary reference fuel/air mixtures in a rapid compression machine*. Int. J. Hydrogen Energ. 40 (2015), Nr. 40, S. 13994-14005
-

-
- [141] Eldeeb, M. A.; Akih-Kumgeh, B.: *Investigation of 2,5-dimethyl furan and iso-octane ignition*. Combust. Flame 162 (2015), Nr. 6, S. 2454-1465
- [142] Kumar, K.; Zhang, Y.; Sung, C.-J.; Pitz, W. J.: *Autoignition response of n-butanol and its blends with primary reference fuel constituents of gasoline*. Combust. Flame 162 (2015), Nr. 6, S. 2466-2479
- [143] Mansfield, A. B.; Wooldridge, M. S.; Di, H.; He, X.: *Low-temperature ignition behavior of iso-octane*. Fuel 139 (2015), S. 79-86
- [144] Won, S. H.; Haas, F. M.; Tekawade, A.; Kosiba, G.; Oehlschlaeger M. A.; Dooley, S.; Dryer, F. L.: *Combustion characteristics of C4 iso-alkane oligomers: Experimental characterization of iso-dodecane as a jet fuel surrogate component*. Combust. Flame 165 (2016), S. 137-143
- [145] Crochet, M.; Minetti, R.; Ribaucour, M.; Vanhove, G.: *A detailed experimental study of n-propylcyclohexane autoignition in lean conditions*. Combust. Flame 157 (2010), Nr. 11, S. 2078-2085
- [146] Comandini, A.; Dubois, T.; Chaumeix, N.: *Autoignition of n-Decane/n-Butylbenzene/n-Propylcyclohexane Mixtures and the Effects of the Exhaust Gas Recirculation*. Combust. Sci. Technol. 186 (2014), Nr. 10-11, S. 1563-1551
- [147] Tian, Z.; Zhang, Y.; Yang, F.; Pan, L.; Jiang, X.; Huang, Z.: *Comparative Study of Experimental and Modeling Autoignition of Cyclohexane, Ethylcyclohexane, and n-Propylcyclohexane*. Energy Fuels 28 (2014), Nr. 11, S. 7159-7167
- [148] Darcy, D.; Tobin, C. J.; Yasunaga, K.; Simmie, J. M.; Würmel, J.; Metcalfe, W. K.; Niass, T.; Ahmed, S. S.; Westbrook, C. K.; Curran, H. J.: *A high pressure shock tube study of n-propylbenzene oxidation and its comparison with n-butylbenzene*. Combust. Flame 159 (2012), Nr. 7, S. 2219-2232
- [149] Darcy, D.; Nakamura, H.; Tobin, C. J.; Mehl, M.; Metcalfe, W. K.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K.; Curran, H. J.: *A high-pressure rapid compression machine study of n-propylbenzene ignition*. Combust. Flame 161 (2014), Nr. 1, S. 65-74
- [150] Williams, F. A.: *Combustion Theory*. Reading, Palo Alto, London: Addison-Wesley Publishing, 1965
- [151] Taylor, S. C.: *Burning velocity and the influence of flame stretch*. University of Leeds, Department of Fuel and Energy. Dissertation, 1991
- [152] Kumar, K.; Sung, C.-J.; Hui, X.: *Laminar flame speeds and extinction limits of conventional and alternative jet fuels*. Fuel 90 (2011), Nr. 3, S. 1004-1011
- [153] Marshall, S. P.; Taylor, S.; Stone, C. R.; Davies T. J.; Cracknell, R. F.: *Laminar burning velocity measurements of liquid fuels at elevated pressures and temperatures with combustion residuals*. Combust. Flame 158 (2011), Nr. 10, S. 1920-1932
-

