

**Numerische Untersuchung
von N₂-O₂-Plasma-Freistrahlen
als plasmatechnologische Methode
zur NO_x-Reduktion in synthetischen Abgasen**

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation
vorgelegt von

Diplom-Physiker
Ingo Mikulić

aus Würselen

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. N. Peters
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. J. Uhlenbusch
Tag der mündlichen Prüfung: 13.7.2000

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Mechanik der RWTH Aachen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. N. Peters.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. N. Peters gilt mein besonderer Dank für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre am Institut.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. J. Uhlenbusch für sein Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Koreferats.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Mechanik, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben, sei an dieser Stelle gedankt.

Für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die vielen wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen und die jederzeit gewährte Hilfe spreche ich besonders den Herren Georgios Bikas und Günter Paczko meinen herzlichsten Dank aus.

Aachen, im Juli 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Gesetzliche Abgasvorschriften	3
1.2	F&E-Ansätze	5
1.3	Ziel dieser Arbeit	7
2	Plasma-Jet-Reaktor	9
2.1	Funktionsweise	9
2.2	Vorgehensweise dieser Arbeit	13
3	Turbulente reaktive Mischung	15
3.1	Flameletgleichungen	16
3.2	Skalare Dissipationsrate χ	18
4	Turbulente Strömung	21
4.1	Kontinuitätsgleichung	21
4.2	Impulsgleichung	22
4.3	Gleichungen für $\tilde{k}$ und $\tilde{\epsilon}$	23
4.4	Enthalpiegleichung	24
4.5	Ideale Gasgleichung	25
4.6	Flamelet-Bibliotheken	25
5	Plasmachemie	28
5.1	Elementarreaktionen	28
5.2	NASA-Polynome	30
5.3	Vibrationale Anregungen	32
5.4	Dissoziation	32
5.5	Relaxation	34
5.6	Zeldovich	36

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	<i>2</i>
5.7 Elektrische Anregungen	36
5.8 NO ₂ und N ₂ O	37
6 Numerische Ergebnisse	39
6.1 Thermisches Gleichgewicht	39
6.2 Abgasflamelets	48
6.3 NO-Reduktionsprofile	59
6.4 χ -Abhängigkeit	63
6.5 Nicht-Thermische Plasmen	66
7 Zusammenfassung	71
A Reaktionsmechanismus	75
B NASA-Koeffizienten	90
Literaturverzeichnis	95

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Gesetzliche Abgasvorschriften

Der weltweit wachsende Kraftfahrzeugverkehr führte in den letzten Jahrzehnten zu einer zunehmenden Belastung von Umwelt und Mensch durch die Emission von Kohlendioxid CO_2 , Stickoxiden NO_x , unverbrannten Kohlenwasserstoffen HC und Ruß. Dabei gilt CO_2 als maßgeblich beteiligt am Treibhauseffekt, NO_x und HC an der Entstehung des Sommersmogs durch Bildung von Ozon in bodennahen Atmosphärenschichten. Ruß gilt als krebsverdächtig. Technologien zur Minderung von Schadstoffemissionen haben daher in der Automobilindustrie eine zentrale Bedeutung erhalten. Tabelle 1.1 zeigt die Zusammensetzung motorischer Abgase in Abhängigkeit des Betriebszustands [1].

Die Europäische Union reagierte auf die wachsende Schadstoffproblematik mit der Verabschiedung von Vorschriften für den Kraftstoffverbrauch und den Abgasvorschriften EURO I-III. Ihre Einhaltung ist den Automobilkonzernen bei der Einführung von Neuwagen verbindlich vorgeschrieben worden. Mit der Einführung der Abgasvorschrift EURO I wurde ab dem Jahr 1992 für einen Automotormotor ein oberer Grenzwert von 0.97 g/km für die kombinierte NO_x -HC-Emission festgelegt. Der Grenzwert für die erlaubte CO-Emission lag bei 2.72 g/km. Ab dem Jahr 1996 wurden durch die Abgasvorschrift EURO II Otto- und Diesel-Motoren gesetzlich unterschiedlich behandelt. Für Dieselmotoren galt 0.7 g/km, für Ottomotoren 0.5 g/km als Grenzwert für die kombinierte NO_x -HC-Emission. Die ab diesem Jahr gelten-

Bestandteil	Teillast		Vollast	
	Otto	Diesel	Otto	Diesel
N ₂ in Vol.-%	> 68	> 75	> 68	> 75
O ₂ in Vol.-%	1.5-2.5	14.0	0.3-0.5	10.0
CO ₂ in Vol.-%	13.5-14.0	6.5	11.0-13.0	12.0
H ₂ O in Vol.-%	9.0-11.0	4.0	10.0-11.0	11.0
H ₂ in Vol.-%	0.5		0.1-0.5	
CO in Vol.-%	0.2-1.0	0.01-0.06	2.0-5.0	0.035-0.2
N _x O _y in vpm	2500-3500	250-800	1500-4500	600-1500
HC in vpm	100-200	100-350	100-300	200-600

Tabelle 1.1: *Zusammensetzung motorischer Abgase [1]*

de Abgasvorschrift EURO III macht eine Trennung der Beiträge von HC und NO_x. Der NO_x-Grenzwert für Ottomotoren liegt bei 0.15 g/km, der Wert für Dieselmotoren ist 0.5 g/km. Für das Jahr 2005 beabsichtigt die Europäische Kommission eine weitere Verschärfung der Emissionsgrenzwerte in Form der Abgasvorschrift EURO IV. Zur Zeit sind Grenzwerte von 1.0 g/km für CO, 0.1 g/km für HC und 0.08 g/km für NO_x für Pkw mit Ottomotoren geplant. Die Grenzwerte für Dieselmotoren sollen 0.5 g/km für CO und 0.3 g/km für die kombinierte Emission von NO_x und HC betragen, wobei der NO_x-Anteil einen Wert von 0.25 g/km nicht übersteigen darf. Für den Partikelaustritt ist ein Grenzwert von 0.025 g/km vorgesehen [2]. Zusätzlich erschwerend im Hinblick auf die Einhaltung dieser Grenzwerte wirkt sich die Verschärfung des Europatestzyklus aus. Auf dem Gebiet der Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs strebt die Europäische Kommission für Ottomotoren Zielwerte von 5 l/100 km und für Dieselmotoren 4.5 l/100 km an.