-
- [154] Comandini, A.; Dubois, T.; Abid, S.; Chaumeix, N.: *Comparative Study on Cyclohexane and Decalin Oxidation*. Energy Fuels 28 (2014), Nr. 1, S. 714-724
- [155] Konnov, A. A.; Meuwissen R. J.; de Goey, L. P. H.: *The temperature dependence of the laminar burning velocity of ethanol flames*. Proc. Combust. Inst. 33 (2011), Nr. 1, S. 1011-1019
- [156] Andrews, G. E.; Bradley, D.: *Determination of Burning Velocities: A critical review*. Combust. Flame 18 (1972), Nr. 1, S. 133-153
- [157] Eberius, H.; Kick, T.: *Stabilization of Premixed, Conical Methane Flames at High Pressure*. Bunsenges. Phys. Chem. 96 (1992), Nr. 10, S. 1416-1419
- [158] Lewis, B.; von Elbe, G.: *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. 2. Aufl. New York, London: Academic Press Inc., 1961
- [159] Günther, R.; Janisch, C.: *Über die Stabilität von Vormischflammen*. Gas Wärme International 24 (1975), Nr. 12, S. 489-496
- [160] Rallis, C. J.; Garforth, A. M.: *The determination of laminar burning velocity*. Prog. Energy Combust. Sci. 6 (1980), Nr. 4, S. 303-329
- [161] Matalon, M.: *On Flame Stretch*. Combust. Sci. Technol. 31 (1983), Nr. 3-4, S. 169-181
- [162] Candel, S. M.; Poinso, T. J.: *Flame Stretch and the Balance Equation for the Flame Area*. Combust. Sci. Technol. 70 (1990), Nr. 1-3, S. 1-15
- [163] Aschenbrenner, H.; Nieken, U.: Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Universität Stuttgart
- [164] Westbrook, C. K.; Dryer, F. L.: *Chemical kinetics and modeling of combustion processes*. Eighteenth Symposium (International) on Combustion (1981), S. 749-767
- [165] Vukadinovic, V.; Habisreuther, P.; Zarzalis, N.: *Experimental Study on Combustion Characteristics of Conventional and Alternative Liquid Fuels*. J. Eng. Gas Turb. Power 134 (2012), Nr. 12, S. 121504-1 – 121504-9
- [166] Vukadinovic, V.; Habisreuther, P.; Zarzalis, N.: *Influence of pressure and temperature on laminar burning velocity and Markstein number of kerosene Jet A-1: Experimental and numerical study*. Fuel 111 (2013), S. 401-410
- [167] Petrukhin, N. V.; Griesheim, N. N.; Sergeev, S. M.: *Ignition delay time – An important fuel property*. Chem. Tech. Fuels Oils 51 (2016), Nr. 6, S. 581-584
- [168] Davidson, D. F.; Hanson, R. K.: *Interpreting Shock Tube Ignition Data*. Int. J. Chem. Kinet. 36 (2004), Nr. 9, S. 510-523
- [169] Richter, S.; Naumann, C.; Riedel, U.: *Experimental study on the combustion properties of an Alcohol-to-Jet fuel*. Proceedings of the 2nd World Congress on Momentum, Heat and Mass Transfer (MHMT'17) (Barcelona, Spanien 7.-8. April 2017), CSP 107
-

-
- [170] Richter, S.; Kathrotia, T.; Naumann, C.; Kick, T.; Slavinskaya, N.; Braun-Unkloff, M.; Riedel, U.: *Experimental and modeling study of Farnesane*. Fuel 215 (2018), S. 22-29
- [171] Gaydon, A. G.; Hurle, I. R.: *The shock tube in high-temperature chemical physics*. London: Chapman and Hall Ltd., 1963
- [172] Schuler, D. F.: *Validierung von Reaktionsmechanismen für biogene Kraftstoffkomponenten*. Stuttgart: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Verbrennungstechnik, 2016 – VT-Forschungsbericht 2016-03 (zugleich: Universität Stuttgart, Institut für physikalische Chemie. Dissertation, 2016)
- [173] Stotz, I.: *Shock Tube Study on the Disintegration of Fuel Jets at Elevated Pressures and Temperatures*. München: Verlag Dr. Hut, 2011. – ISBN 978-3-8439-0206-9 (zugleich: Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik für Luft-Raumfahrt. Dissertation, 2011)
- [174] Greene, E. F.; Toennies, J. P.: *Chemische Reaktionen in Stoßwellen*. Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1959
- [175] Naumann, C.: *Reaktionen von Methyl mit Sauerstoff und Stickstoffmonoxid und die O₂-Vibrationsrelaxation bei verbrennungsrelevanten Temperaturen*. Göttingen: Cuvillier Verlag, 1999. – ISBN 3-89712-541-2 (zugleich: Universität Stuttgart, Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung. Dissertation, 1998)
- [176] Dreyer, H.: *Zündverzugszeitmessungen alternativer Luftfahrttreibstoffe und Ethylenglycol als Modellbrennstoff für Pyrolyseöle biogener Herkunft*. Universität Stuttgart, Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt. Studienarbeit, 2017
- [177] Herzler, J.; Jerig, L.; Roth, P.: *Shock tube study of the ignition of lean n-heptane/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures*. Proc. Combust. Inst. 30 (2005), Nr. 1, S. 1147-1153
- [178] Naumann, C. – Persönliche Mitteilung
- [179] Miller, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J.: *Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions*. Proc. Combust. Inst. 30 (2005), Nr. 1, S. 43-88
- [180] Ranzi, E.; Frassoldati, A.; Grana, R.; Cuoci, A.; Faravelli, T.; Kelley, A. P.; Law, C. K.: *Hierarchical and comparative kinetics modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels*. Prog. Energy Combust. Sci. 38 (2012), Nr. 4, S. 468-501
- [181] Ristori, A.; Dagaut, P.; El Bakali, A.; Cathonnet, M.: *The Oxidation of N-Propylcyclohexane: Experimental Results and Kinetic Modeling*. Combust. Sci. Technol. 165 (2001), Nr. 1, S. 197-228
- [182] Simmie, J. M.: *Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels*. Prog. Energy Combust. Sci. 29 (2003), Nr. 6, S. 599-634
-