Zur Erreichung der Richtwerte für den Kraftstoffverbrauch gilt der Leichtbau von Fahrzeug und Motor als einer von verschiedenen technischen Lösungsansätzen, die zur Zeit verfolgt werden. Eine Verbesserung der Verbrennungsprozeßführung soll es ebenfalls ermöglichen, den Kraftstoffverbrauch zu senken und gleichzeitig Schadstoffemissionen zu reduzieren. Direkteinspritzende Dieselmotoren haben gegenüber herkömmlichen Ottomotoren hinsichtlich der NO_x-Rohemissionen einen prinzipiellen Vorteil. Sie gelten in Kombina-

tion mit inner- bzw. nachmotorischen Eingriffen als die erfolgversprechendste Grundlage für zukünftige, automobiler Verbrennungsmotoren, sich weiter verschärfende Abgasvorschriften zu erfüllen. Bezogen auf die Emissionsproblematik von NO_x stellt sich der Umstand als besonders unglücklich heraus, daß bei mager betriebenen DI-Otto- und DI-Dieselmotoren, die sich durch λ -Werte auszeichnen, die weit oberhalb von $\lambda = 1$ liegen [3], der Dreiwegekatalysator nicht eingesetzt werden kann. Sein Funktionsprinzip basiert nämlich auf einem stöchiometrischen Verhältnis im Abgas ($\lambda \approx 1$), das heißt auf einem geringen Anteil von Sauerstoff (ca. 1 % O_2). Verläuft der Verbrennungsprozeß unter Luftüberschuß wie im direkteinspritzenden Motor ab, so verbleiben einige Prozent Restsauerstoffanteile im Abgas. Die Oxidation von CO im Dreiwegekatalysator erfolgt unter diesen Bedingungen nicht mehr durch die Reduktion von NO, sondern direkt durch O_2 . Der Dreiwegekatalysator wird damit hinsichtlich der NO_x -Reduktion wirkungslos. Daher werden zur Zeit intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeiten unternommen, um Methoden zu finden, die auch bei Anwesenheit von höheren O_2 -Anteilen im Abgas die Entstickung von NO_x gewährleisten.

1.2 F&E-Ansätze

Zur Zeit ist eine Reihe von technischen Lösungsansätzen Gegenstand von F&E-Projekten. So wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung das Verbundprojekt *Laserspektroskopische und Plasmatechnologische Grundlagen zur Reduzierung von Schadstoffemissionen und Kraftstoffverbrauch von DI-Verbrennungsmotoren* zur besseren Koordinierung industrieller und universitärer Forschungsanstrengungen initiiert [4]. Man hofft, technische Lösungen zu finden, deren individuelle Anwendung oder in Kombination mit anderen die Erfüllung der zukünftigen Abgasvorschrift ermöglicht. Prinzipiell lassen sich die Lösungsansätze in innermotorische bzw. nachmotorische Konzepte unterscheiden.

Unter den innermotorischen Verfahren hat in den letzten Jahren das Common-Rail-Einspritzsystem einen Fortschritt in der Emissionsproblematik gebracht. Zusätzlich führt eine Abgasrückführung von bis zu 30 % zu niedrigeren NO_x -Emissionen, was allerdings auch einen Anstieg der Emissionen von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen mit sich bringt [5]. In der Optimierung des Einspritz- und Verbrennungsverlaufes sieht man zur Zeit einen

wirkungsvollen Ansatz zur Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und der Schadstoffemissionen [6]. Dazu ist eine detaillierte Kenntnis des Verbrennungsvorgangs notwendig, was die Entwicklung neuer laserdiagnostischer Methoden erfordert. Sie müssen örtlich und zeitlich aufgelöste Informationen aus dem Brennraum hinsichtlich Einspritzung und Verdampfung, Kraftstoff-Luft-Verteilung, Strömung, Entflammung und Verbrennung geben können. Zur Zeit wird daran gearbeitet, die bestehenden zweidimensionalen LIF-, Raman- und CARS-Meßtechniken zu verbessern und eine mehrdimensionale Multiparameter-Meßtechnik aufzubauen [7]-[10]. Die Optimierung des Zündungsvorgangs bei direkteinspritzenden Ottomotoren ist von besonderem Interesse. Herkömmliche Zündsysteme erfüllen beim stöchiometrischen Kraftstoff-Luft-Gemisch die Anforderungen in hervorragender Weise. Der zukünftige DI-Ottomotor wird aber sein zur Zündung optimales Kraftstoff-Luft-Gemisch nicht bei allen Drehzahlen und Lasten an ein und derselben Stelle im Brennraum haben. Da es nicht möglich ist, mit Elektroden herkömmlicher Zündkerzen den Entzündungsort im Brennraum zu variieren, bietet sich als Lösung die Plasma-Strahl-Zündung an [11].

Auf dem Gebiet der nachmotorischen Prozesse wird zwei Konzepten nachgegangen, Entstickung motorischer Abgase auch bei Anwesenheit höherer Anteile von Restsauerstoff zu erzielen. Einerseits wird versucht neue katalytische Verfahren (SCR) zu entwickeln, die ein Reduktionsmittel brauchen. Als Reduktionsmittel können Kohlenwasserstoffe oder Harnstoff dienen. Harnstoff wirkt jedoch wegen der Entstehung von NH_3 gesundheitsgefährdend. Sein Einsatz würde eine zusätzliche, nachgeschaltete Säuberungsmaßnahme bedeuten. Auf dem Gebiet der plasmatechnologischen Entstickungsmethoden gelten die dielektrisch behinderte Entladung in Kombination mit einem katalytischen Wandmaterial und der mikrowellenerzeugte Plasmajet als erfolgversprechende Lösungsansätze. Beide Verfahren nutzen chemisch aktive Spezies wie Radikale oder angeregte Moleküle, um den Schadstoffabbau im Abgas zu erzielen. Unterschiede gibt es lediglich in der Erzeugung der aktiven Komponenten. In der dielektrisch behinderten Entladung werden die Radikale durch hochenergetische Elektronen direkt und ohne nennenswerte Gasaufheizung im Abgasstrom erzeugt. Die Entwicklung von leistungsfähigen Generatoren zur Plasmaerzeugung, die Klärung der Reaktionsabläufe und die Wahl der reaktiven, katalytischen Wandmaterialien sind dabei von besonderem Interesse [12]-[16]. Beim Mikrowellen-Plasmajet entstehen die Radikale durch Zündung eines im Kern heißen Plasmas. Sie werden dann

in den Abgashauptstrom eingeleitet. Auch hier stehen die Klärung der plasmachemischen Wirkketten und die Betriebsbedingungen, unter denen NO_x -Reduktion erzielt werden kann, im Vordergrund des Interesses [17]-[20]. Für beide plasmatechnologische Methoden gilt, daß eine Nutzung für den automobilen Sektor dann sinnvoll ist, wenn bei einem Kraftstoffmeherverbrauch von etwa 5 % die NO_x -Emissionen um etwa 60 % abgebaut werden können. Die Forderung, auf die Mitnahme weiterer Betriebsstoffe im Automobil zu verzichten, setzt den technischen Lösungsansätzen zusätzlich Grenzen.

Alle oben beschriebenen Lösungsansätze sind dadurch gekennzeichnet, daß sie sich noch im Anfangsstadium befinden und zur Zeit nicht in der Lage sind, die Richtwerte der kommenden Abgasvorschrift EURO IV zu erfüllen.

1.3 Ziel dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Klärung der Frage zu liefern, ob mikrowellenerzeugte $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Plasmen in der Lage sind, motorische Abgase wirkungsvoll zu entstickten. Sie ist im Rahmen des BMBF-Verbundes *Laserspektroskopische und Plasmatechnologische Grundlagen zur Reduzierung von Schadstoffemissionen und Kraftstoffverbrauch von DI-Verbrennungsmotoren* entstanden. In dem Teilverbund, in dem verschiedene, nachmotorische Ansätze bearbeitet werden, untersuchen Uhlenbusch [19] und Höschele [20] experimentell, unter welchen Bedingungen thermische Hochtemperaturplasmen und nicht-thermische, kalte, gepulste Plasmen NO_x -Reduktion in synthetischem und realem Abgas erzielen. Im Hinblick auf die Betriebsparameter, die bei einem Plasma-Jet-Reaktor eingestellt werden können, sind theoretische Untersuchungen des zu erwartenden Reduktionsverhaltens und der elementaren, plasmachemischen Wirkketten hilfreich.