-
- [183] Abbasi, M.; Slavinskaya, N. A.; Riedel, U.: *Kinetic Modeling of Cyclohexane Oxidation Including PAH Formation*. 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting, AIAA Sci Tech Forum (Grapevine, Texas, USA 9.-13. Januar 2017), AIAA 2017-0838
- [184] Abbasi, M.; Slavinskaya, N. A.; Riedel, U.: *Kinetic Modeling of Cyclohexane and n-Propylcyclohexan Oxidation with PAH Precursor Formation*. 2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting, AIAA Sci Tech Forum (Kissimmee, Florida, USA 8.-12. Januar 2018), AIAA 2018-0140
- [185] Abbasi, M.: *Kinetic study of Cyclohexane combustion*. Universität Stuttgart, Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt. Dissertation, 2018 (Veröffentlichung ausstehend)
- [186] Goodwin, D. G.; Moffat, H. K.; Speth, R. L.: *Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes*. Version 2.3.0 (2017) <http://www.cantera.org> (Zugriff am 08. 10. 2017)
- [187] Kelley, A. P.; Liu, W.; Xin, Y. X.; Smallbone, A. J.; Law, C. K.: *Laminar flame speeds, non-premixed stagnation ignition and reduced mechanism in the oxidation of iso-octane*. Proc. Combust. Inst. 33 (2011), Nr. 1, S. 501-508
- [188] Atef, N.; Kukkadapu, G.; Mohamed, S. Y.; Al Rashidi, M.; Banyon, C.; Mehl, M.; Heufer, K. A.; Nasir, E. F.; Alfazazi, A.; Das, A. K.; Westbrook, C. K.; Pitz, W. J.; Lu, T.; Farooq, A.; Sung, C.-J.; Curran, H. J.; Sarathy, S. M.: *A comprehensive iso-octane combustion model with improved thermochemistry and chemical kinetics*. Combust. Flame 178 (2017), S. 111-134
- [189] Kintech Laboratory: *Chemical Workbench*®. <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/> (Zugriff am 08. 10. 2017)
- [190] Lawrence Livermore National Laboratory: *Combustion – Mechanism*. <https://combustion.llnl.gov/mechanisms> (Zugriff am 20. 10. 2017)
- [191] CRECK Modeling Group, Politecnico di Milano: *Kinetic mechanisms*. <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics> (Zugriff am 20. 10. 2017)
-

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1	Voraussetzungen für die Reduzierung der CO ₂ -Emissionen in der Luftfahrt (Grafik übernommen aus [8])	S. 12
Abb. 2	Schema zur Darstellung von Konzentrations- und Zustandsänderungen in einer laminaren Flammenfront bei der Verbrennung einer vorgemischten Brennstoff-Oxidator-Mischung [14]	S. 16
Abb. 3	Beispiel für β -Spaltung bei Propan mit Angabe der Bindungsenergien in kcal/mol [19]	S. 21
Abb. 4	Mögliche Intermediate bei der Oxidation von Alkylaromaten unter Beibehaltung der aromatischen Struktur (R = Alkylrest)	S. 23
Abb. 5	Struktur des Benzpyrens als Vertreter der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), welche Vorläufer für die Bildung von Rußpartikeln sind	S. 27
Abb. 6	Gaschromatogramm eines Jet A-1-Treibstoffes	S. 30
Abb. 7	Überblick zu bislang (Stand: Oktober 2017) entwickelten alternativen Treibstoffen, ihren Rohstoffen und wichtigen Zwischenprodukten [5, 37, 42, 45, 52] sowie für bereits nach ASTM D7566 zertifizierte Treibstoffe der Anteil (Volumenprozent), mit welchem sie konventionellen, rohölbasierten Treibstoffen zugemischt werden dürfen [50]	S. 34
Abb. 8	Strukturformel des Farnesan-Moleküls (2,6,10-Trimethyldodecan)	S. 36
Abb. 9	Gaschromatogramm von Alcohol-to-Jet Synthetic Paraffinic Kerosene (AtJ-SPK)	S. 36
Abb. 10	Gaschromatogramm von Alcohol-to-Jet Synthetic Kerosene with Aromatics (AtJ-SKA) und ReadJet (CH-Kerosin)	S. 36
Abb. 11	Prinzip der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus für ein Surrogat aus einzelnen Treibstoffkomponenten und dessen Verwendung zur Modellierung von Verbrennungsprozessen	S. 40
Abb. 12	Schema zur Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit (S_u) aus dem halben Kegelwinkel (α) der Flamme und der Strömungsgeschwindigkeit der unverbrannten Brennstoff-Luft-Mischung (v_u)	S. 51
Abb. 13	Schema zum Aufbau des Hochdruckbrenners zur Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit	S. 55
Abb. 14	Typische laminare Flammen bei der Verbrennung von Farnesan mit Luft bei $\varphi = 1,15$ sowie $T = 200$ °C und $p = 1$ bar (links), $p = 3$ bar (Mitte), $p = 6$ bar (rechts)	S. 57

Abb. 15	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für die beiden als Referenzkerosine zur Verfügung stehenden Jet A-1-Treibstoffe	S. 61
Abb. 16	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für die rein isoparaffinischen alternativen Treibstoffe Farnesan und AtJ-SPK mit Jet A-1	S. 62
Abb. 17	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für die aromatenhaltigen alternativen Treibstoffe AtJ-SKA und ReadJet mit Jet A-1	S. 62
Abb. 18	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für n-Dodecan mit Jet A-1 sowie der Messung für n-Dodecan von Kumar und Sung [96]	S. 64
Abb. 19	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für Isooctan mit Jet A-1 sowie den Messungen für Isooctan von Kumar et al. [101] und Galmiche et al. [109]	S. 64
Abb. 20	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für n-Propylcyclohexan mit Jet A-1	S. 65
Abb. 21	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für n-Propylbenzol mit Jet A-1 sowie der Messung für n-Propylbenzol von Hui et al. [20]	S. 65
Abb. 22	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) mit seinen reinen Komponenten	S. 67
Abb. 23	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) mit Jet A-1	S. 68
Abb. 24	Funktionsprinzip eines Stoßrohres [172]	S. 70
Abb. 25	Schema zum Aufbau des Hochdruckstoßrohres mit Messeinrichtungen, Vorbereitung der Treibstoff-Luft-N ₂ -Mischung und Gasversorgung zur Bestimmung der Zündverzugszeit	S. 73
Abb. 26	CH*-Emissions- und Druckprofil bei der Messung der Zündverzugszeit (τ_{ign}) von Farnesan mit synthetischer Luft als Oxidator in 1:2-Verdünnung mit Stickstoff ($\varphi = 1,0$; $T_5 = 833$ K; $p_5 = 16,85$ bar) [170]	S. 75
Abb. 27	Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Temperatur für die alternativen Treibstoffe Farnesan und AtJ-SPK sowie für zwei konventionelle Jet A-1-Treibstoffe	S. 77
Abb. 28	Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Temperatur für die alternativen Treibstoffe AtJ-SKA und ReadJet sowie für zwei konventionelle Jet A-1-Treibstoffe	S. 78

Abb. 29	Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Temperatur für die Treibstoffkomponenten n-Dodecan, Isooctan, n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol sowie für den konventionellen Jet A-1-Treibstoff 123-Jet	S. 79
Abb. 30	Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Temperatur für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) und seinen reinen Komponenten sowie für den konventionellen Jet A-1-Treibstoff 123-Jet	S. 79
Abb. 31	Vergleich der gemessenen laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für n-Dodecan, Isooctan und Farnesan	S. 82
Abb. 32	Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Starttemperatur für n-Dodecan, Isooctan und Farnesan	S. 83
Abb. 33	Mögliche Abbaupfade bei der Verbrennung von n-Dodecan	S. 84
Abb. 34	Mögliche Abbaupfade bei der Verbrennung von Isooctan	S. 85
Abb. 35	Vergleich der gemessenen laminaren Flammgeschwindigkeiten (S_u) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) für n-Propylcyclohexan, n-Propylbenzol und n-Dodecan	S. 87
Abb. 36	Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten (τ_{ign}) in Abhängigkeit der Starttemperatur für n-Propylcyclohexan, n-Propylbenzol und n-Dodecan	S. 88
Abb. 37	Beispiel für die Ringöffnung im n-Propylcyclohexan als mögliche Startreaktion für den pyrolytischen bzw. oxidativen Abbau [146]	S. 88
Abb. 38	Abbau von n-Propylbenzol unter Bildung des Benzylradikals als Intermediat mit typischen Folgereaktionen [123, 148, 182]	S. 89
Abb. 39	Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) bei unterschiedlichen Drücken für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) und seinen Komponenten n-Propylcyclohexan, n-Dodecan und Isooctan in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ)	S. 92
Abb. 40	Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Druckabhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) und seinen Komponenten n-Propylcyclohexan, n-Dodecan und Isooctan	S. 93
Abb. 41	Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) mit den experimentellen Daten bei unterschiedlichen Drücken für n-Dodecan in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ)	S. 94
Abb. 42	Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) mit den experimentellen Daten bei unterschiedlichen Drücken für Isooctan in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ)	S. 95
Abb. 43	Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) mit den experimentellen Daten bei unterschiedlichen Drücken für n-Propylcyclohexan in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ)	S. 96