Diese Arbeit liefert Ergebnisse einer numerischen Parameterstudie des Entstickungspotentials thermischer Hochtemperaturplasmen und liefert Ansätze zur Berechnung der NO_x -Reduktion in nicht-thermischen, kalten Plasmen. Da die Wechselwirkung von H- und C-Verbindungen, die in realem Abgas vorkommen, mit den vibrational und elektrisch angeregten N- bzw. O-Komponenten Gegenstand der derzeitigen Forschung sind und keine gesicherten Daten über die Reaktionsraten vorliegen, beschränken sich die Untersuchungen dieser Arbeit auf ein synthetisches Abgas, das aus 1000 ppm NO

und N_2 als inertem Restgas besteht. In Kapitel 2 wird eine Beschreibung der prinzipiellen Funktionsweise eines Plasma-Jet-Reaktors geliefert. Sie ist notwendig, um diejenigen Parameter zu identifizieren, von denen das NO_x -Reduktionsverhalten des Plasmas abhängt. In Kapitel 3 wird das mathematische Modell für die turbulente, reaktive Mischung vorgestellt. Wegen der Analogie eines Plasma-Freistrahls mit einer diffusiven Freistrahlf Flamme ist die Theorie laminarer Diffusionsflamelets für die turbulente, nicht-vorgemischte Verbrennung von Peters [21] als Modell für die turbulente, reaktive Mischung gewählt worden. Experimentelle Ergebnisse von Hörschele [22] belegen diese Wahl. In Kapitel 4 werden die Gleichungen der turbulenten Strömung vorgestellt. In dieser Arbeit ist das $\tilde{k}$ - $\tilde{\epsilon}$ -Modell des kommerziellen Lörsers FLUENT zur Berechnung der turbulenten Strömung gewählt worden. In Kapitel 5 wird der plasmachemische Reaktionsmechanismus beschrieben. Er besteht im wesentlichen aus zwei Teilen. Die Schwingungskinetik, die Dissoziationsreaktionen und die Reaktionen vom Zeldovich-Typ vibrational angeregter, chemischer Komponenten sind einer Arbeit von Riedel, Maas und Warnatz [23] entnommen worden. Eine detaillierte Auflistung der Reaktionen elektrisch angeregter Spezies stammt von der Gruppe Gordiets et al. [24]. Das Kapitel 6 enthält die numerischen Ergebnisse der Parameterstudie. Die Arbeit schließt mit der Zusammenfassung in Kapitel 7 ab. Der Anhang A enthält den plasmachemischen Reaktionsmechanismus, der Anhang B die Thermodynamischen Daten von Li [25], die in dieser Arbeit verwendet wurden.

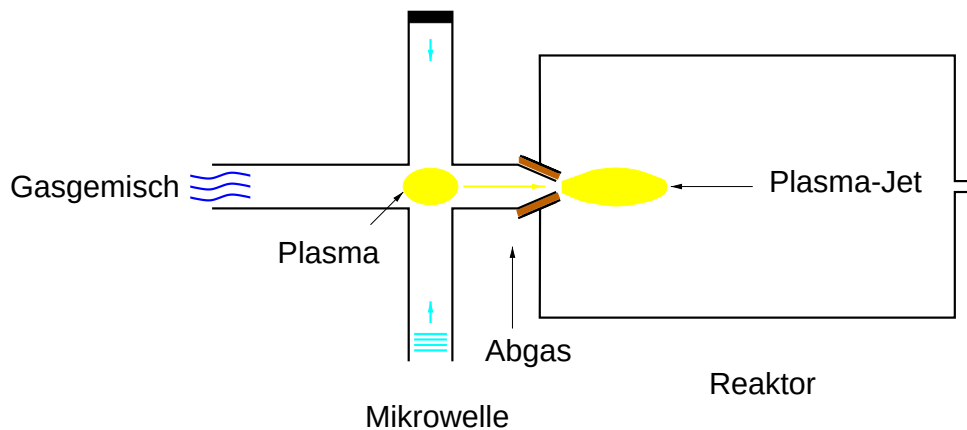
Kapitel 2

Plasma-Jet-Reaktor

2.1 Funktionsweise

Abbildung 2.1 zeigt, wie ein Plasma-Jet-Reaktor prinzipiell funktioniert. Von links strömt ein Gasgemisch aus N_2 und O_2 in ein Rohr ein. Das Gasgemisch strömt nach rechts und gelangt in ein Mikrowellenfeld. Ein Magnetron erzeugt Mikrowellen, die von unten in einen Hohlleiter eingespeist und am anderen Ende des Hohlleiters reflektiert werden. Es kommt zu einer Überlagerung der einlaufenden und auslaufenden Welle, in der die Energie der elektromagnetischen Welle in translationale, rotationale, vibrationale und elektrische Anregungsgrade des Gasgemisches übergeht. Mit der Wahl der Massenflußgeschwindigkeit des Gasgemisches und der Betriebsart des Magnetrons können nach Belieben thermische oder nicht-thermische Plasmen erzeugt werden. Ist der Betrieb des Magnetrons kontinuierlich, entsteht unter normalen Betriebsbedingungen ein thermisches Plasma. Werden die Mikrowellen gepulst, ist das Plasma nicht-thermisch.

Infolge der Einstrahlung der elektromagnetischen Welle heizt sich das Plasma auf. Die maximale Plasmatemperatur im Überlagerungsfeld der Mikrowellen ist abhängig von der eingekoppelten Leistung und der Betriebsart des Magnetrons. Abbildung 2.2 oben zeigt das Temperaturfeld für ein thermisches N_2 -Plasma. Unten ist ein gepulstes Plasma zu sehen. Es können nach Belieben thermische und nicht-thermische Plasmen von Raumtemperatur bis zu mehreren Tausend Kelvin erzeugt werden, die hinsichtlich ihres Reduktionsverhaltens verschiedene Eigenschaften zeigen [19]. Dabei ist im Hinblick

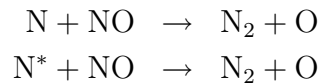
Abbildung 2.1: *Prinzipienskizze eines Plasma-Jet-Reaktors*

auf eine eventuelle, spätere Anwendung im Automobil die Kostenfrage zu beachten, denn die Erzeugung heißer Plasmen bedeutet einen größeren Energieaufwand.