- Abb. 44 Vergleich der Modellierungen der laminaren Flammgeschwindigkeit (S_u) mit den experimentellen Daten bei unterschiedlichen Drücken für das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) in Abhängigkeit des Treibstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses (φ) S. 97
- Abb. 45 Vergleich der Modellierungen der Zündverzugszeiten (τ_{ign}) mit den experimentellen Daten für n-Dodecan und Isooctan in Abhängigkeit der Temperatur S. 99
- Abb. 46 Vergleich der Modellierungen der Zündverzugszeiten (τ_{ign}) mit den experimentellen Daten für n-Propylcyclohexan und das Surrogat (= 11,8 % n-Dodecan + 29,4 % Isooctan + 58,8 % n-Propylcyclohexan) in Abhängigkeit der Temperatur S. 100

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1	Beispiele für laminare und turbulente Flammen mit der Unterscheidung, ob Brennstoff und Oxidator vorvermischt werden oder nicht (aus: [12], S. 5)	S. 16
Tab. 2	Typische Bindungsenergien (auch Bindungsdissoziationsenergie, BDE) in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (aus: [19], S. 34 und S. 107)	S. 22
Tab. 3	Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Jet A-1-Treibstoffe Ref.8199 und 123-Jet im Vergleich zur Spezifikation für Jet A-1 nach ASTM D1655 [29]	S. 31
Tab. 4	Hersteller und ausgewählte Eigenschaften der untersuchten alternativen Treibstoffe Farnesan, AtJ-SPK, AtJ-SKA und ReadiJet im Vergleich zur Spezifikation für Treibstoffmischungen aus konventionellem und synthetischem Treibstoff nach ASTM D7566 [50]	S. 35
Tab. 5	Übersicht zu bisherigen Messungen der laminaren Flammengeschwindigkeit und Zündverzugszeit von den hier betrachteten alternativen Treibstoffen	S. 38
Tab. 6	Wichtige physikalische Eigenschaften der untersuchten Treibstoffkomponenten n-Dodecan, Isooctan, n-Propylcyclohexan und n-Propylbenzol im Vergleich zur Spezifikation für Jet A-1 (ASTM D1655 [29])	S. 41
Tab. 7	Übersicht zu bisherigen, in der Literatur verfügbaren, Messungen der laminaren Flammengeschwindigkeit der hier betrachteten Treibstoffkomponenten	S. 43
Tab. 8	Übersicht zu bisherigen, in der Literatur verfügbaren, Messungen der Zündverzugszeit der hier betrachteten Treibstoffkomponenten	S. 45
Tab. 9	Reinheiten und Hersteller der als Treibstoffkomponenten verwendeten Reinstoffe	S. 47
Tab. 10	Beispiele für Flammen mit positiver bzw. negativer Streckung und deren Auswirkung auf die Reaktionstemperatur (T_R) in Abhängigkeit der Lewis-Zahl	S. 54
Tab. 11	Zusammenstellung der φ -Bereiche, welche bei der Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit bei einer Vorheiztemperatur von 200 °C abgedeckt wurden	S. 58

ANHANG

Beschreibung der Fehlerrechnung für die Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit

Flammengeschwindigkeit (S_u)

$$S_u = v_u \cdot \sin\left(\frac{\alpha^*}{2}\right) \quad (\text{A1})$$

α^* ... experimentell bestimmter Vollwinkel der Kegelflamme ($\alpha^* = 2\alpha$)

v_u ... Strömungsgeschwindigkeit der zu verbrennenden Gasmischung

$$\Delta S_u = \left| \frac{\partial S_u}{\partial v_u} \right| \cdot \Delta v_u + \left| \frac{\partial S_u}{\partial \alpha^*} \right| \cdot \Delta \alpha^* \quad (\text{A2})$$

$$\Delta S_u = \left| \sin\left(\frac{\alpha^*}{2}\right) \right| \cdot \Delta v_u + \left| \frac{v_u}{2} \cdot \cos\left(\frac{\alpha^*}{2}\right) \right| \cdot \Delta \alpha^* \quad (\text{A3})$$

Zur Bestimmung von Flammenwinkel werden mehrere Einzelbilder der Flamme aufgenommen und deren Winkel bestimmt. Die Bestimmung von $\Delta \alpha^*$ erfolgt daher aus der Standardabweichung des Winkels (mit n = Anzahl der Einzelmessungen bzw. -bilder):

$$\Delta \alpha^* = \sqrt{\frac{\sum (\alpha^* - \bar{\alpha}^*)^2}{(n - 1)}} \quad (\text{A4})$$

ΔS_u wird für jeden Einzelwert bestimmt, als Fehler für den Endwert wird der Maximalwert der Einzelfehler genommen.