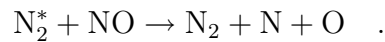
Das Plasma expandiert in einem irreversiblen Prozeß über die Düse in die Reaktorkammer. Am Düsenaustritt bildet sich ein turbulenter stationärer Plasmajet aus, der Ähnlichkeiten mit einer turbulenten stationären Freistrahldiffusionsflamme hat. Er mischt sich mit dem in die Kammer eingelassenen Abgas. Die Länge des Expansionsprozesses kann im Prinzip beliebig gestaltet werden. Das Plasma kühlt sich während der Expansion drastisch ab. Innere Anregungsgrade gehen verloren. Experimentelle Arbeiten von Höschele et al. [22] und numerische Untersuchungen von Mikulić und Peters [26] zeigen, daß eine unmittelbar nach der Erzeugung erfolgte Einleitung des Plasmas in die Reaktorkammer das günstigste NO-Reduktionsverhalten in der Reaktorkammer liefert. Technisch erzielt man dies, durch den Einbau einer sehr kurzen Düse, so daß die Anregungszone möglichst nahe am Reaktoreingang liegt. In dieser Arbeit wird bei den Berechnungen für heiße, thermische Plasmen davon ausgegangen, daß der Plasmazustand am Reaktoreingang gleich dem in der Anregungszone ist. In diesem Sinne zeigen die Ergebnisse des Kapitels 6 maximal mögliche Reduktionspotentiale. Für nicht-thermische Plasmen wird die Expansion und Relaxation des Plasmas aus der Anregungszone

über die Düse zum Reaktoreingang mittels homogener Reaktionen nachgebildet. Am Reaktoreingang liegen dann quasi-stationäre Plasmazustände vor. Das genaue Vorgehen wird in Kapitel 6 erklärt. Das Abgas wird konzentrisch um den Freistrahle in die Reaktorkammer eingespeist, so daß ein System aus zwei Massenströmen besteht. Der Druck innerhalb der Reaktorkammer ist atmosphärisch.

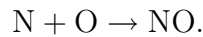
Sobald sich das Plasma in der Reaktorkammer mit dem Abgas reaktiv mischt, treten eine Reihe sowohl NO-abbauender als auch NO-erzeugender Reaktionen auf. Zu den NO-abbauenden Reaktionen zählen insbesondere die Reaktionen von atomarem und elektrisch angeregtem Stickstoff N und N* mit NO



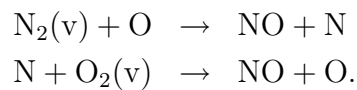
und von elektrisch angeregtem, molekularem Stickstoff N₂* mit NO



Zu den NO-erzeugenden Reaktionen gehört insbesondere der Rekombinationsprozeß



Von besonderem Interesse ist der Einfluß von vibrational angeregten Stickstoff- und Sauerstoff-Molekülen N₂(v) und O₂(v), die über Reaktionen vom Zeldovich-Typ wesentlich auf die NO-Bilanzierung einwirken



Die numerischen Untersuchungen sollen Klarheit darüber bringen, ob für eine Anlage des oben beschriebenen Typs Betriebsparameter formuliert werden können, unter denen eine effektive Entstickung motorischer Abgase erzielt werden kann. Dies setzt insbesondere ein Verständnis der chemischen Wirkprozesse im Plasma und in der Reaktorkammer voraus.

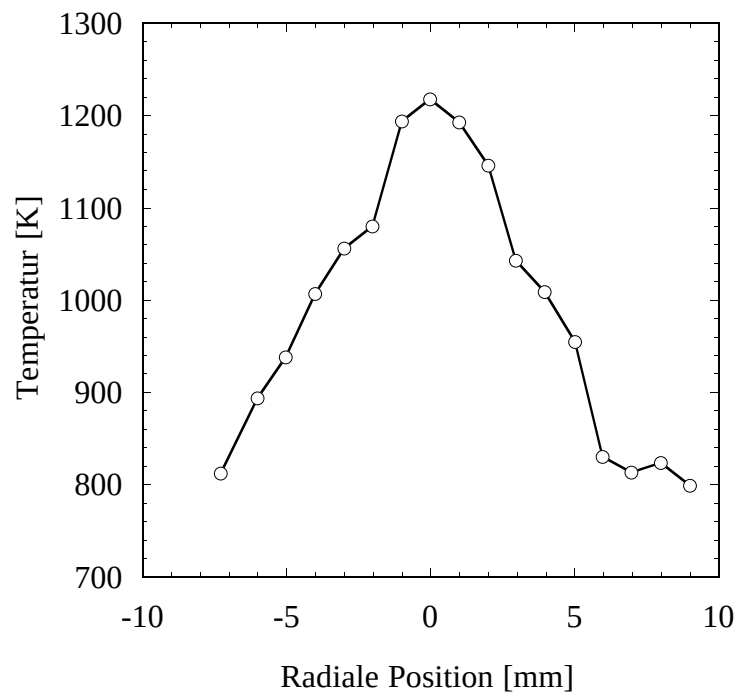
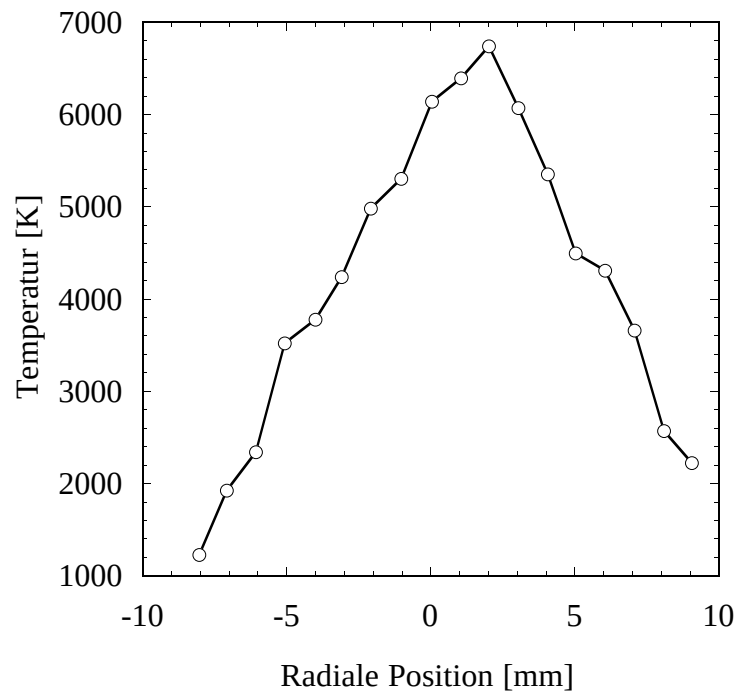


Abbildung 2.2: Temperaturprofil in der Anregungszone durch ein thermisches N_2 -Plasma (oben) [27] und durch ein nicht-thermisches N_2 - O_2 -Plasma (unten) [28]

2.2 Vorgehensweise dieser Arbeit

Die Erzeugung thermischer bzw. nicht-thermischer Plasmen durch Mikrowellen bedingt die Entstehung von Plasmen mit mehr oder weniger großen Temperaturgradienten in der Anregungszone (siehe Abbildung 2.2). Unabhängig davon, ob das Plasma durch eine Düse zum Düsenaustritt expandiert oder sich die Anregungszone direkt am Reaktoreingang befindet, liegen dort Profile für die Temperatur und die Massenbrüche der chemischen Komponenten vor. Da in dieser Arbeit die Theorie laminarer Diffusionsflamelets zur Berechnung der turbulenten Verbrennung gewählt wurde (siehe Kapitel 3), kann ein Auflösen dieser Profile am Reaktoreingang nur durch eine Aufteilung der Reaktorkammer in viele Flamelets erzielt werden. Die Plasmaseite jedes einzelnen Flamelets würde dabei für einen repräsentativen Bereich des Plasma-Freistrahls stehen. Barths zeigt in [29], wie die Berechnung des Verbrennungsprozesses und der Schadstoffbildung mit Hilfe mehrerer Flamelets für direkteinspritzende Dieselmotoren gelingt. Da dieses Vorgehen unter den Bedingungen, die in dieser Arbeit vorliegen, die Rechenzeiten enorm vergrößern würde, ist hier der Weg gewählt worden, auf die Auflösung der Profile am Reaktoreingang zu verzichten und das Problem zu homogenisieren. Man geht in den Rechnungen dieser Arbeit sowohl für thermische als auch für nicht-thermische Plasmen davon aus, daß sie in sich homogen sind.

Im Falle thermischer Plasmen hängen die Besetzungsdichten n_i aller inneren Anregungsgrade nur von einer einzigen, wohl definierten Temperatur T ab [30]. Die Besetzungsdichten n_i sind proportional zum Boltzmann-Exponenten

$$n_i \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (2.1)$$

Je höher die Temperatur ist, desto größer ist der Anteil elektrischer, vibrationaler und rotationaler Anregungsgrade im Gasgemisch. Daher ist bei thermischen Plasmen ein größeres NO_x -Reduktionspotential für hohe Temperaturen zu erwarten. In dieser Arbeit sind für den thermischen Fall Untersuchungen für Plasmatemperaturen von 2000 - 8000 K unternommen worden.

Die stoffliche Zusammensetzung ist der zweite wesentliche Faktor, der das Reduktionspotential eines Plasmas bestimmt. Bekannt ist, daß reine N_2 -Plasmen gute Reduktionspotentiale zeigen [31]. Plasma-Jet-Reaktoren, die auf der Grundlage reiner Stickstoff-Jets motorische Abgase entsticken, sind

für den automobilen Bereich jedoch nicht verwendbar, da ihr Gebrauch die Mitnahme eines separaten Stickstofftanks bedeuten würde. Daher ist auf ihre Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet und in erster Linie die Verwendung von Luft mit einer stofflichen Zusammensetzung von 79 % N_2 und 21 % O_2 als Grundstoff für die Plasmaerzeugung untersucht worden. Ausgehend von Luft sind Berechnungen für Plasmen mit einer Zusammensetzung von 90 % N_2 und 10 % O_2 bzw. 95 % N_2 und 5 % O_2 angestellt worden.

Der Einfluß des Strömungsfeldes auf die reaktive Mischung von Plasma-Freistrahler und Abgas ist ein weiterer Faktor von besonderer Bedeutung. So wurde in dieser Arbeit der Frage nachgegangen, ob eine besonders intensive Durchmischung das NO-Reduktionspotential verkleinert oder vergrößert. In Kapitel 3 wird das mathematische Modell für die turbulent reaktive Mischung in der Reaktorkammer vorgestellt. Im Rahmen dieses Modells erfaßt der Modellparameter χ , die skalare Dissipationsrate, den Einfluß des Strömungsfeldes auf das NO-Reduktionsverhalten.

Uhlenbusch et al. [32] berichten von erfolgreichen Experimenten, kalte nicht-thermische Plasmen zur Entstickung motorischer Abgase einzusetzen. Dabei ist der Umstand besonders erwähnenswert, daß kalte nicht-thermische Plasmen nur wenig NO in die Reaktorkammer einleiten und durch Einkopplung gepulster Mikrowellen offenbar genügend große Dichten elektrischer und vibrationaler Freiheitsgrade erzeugt werden können, die zu einer Reduzierung von NO führen. Im Gegensatz zu thermischen Plasmen besteht für nicht-thermische Plasmen das Problem, daß die Massenbrüche der einzelnen chemischen Komponenten nicht durch Berechnung ermittelt werden können. Für die nicht-thermische Verteilung der Stickstoff- und Sauerstoffanteile auf die Grund- bzw. elektrisch angeregten Zustände in der Anregungszone wird daher eine Annahme gemacht, die in Kapitel 6 genauer erklärt wird. Das nicht-thermische Plasma expandiert durch die Düse und erfährt dabei eine Relaxation seiner inneren Anregungszustände. Am Reaktoreingang stellt sich ein quasi-stationärer Plasmazustand ein, der sich von den Besetzungsdichten des thermischen Gleichgewichts unterscheidet. Die reaktive Mischung zwischen Plasma und Abgas wird wie im thermischen Fall berechnet.

Kapitel 3

Turbulente reaktive Mischung

In experimentellen Studien des Reduktionspotentials turbulenter Plasma-Freistrahlen haben Höschele et al. [22] festgestellt, daß die NO_x -reduzierende Wirkung von dem Verhältnis der Massenströme von Freistrahls und Abgas abhängig ist. Alle anderen äußeren Randbedingungen sind in dieser Arbeit unverändert belassen worden. Diese Ergebnisse zeigen, daß in einem Plasmajet wie in einer turbulenten Freistrahlsflamme die Diffusion derjenige physikalische Faktor ist, der die Struktur des Freistrahls bestimmt.

Die vibrational und elektrisch angeregten Komponenten, die das Plasma enthält, sind hochreaktiv (siehe Kapitel 4). Die chemischen Reaktionen, an denen sie teilnehmen und das Maß, in dem sich der Plasmastrahl und das Abgas diffusiv mischen, bestimmen die Struktur des Plasma-Freistrahls. Dabei sind die typischen chemischen Zeitskalen sehr viel kleiner als die typischen turbulenten. Der Plasmajet kann daher als ein Ensemble von dünnen Zonen betrachtet werden, in denen die chemischen Prozesse in erster Näherung ungestört von den sie umgebenden turbulenten Einflüssen ablaufen. Daher ist in dieser Arbeit zur Modellierung der turbulenten reaktiven Mischung die Theorie laminarer Diffusionsflamelets für die turbulente nicht-vorgemischte Verbrennung gewählt worden. Peters liefert in [21] und [33] eine detaillierte Beschreibung der Theorie. Als erster führte Williams in [34] das Konzept eines laminaren Diffusionsflamelets ein. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird eine solche dünne Zone als *Abgasflamelet* bezeichnet.

3.1 Flameletgleichungen

Schon in Kapitel 2 ist in Abbildung 2.1 zu sehen, daß die Strömungskonfiguration, die in dieser Arbeit vorliegt, aus zwei Massenströmen besteht. Der Plasmastrom wird zentral eingeleitet. Es bildet sich ein stationärer, turbulenter Plasma-Freistrah aus, der sich auf die angedeutete Art und Weise mit dem konzentrisch zugeführten Abgasstrom strahlabwärts reaktiv mischt. Die Massenströme auf allen anderen Randflächen sind Null. Somit liegt prinzipiell die gleiche Strömungskonfiguration vor, wie sie Bilger in [35] beschreibt.

In dieser Arbeit wird angenommen, daß für alle chemischen Komponenten i die binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} bezüglich allen anderen chemischen Komponenten j gleich sind. In diesem Fall wird das Diffusionsverhalten aller chemischer Komponenten durch nur einen einzigen universalen Diffusionskoeffizienten D beschrieben

$$D_{ij} = D \quad 1 \leq i, j \leq N.$$

N ist die Gesamtzahl aller chemischen Komponenten. Setzt man zusätzlich die Gleichheit von Stoff- und Wärmediffusion voraus, so sind die Lewis-Zahlen Le_i für alle chemischen Komponenten i identisch Eins

$$Le_i = Le = \frac{\lambda}{c_p \rho D} = 1 \quad 1 \leq i \leq N.$$

Dabei bezeichnet λ die laminare Wärmeleitfähigkeit, c_p die spezifische Wärmekapazität der Gasmischung bei konstantem Druck und ρ die Dichte.