Strömungsgeschwindigkeit der Gasmischung (v_u)

$$v_u = \frac{\dot{V}_{\text{ges}} \cdot 4}{d_{\text{Düse}}^2 \cdot \pi} \quad (\text{A5})$$

\dot{V}_{ges} ... Gesamtvolumenstrom der Gasmischung

$d_{\text{Düse}}$... Durchmesser der Düsenöffnung

$$\Delta v_u = \left| \frac{\partial v_u}{\partial \dot{V}_{ges}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{ges} + \left| \frac{\partial v_u}{\partial d_{Düse}} \right| \cdot \Delta d_{Düse} \quad (A6)$$

$$\Delta v_u = \left| \frac{4}{d_{Düse}^2 \cdot \pi} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{ges} + \left| -2 \cdot \frac{\dot{V}_{ges} \cdot 4}{d_{Düse}^3 \cdot \pi} \right| \cdot \Delta d_{Düse} \quad (A7)$$

$$\Delta d_{Düse} = 0,005 \text{ mm}$$

Gesamtvolumenstrom der Gasmischung (\dot{V}_{ges})

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{fuel} \quad (A8)$$

\dot{V}_{O_2} ... Volumenstrom Sauerstoff

\dot{V}_{N_2} ... Volumenstrom Stickstoff

\dot{V}_{fuel} ... Volumenstrom Treibstoff im gasförmigen Zustand

$$\Delta \dot{V}_{ges} = \left| \frac{\partial \dot{V}_{ges}}{\partial \dot{V}_{O_2}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{O_2} + \left| \frac{\partial \dot{V}_{ges}}{\partial \dot{V}_{N_2}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{N_2} + \left| \frac{\partial \dot{V}_{ges}}{\partial \dot{V}_{fuel}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{fuel} \quad (A9)$$

$$\Delta \dot{V}_{ges} = \Delta \dot{V}_{O_2} + \Delta \dot{V}_{N_2} + \Delta \dot{V}_{fuel} \quad (A10)$$

Volumenstrom Sauerstoff (\dot{V}_{O_2})

$$\dot{V}_{O_2} = \dot{V}_{N,O_2} \cdot \frac{T_{exp}}{T_N} \cdot \frac{p_N}{p_{exp}} \quad (A11)$$

\dot{V}_{N,O_2} ... Normvolumenstrom Sauerstoff (Durchfluss Regler)

T_{exp} ... Vorwärmtemperatur der Gase im Experiment (Düsentemperatur)

T_N ... Normtemperatur (273,15 K)

p_N ... Normdruck (1,013 bar)

p_{exp} ... Druck im Experiment

$$\Delta \dot{V}_{O_2} = \left| \frac{\partial \dot{V}_{O_2}}{\partial \dot{V}_{N,O_2}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{N,O_2} + \left| \frac{\partial \dot{V}_{O_2}}{\partial T_{exp}} \right| \cdot \Delta T_{exp} + \left| \frac{\partial \dot{V}_{O_2}}{\partial p_{exp}} \right| \cdot \Delta p_{exp} \quad (A12)$$

$$\Delta \dot{V}_{O_2} = \left| \frac{T_{exp} \cdot p_N}{T_N \cdot p_{exp}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{N,O_2} + \left| \frac{\dot{V}_{N,O_2} \cdot p_N}{T_N \cdot p_{exp}} \right| \cdot \Delta T_{exp} + \left| -\frac{\dot{V}_{N,O_2} \cdot T_{exp} \cdot p_N}{T_N \cdot p_{exp}^2} \right| \cdot \Delta p_{exp} \quad (A13)$$

$\Delta T_{exp} = 1 \text{ K}$ Schätzwert bei Solltemperatur im Experiment von 200 °C

$\Delta p_{exp} = 0,5 \text{ mbar}$ für Messungen bei Umgebungsdruck ohne Gehäuse

= 5 mbar für Messungen bei Umgebungsdruck im Gehäuse/mit Coflow

Die Berechnung des Fehlers für den Normvolumenstrom erfolgt nach der vom Hersteller angegebenen Reglergenauigkeit:

$$\Delta \dot{V}_{N,O_2} = \frac{0,8}{100} \cdot \dot{V}_{N,O_2} + \frac{0,2}{100} \cdot \dot{V}_{N,O_2,max} \quad (A14)$$

$$\Delta \dot{V}_{N,O_2} = \frac{0,8}{100} \cdot \dot{V}_{N,O_2} + \frac{0,2}{100} \cdot 1 \frac{l_N}{min} \quad (A15)$$

Volumenstrom Stickstoff (\dot{V}_{N_2})

$$\dot{V}_{N_2} = \dot{V}_{N,N_2} \cdot \frac{T_{exp}}{T_N} \cdot \frac{p_N}{p_{exp}} \quad (A16)$$

\dot{V}_{N,N_2} ... Normvolumenstrom Sauerstoff (Durchfluss Regler)

T_{exp} ... Vorwärmtemperatur der Gase im Experiment (Düsentemperatur)