Die Bilanzgleichungen für den Massenbruch Y_i der chemischen Komponente i und für die Temperatur T lauten in kartesischen Koordinaten

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho v_\alpha \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\rho D \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} \right) = \dot{w}_i, \quad 1 \leq i \leq N \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\rho D \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \right) &= - \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{c_p} \dot{w}_i + \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial p}{\partial t} + q_R \right) \\ &+ \sum_{i=1}^n \frac{c_{pi}}{c_p} \rho D \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \\ &+ \frac{\lambda}{c_p^2} \frac{\partial c_p}{\partial x_\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

v_α ist die Geschwindigkeitskomponente in Richtung α und $\dot{w}_i$ ist die Massenproduktion der chemischen Komponente i infolge chemischer Reaktionen. h_i ist ihre Enthalpie. Der Term $\partial p / \partial t$ ist die Druckänderung. q_R bezeichnet den Strahlungsverlustterm. Die letzten beiden Terme der rechten Seite von Gleichung 3.2 liefern im Vergleich zu dem Quellterm nur sehr kleine Beiträge und werden daher vernachlässigt.

In der Theorie turbulenter chemisch reagierender Flüsse hat sich der Mischungsbruch Z , für den ein Erhaltungsgesetz gilt, als außerordentlich hilfreiche Größe etabliert [36]. Der Mischungsbruch Z ist gemäß

$$Z = \frac{\dot{m}_A}{\dot{m}_A + \dot{m}_P}$$

definiert. Dabei bezeichnet $\dot{m}_P$ den Massenfluß des Plasmastroms und $\dot{m}_A$ den Massenfluß des Abgasstroms. Alle anderen abhängigen Variablen werden bezüglich des Mischungsbruchs Z dargestellt. Für $Z = 0$ befindet man sich im ungemischten Plasmastrom, bei $Z = 1$ im ungemischten Abgasstrom.

In [21] zeigt Peters detailliert, wie ausgehend von der Annahme der Existenz dünner, von der Turbulenz ungestörter Reaktionszonen mit einer Crocco-Transformation in ein lokales, auf das Diffusionsflamelet bezogenes Koordinatensystem die Flameletgleichungen abgeleitet werden. Sie sind eindimensional und sind außer in der Zeit t nur noch in einer einzigen weiteren unabhängigen Variablen, dem Massenbruch Z , formuliert. Peters zeigt in [37], daß alle anderen Terme in erster Näherung vernachlässigt werden können. Die Flameletgleichungen lauten dann

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} - \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} = \dot{w}_i \quad (3.3)$$

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} - \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} = - \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{c_p} \dot{w}_i + \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial p}{\partial t} + q_R \right). \quad (3.4)$$

Für die Lösung der Gleichungen 3.3 und 3.4 sind die skalare Dissipationsrate χ , der Druck p und die Anfangs- und Randbedingungen die Größen, die die Struktur des Abgasflamelets eindeutig festlegen. Sie werden *Flamelet-Parameter* genannt. Da die Reaktorkammer bei konstantem atmosphärischen Druck betrieben wird und die Anfangs- und Randbedingungen in Kapitel 6 fest vorgeschrieben werden, ist die skalare Dissipationsrate χ der einzige Parameter, bezüglich dessen die Flameletlösung parametrisiert werden muß.

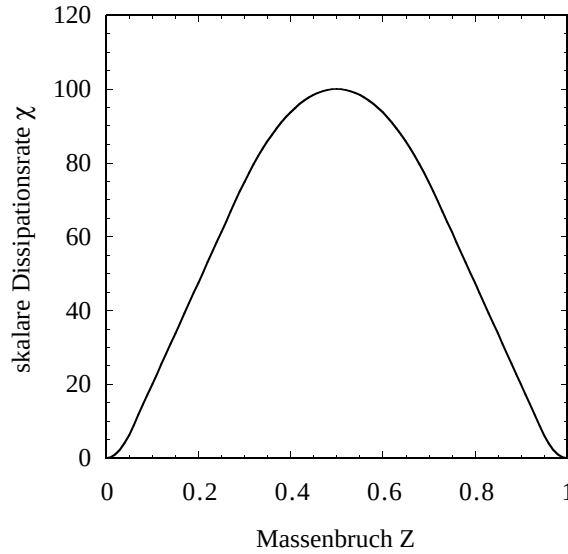


Abbildung 3.1: Die skalare Dissipationsrate $\chi(Z)$ für $\chi_{\max} = 100 \text{ s}^{-1}$

Die Eindimensionalität der Flameletgleichungen erlaubt es, den Aufwand zur Berechnung der chemischen Prozesse von dem zur Berechnung der strömungsdynamischen Vorgänge zu trennen. Dies macht es im weiteren Verlauf dieser Arbeit möglich, parametrisiert bezüglich der skalaren Dissipationsrate χ stationäre Flamelet-Bibliotheken vorab zu berechnen, die dem Strömungslöser FLUENT bei der Berechnung der Struktur des stationären Plasmajets zur Verfügung gestellt werden (siehe Kapitel 6).

3.2 Skalare Dissipationsrate χ

In den Gleichungen 3.3 und 3.4 stellt die skalare Dissipationsrate χ

$$\chi = 2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_\alpha} \right)^2$$

den Einfluß des Mischungsfeldes und somit der Strömung auf die Flameletstruktur dar. Sie hat die Einheit s^{-1} und kann als Inverse einer charakteristischen Diffusionszeit interpretiert werden.

Barths in [29] und Pitsch in [38] haben gezeigt, daß die Theorie laminarer Diffusionsflamelets zur numerischen Modellierung dieselmotorischer Verbrennung erfolgreich angewendet werden kann. Brennläufe, Druckkurven und die Entstehung von Schadstoffen wie Ruß und NO_x wurden für experimentell vermessene Transparentmotoren eindrucksvoll berechnet. Dabei wurde χ durch die instantane skalare Dissipationsrate modelliert, die bei der Konfiguration einer Gegenstrom-Diffusionsflamme vorliegt [21]

$$\chi = \frac{a_s}{\pi} \exp \left(-2 \left[\text{erfc}^{-1}(2Z) \right]^2 \right). \quad (3.5)$$

erfc^{-1} ist die Inverse der komplementären Fehlerfunktion. Sie ist eine zu $Z = 0.5$ spiegelsymmetrische Funktion. Die algebraische Beziehung zwischen der Dissipationsrate χ und dem Mischungsbruch Z wird nur durch einen einzigen Parameter dargestellt, dem Geschwindigkeitsgradienten a_s im Stagnationspunkt. a_s kann durch die maximale instantane skalare Dissipationsrate $\chi_{\max}$ ersetzt werden. Sie wird in dieser Arbeit als die Größe auftreten, bezüglich derer die Abasflamelets parametrisiert werden. Abbildung 3.1 zeigt den Funktionsverlauf der skalaren Dissipationsrate χ im Mischungsbruchraum Z für $\chi_{\max} = 100 \text{ s}^{-1}$. Dazu ist Gleichung 3.5 numerisch ausgewertet worden. Die Funktionsverläufe für größere bzw. kleinere Werte von $\chi_{\max}$ gehen durch Streckung bzw. Stauchung der Kurve für den Wert $\chi_{\max} = 100 \text{ s}^{-1}$ hervor.

Bei der Berechnung des Strömungsfeldes in der Reaktorkammer durch FLUENT wird ein Wert für $\chi_{\max}$ dadurch bestimmt, daß im Rahmen des Lösungsprozedur der strömungsdynamischen Gleichungen auch die Felder für den Favre-gemittelten Mischungsbruch $\tilde{Z}$ und seine Varianz $\widetilde{Z''^2}$ berechnet werden (siehe Kapitel 4). Denn einer Arbeit von Jones und Whitlaw [39] folgend, wurde in dieser Arbeit $\chi_{\max}$ mittels

$$\tilde{\chi}_{\max} = c_\chi \frac{\tilde{\epsilon}}{\bar{k}} \widetilde{Z''^2}_{\max} \quad (3.6)$$

berechnet. In Gleichung 3.6 handelt es sich zunächst um die Favre-gemittelte skalare Dissipationsrate $\tilde{\chi}_{\max}$. $\bar{k}$ ist die turbulente kinetische Energie und $\tilde{\epsilon}$ die turbulente skalare Dissipationsrate (siehe Kapitel 4). c_χ ist ein Modellparameter und ist in dieser Arbeit $c_\chi = 2.0$. Die Fluktuationen von $\tilde{\chi}_{\max}$ über $\tilde{Z}$ werden jedoch vernachlässigt. Es wird eine konstante Verteilung von

$\tilde{\chi}_{\max}$ über $\tilde{Z}$ angenommen und der Wert von $\tilde{\chi}_{\max}$ als Wert für $\chi_{\max}$ genommen. Bei der Berechnung des Strömungsfeldes können daher für jeden Zeitschritt, der zur Auflösung turbulenter Zeitskalen nötig ist, mittels Flamelet-Bibliotheken, die bezüglich verschiedener Werte von $\chi_{\max}$ parametrisiert und vorab berechnet wurden, die turbulenten Mittelwerte für die Massenbrüche der chemischen Komponenten bestimmt werden. Die genaue Methode wird in Kapitel 4 beschrieben.

Kapitel 4

Turbulente Strömung

Eine turbulente Strömung wird durch die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie vollständig beschrieben. Diese Gleichungen bilden ein System nichtlinearer Gleichungen, das für die meisten in der Praxis vorkommenden Fälle nicht geschlossen lösbar ist. Man ist daher auf numerische Lösungsmethoden angewiesen, mit denen eine Näherungslösung erzielt werden kann. In dieser Arbeit wird zur Berechnung des Strömungsfeldes der kommerzielle Löser FLUENT benutzt. Eine ausführliche Beschreibung der implementierten Gleichungen und der numerischen Lösungsprozedur ist in [40] enthalten. Chen zeigt in [41], wie mit einem Lösungspaket aus FLUENT und Flamelet-Bibliotheken eine erfolgreiche Berechnung einer diffusiven Freistrahlenflamme gelingt.

4.1 Kontinuitätsgleichung

Die Kontinuitätsgleichung für den turbulenten Fluß lautet

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}}) = 0. \quad (4.1)$$

Dabei ist $\bar{\rho}$ die zeitgemittelte Dichte des Gases und $\tilde{\mathbf{v}}$ der Favre gemittelte Geschwindigkeitsvektor. t ist die Zeit.

Es hat sich in der Strömungsdynamik durchgesetzt, die Favre-Mittelung zu benutzen. Dabei zerlegt man eine physikalische Größe Φ in ihren Mittelwert $\tilde{\Phi}$ und den Schwankungswert Φ''

$$\Phi = \tilde{\Phi} + \Phi''$$

Das Favre-Mittel ist gemäß

$$\tilde{\Phi} = \overline{\rho\Phi}/\bar{\rho}$$

definiert. Für die Schwankung Φ'' gilt

$$\overline{\rho\Phi''} = 0.$$

4.2 Impulsgleichung

Die Impulsgleichung für die Strömung lautet

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\tilde{\mathbf{v}}) = -\nabla\bar{p} - \frac{2}{3}\nabla(\bar{\rho}\tilde{k}) + \nabla \cdot \bar{\bar{\sigma}} + \bar{\rho}\mathbf{g}. \quad (4.2)$$

Dabei ist $\bar{p}$ der mittlere Druck im Gasgemisch. $\tilde{k}$ ist die Favre-gemittelte turbulente kinetische Energie und $\mathbf{g}$ die Gravitationsbeschleunigung. $\bar{\bar{\sigma}}$ ist der Newtonsche Spannungstensor, der die Form

$$\bar{\bar{\sigma}} = \mu_e \left(\nabla\tilde{\mathbf{v}} + (\nabla\tilde{\mathbf{v}})^{\text{tr}} \right) - \frac{2}{3}\mu_e(\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}})\mathbf{I}$$

hat. Dabei ist $\mathbf{I}$ ist der Einheitstensor und μ_e die effektive Viskosität. Sie setzt sich aus den Beiträgen der laminaren und der turbulenten Viskosität zusammen

$$\mu_e = \mu_l + \mu_t.$$

Die kinetische Gastheorie liefert für μ_l den Ausdruck [40]

$$\mu_l = \sum_{i=1}^N \frac{X_i \mu_i}{\sum_{j=1}^N X_j \Phi_{i,j}}.$$

N bezeichnet die Anzahl der chemischen Komponenten und X_i den Molenbruch der Komponente i . Für ihre laminare Viskosität μ_i ist der Ausdruck

$$\mu_i = 2.67 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{W_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu} \quad , \quad 1 \leq i \leq N$$

abgeleitet worden [42]. W_i ist dabei das Molekulargewicht und σ_i der charakteristische Moleküldurchmesser. Er bestimmt sich aus der Darstellung molekularer Potentialkurven durch Lennard-Jones-Potentiale [42]

$$\varphi_i(r) = 4\epsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right] \quad , \quad 1 \leq i \leq N.$$

ϵ_i ist dabei die typische Wechselwirkungsenergie zwischen Molekülen der gleichen Art und Ω_μ eine Funktion der Temperatur T , σ_i und ϵ_i . Werte für Ω_μ , σ_i und ϵ_i können der Literatur entnommen werden [42]. $\Phi_{i,j}$ ist gemäß

$$\Phi_{i,j} = \frac{\left(1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j}\right]^{1/2} \left[\frac{W_i}{W_j}\right]^{1/4}\right)^2}{\left(8 \left[1 + \frac{W_i}{W_j}\right]\right)^{1/2}}, \quad 1 \leq i, j \leq N.$$

definiert. Der Ausdruck für die turbulente Viskosität μ_t wird im nächsten Abschnitt angegeben.