T_N ... Normtemperatur (273,15 K)

p_N ... Normdruck (1,013 bar)

p_{exp} ... Druck im Experiment

$$\Delta \dot{V}_{N_2} = \left| \frac{\partial \dot{V}_{N_2}}{\partial \dot{V}_{N,N_2}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{N,N_2} + \left| \frac{\partial \dot{V}_{N_2}}{\partial T_{exp}} \right| \cdot \Delta T_{exp} + \left| \frac{\partial \dot{V}_{N_2}}{\partial p_{exp}} \right| \cdot \Delta p_{exp} \quad (A17)$$

$$\Delta \dot{V}_{N_2} = \left| \frac{T_{exp} \cdot p_N}{T_N \cdot p_{exp}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{N,N_2} + \left| \frac{\dot{V}_{N,N_2} \cdot p_N}{T_N \cdot p_{exp}} \right| \cdot \Delta T_{exp} + \left| -\frac{\dot{V}_{N,N_2} \cdot T_{exp} \cdot p_N}{T_N \cdot p_{exp}^2} \right| \cdot \Delta p_{exp} \quad (A18)$$

$\Delta T_{exp} = 1$ K Schätzwert bei Solltemperatur im Experiment von 200 °C

$\Delta p_{exp} = 0,5$ mbar für Messungen bei Umgebungsdruck ohne Gehäuse

= 5 mbar für Messungen bei Umgebungsdruck im Gehäuse/mit Coflow

Die Berechnung des Fehlers für den Normvolumenstrom erfolgt nach der vom Hersteller angegebenen Reglergenauigkeit:

$$\Delta \dot{V}_{N,N_2} = \frac{0,8}{100} \cdot \dot{V}_{N,N_2} + \frac{0,2}{100} \cdot \dot{V}_{N,N_2,max} \quad (A19)$$

$$\Delta \dot{V}_{N,N_2} = \frac{0,8}{100} \cdot \dot{V}_{N,N_2} + \frac{0,2}{100} \cdot 5 \frac{l_N}{min} \quad (A20)$$

Volumenstrom des Treibstoffes (für gasförmigen Zustand; \dot{V}_{fuel})

$$\dot{V}_{fuel} = \dot{n}_{fuel} \cdot V_M \quad (A21)$$

\dot{n}_{fuel} ... Stoffmengenstrom Treibstoff

V_M ... molares Volumen (entsprechend der Versuchsbedingungen)

$$\Delta \dot{V}_{\text{fuel}} = \left| \frac{\partial \dot{V}_{\text{fuel}}}{\partial \dot{n}_{\text{fuel}}} \right| \cdot \Delta \dot{n}_{\text{fuel}} + \left| \frac{\partial \dot{V}_{\text{fuel}}}{\partial V_M} \right| \cdot \Delta V_M \quad (\text{A22})$$

$$\Delta \dot{V}_{\text{fuel}} = |V_M| \cdot \Delta \dot{n}_{\text{fuel}} + |\dot{n}_{\text{fuel}}| \cdot \Delta V_M \quad (\text{A23})$$

Stoffmengenstrom des Treibstoffes (\dot{n}_{fuel})

$$\dot{n}_{\text{fuel}} = \frac{v_{\text{fuel}}}{v_{\text{O}_2}} \cdot \dot{n}_{\text{O}_2} \cdot \varphi_{\text{exp}} \quad (\text{A24})$$

v_{fuel} ... Stöchiometrikoeffizient Treibstoff

v_{O_2} ... Stöchiometrikoeffizient Sauerstoff

\dot{n}_{O_2} ... Stoffmengenstrom Sauerstoff

φ_{exp} ... Luftäquivalenzverhältnis (Soll-Wert aus Experiment)

$$\Delta \dot{n}_{\text{fuel}} = \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{fuel}}}{\partial \dot{n}_{\text{O}_2}} \right| \cdot \Delta \dot{n}_{\text{O}_2} \quad (\text{A25})$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{fuel}} = \left| \frac{v_{\text{fuel}}}{v_{\text{O}_2}} \cdot \varphi_{\text{exp}} \right| \cdot \Delta \dot{n}_{\text{O}_2} \quad (\text{A26})$$

Stoffmengenstrom des Sauerstoffes (\dot{n}_{O_2})

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \dot{n}_{\text{ges}} \cdot \left(\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{O}_2}} + 1 + \frac{v_{\text{fuel}}}{v_{\text{O}_2}} \cdot \varphi_{\text{exp}} \right)^{-1} \quad (\text{A27})$$

\dot{n}_{ges} ... Gesamtstoffmengenstrom der Gasmischung

n_{N_2} ... Stoffmenge Stickstoff

n_{O_2} ... Stoffmenge Sauerstoff

Das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff entspricht der Zusammensetzung von Luft mit 0,79:0,21.

$$\Delta \dot{n}_{\text{O}_2} = \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{O}_2}}{\partial \dot{n}_{\text{ges}}} \right| \cdot \Delta \dot{n}_{\text{ges}} \quad (\text{A28})$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{O}_2} = \left| \left(\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{O}_2}} + 1 + \frac{v_{\text{fuel}}}{v_{\text{O}_2}} \cdot \varphi_{\text{exp}} \right)^{-1} \right| \cdot \Delta \dot{n}_{\text{ges}} \quad (\text{A29})$$

Gesamtstoffmengenstrom der Gasmischung (\dot{n}_{ges})

$$\dot{n}_{\text{ges}} = \frac{\dot{V}_{\text{exp}}}{V_M} \quad (\text{A30})$$

\dot{V}_{exp} ... für Experiment kalkulierter Gesamtvolumenstrom

V_M ... molares Volumen (entsprechend der Versuchsbedingungen)

$$\Delta \dot{n}_{\text{ges}} = \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ges}}}{\partial V_M} \right| \cdot \Delta V_M + \left| \frac{\partial \dot{n}_{\text{ges}}}{\partial \dot{V}_{\text{exp}}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{\text{exp}} \quad (\text{A31})$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{ges}} = \left| -\frac{\dot{V}_{\text{exp}}}{V_M^2} \right| \cdot \Delta V_M + \left| \frac{1}{V_M} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{\text{exp}} \quad (\text{A32})$$

Volumenstrom aus Experiment (\dot{V}_{exp})

$$\dot{V}_{\text{exp}} = u_{\text{exp}} \cdot d_{\text{Düse}}^2 \cdot \frac{\pi}{4} \quad (\text{A33})$$

u_{exp} ... für Experiment verwendeter Wert der Strömungsgeschwindigkeit der Gasmischung

$d_{\text{Düse}}$... Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung

$$\Delta \dot{V}_{\text{exp}} = \left| \frac{\partial \dot{V}_{\text{exp}}}{\partial d_{\text{Düse}}} \right| \cdot \Delta d_{\text{Düse}} \quad (\text{A34})$$

$$\Delta \dot{V}_{\text{exp}} = \left| 2 \cdot u_{\text{exp}} \cdot d_{\text{Düse}} \cdot \frac{\pi}{4} \right| \cdot \Delta d_{\text{Düse}} \quad (\text{A35})$$

$$\Delta d_{\text{Düse}} = 0,005 \text{ mm}$$

Molares Volumen (entsprechend der Versuchsbedingungen; V_M)

$$V_M = \frac{R \cdot T_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}} \quad (\text{A36})$$

R ... universelle Gaskonstante (8,314 J/(K·mol))

T_{exp} ... Vorwärmtemperatur der Gase im Experiment (200 °C bzw. 473,15 K)

p_{exp} ... Druck im Experiment

$$\Delta V_M = \left| \frac{\partial V_M}{\partial T_{\text{exp}}} \right| \cdot \Delta T_{\text{exp}} + \left| \frac{\partial V_M}{\partial p_{\text{exp}}} \right| \cdot \Delta p_{\text{exp}} \quad (\text{A37})$$

$$\Delta V_M = \left| \frac{R}{p_{\text{exp}}} \right| \cdot \Delta T_{\text{exp}} + \left| -\frac{R \cdot T_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}^2} \right| \cdot \Delta p_{\text{exp}} \quad (\text{A38})$$

$\Delta T_{\text{exp}} = 1 \text{ K}$ Schätzwert bei Solltemperatur im Experiment von $200 \text{ }^\circ\text{C}$

$\Delta p_{\text{exp}} = 0,5 \text{ mbar}$ für Messungen bei Umgebungsdruck ohne Gehäuse

= 5 mbar für Messungen bei Umgebungsdruck im Gehäuse/mit Coflow

Berechnung φ -Wert

$$\varphi = \frac{\dot{V}_{\text{fuel}} \cdot \nu_{\text{O}_2}}{\dot{V}_{\text{O}_2} \cdot \nu_{\text{fuel}}} \quad (\text{A39})$$

\dot{V}_{fuel} ... Volumenstrom Treibstoff im gasförmigen Zustand

\dot{V}_{O_2} ... Volumenstrom Sauerstoff

ν_{fuel} ... Stöchiometrikoeffizient Treibstoff

ν_{O_2} ... Stöchiometrikoeffizient Sauerstoff

$$\Delta \varphi = \left| \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{V}_{\text{fuel}}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{\text{fuel}} + \left| \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{V}_{\text{O}_2}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{\text{O}_2} \quad (\text{A40})$$

$$\Delta \varphi = \left| \frac{\nu_{\text{O}_2}}{\dot{V}_{\text{O}_2} \cdot \nu_{\text{fuel}}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{\text{fuel}} + \left| -\frac{\dot{V}_{\text{fuel}} \cdot \nu_{\text{O}_2}}{\dot{V}_{\text{O}_2}^2 \cdot \nu_{\text{fuel}}} \right| \cdot \Delta \dot{V}_{\text{O}_2} \quad (\text{A41})$$

Die Berechnung von $\Delta \dot{V}_{\text{O}_2}$ und $\Delta \dot{V}_{\text{fuel}}$ erfolgt entsprechend der Gleichungen (A13) und (A23).