4.3 Gleichungen für $\tilde{k}$ und $\tilde{\epsilon}$

Das in FLUENT standardmäßig benutzte Turbulenzmodell ist das $\tilde{k}$ - $\tilde{\epsilon}$ -Modell. Dabei wird die Standard-Gleichung für die turbulente kinetische Energie $\tilde{k}$ mit einer Modifikation benutzt, die Kompressibilitätseffekte berücksichtigt [40]

$$\frac{\partial(\tilde{\rho}\tilde{k})}{\partial t} + \nabla \cdot (\tilde{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\tilde{k}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_e}{\sigma_k} \nabla \tilde{k} \right) + G_k + G_b - \tilde{\rho}\tilde{\epsilon}(1 + 2M_t^2). \quad (4.3)$$

σ_k bildet mit σ_ϵ , $c_{1\epsilon}$, $c_{2\epsilon}$, $c_{3\epsilon}$ und σ_h , die in den folgenden Gleichungen auftreten, einen Satz von empirischen Konstanten des $\tilde{k}$ - $\tilde{\epsilon}$ -Modells, der in Tabelle 4.1 aufgelistet ist. G_k ist die Produktionsrate der turbulenten kinetischen Energie $\tilde{k}$. Sie wird gemäß

$$G_k = \left(\mu_t \left[\nabla \tilde{\mathbf{v}} + (\nabla \tilde{\mathbf{v}})^{\text{tr}} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}) \mathbf{I} \right] - \frac{2}{3} \tilde{\rho} \tilde{k} \mathbf{I} \right) : \nabla \tilde{\mathbf{v}}$$

berechnet. G_b ist die Rate, mit der Turbulenz durch Auftrieb entsteht

$$G_b = -g_\alpha \frac{\mu_t}{\tilde{\rho}\sigma_h} \nabla \cdot \tilde{\rho}.$$

Mit der Schallgeschwindigkeit a gilt für die turbulente Mach-Zahl M_t

$$M_t = \sqrt{\frac{\tilde{k}}{a^2}}.$$

Für die turbulente Viskosität μ_t , die schon in der Impulsgleichung aufgetreten ist, gilt

$$\mu_t = c_\mu \bar{\rho} \frac{\tilde{\epsilon}^2}{\tilde{k}}.$$

Die Gleichung für die turbulente kinetische Dissipationsrate $\tilde{\epsilon}$ ist

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{\epsilon})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\tilde{\epsilon}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_e}{\sigma_\epsilon} \nabla \tilde{\epsilon} \right) + c_{1\epsilon} \frac{\tilde{\epsilon}}{\tilde{k}} (G_k + (1 - c_{3\epsilon})G_b) - c_{2\epsilon} \rho \frac{\tilde{\epsilon}^2}{\tilde{k}}. \quad (4.4)$$

Die Modellparameter der Tabelle 4.1 sind nicht für alle Strömungskonfigurationen bekannt. Benutzt man die obigen Werte zur Berechnung eines runden Freistrahls, wird die Aufspreizung des Strahls als zu groß berechnet. Um dennoch eine adäquate Beschreibung des runden Freistrahls zu erhalten, ist eine Korrektur notwendig, die Pope in [43] beschreibt. In dieser Arbeit wird daher in Gleichung 4.4 der letzte Term durch

$$\rho \frac{\tilde{\epsilon}^2}{\tilde{k}} (c_{2\epsilon} - c_{4\epsilon}\psi)$$

modifiziert und $c_{4\epsilon} = 0.79$ gesetzt. Die genaue Beschreibung des neu hinzugekommenen Terms ψ , der eine Invariante bezüglich Wirbelstreckung ist, findet man in [43].

$c_{1\epsilon}$	$c_{2\epsilon}$	$c_{3\epsilon}$	c_μ	σ_k	σ_ϵ	σ_h
1.44	1.92	0.96	0.09	1.0	1.3	1.0

Tabelle 4.1: Empirische Konstanten für das $\tilde{k}$ - $\tilde{\epsilon}$ -Modell

4.4 Enthalpiegleichung

Anstelle der Energiegleichung wird die Transportgleichung für die Gesamtenthalpie gelöst. Unter der Annahme, daß die Lewis-Zahlen aller chemischer Komponenten gleich und Eins sind (siehe Kapitel 3), schreibt sich die Enthalpiegleichung gemäß

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{H})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\tilde{H}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_t} \nabla \tilde{H} \right) + \frac{d\bar{p}}{dt} + \bar{\rho}\tilde{\epsilon} - \bar{q}_R. \quad (4.5)$$

Diese Formulierung hat im Vergleich zur Transportgleichung für die innere Energie den Vorteil, daß in ihr kein chemischer Quellterm vorkommt. Bei Verwendung des Modells für die turbulente reaktive Mischung aus Kapitel 3 kann der Aufwand für die strömungsdynamischen Rechnungen von dem für die chemischen Prozesse getrennt werden. Löst man stattdessen die Energiegleichung, die einen chemischen Quellterm enthält, würden die sehr kleinen chemischen Zeitskalen die Rechenzeit enorm vergrößern. Die turbulente Prandtl-Zahl Pr_t ist $Pr_t = 0.8$. $\bar{q}_R$ bezeichnet den Strahlungsverlustterm.

4.5 Ideale Gasgleichung

Um das System gekoppelter, nicht-linearer Gleichungen zu schließen, wird von der Annahme ausgegangen, daß es sich bei der Gasmischung um ein ideales Gas handelt. In diesem Fall gilt die ideale Gasgleichung

$$\bar{p} = \frac{R\bar{\rho}\tilde{T}}{W}. \quad (4.6)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante $R = 8.314$ [J/mol·K]. W ist das molekulare Gewicht der Gasmischung, für das

$$W = \left(\sum_{i=1}^N \frac{\tilde{Y}_i}{W_i} \right)^{-1}$$

gilt. $\tilde{Y}_i$ ist der Favre-gemittelte Massenbruch und W_i das Molekulargewicht der chemischen Komponent i .

4.6 Flamelet-Bibliotheken

Schon im zweiten Abschnitt des Kapitels 3 wurde angedeutet, wie durch Berechnung der Felder für $\tilde{Z}$ und $\tilde{Z}''^2$ im Rahmen der Lösungsprozedur für das Strömungsfeld die Bestimmung eines Wertes von $\chi_{\max}$ gelingt. Dazu müssen zwei zusätzliche Gleichungen gelöst werden. Für den Mischungsbruch $\tilde{Z}$ wird die Transportgleichung

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\tilde{Z}) - \nabla \cdot \left(\frac{\mu_e}{Sc_{\tilde{Z}}} \nabla \tilde{Z} \right) = 0 \quad (4.7)$$

gelöst und für seine Favre-gemittelte Varianz $\widetilde{Z''^2}$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{Z''^2})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}\widetilde{\mathbf{v}Z''^2}) - \nabla \cdot \left(\frac{\mu_e}{Sc_{\widetilde{Z''^2}}} \nabla \widetilde{Z''^2} \right) - 2 \frac{\mu_e}{Sc_{\widetilde{Z''^2}}} (\nabla \widetilde{Z})^2 - \bar{\rho}\tilde{\chi} = 0. \quad (4.8)$$

Dabei sind $Sc_{\widetilde{Z}}$ und $Sc_{\widetilde{Z''^2}}$ Konstanten und in dieser Arbeit $Sc_{\widetilde{Z}} = Sc_{\widetilde{Z''^2}} = 0.7$ gesetzt worden. Bei bekannten Feldern für $\widetilde{Z}$ und $\widetilde{Z''^2}$ können auf diese Weise alle Parameter, die zur Lösung der Flameletgleichungen nötig sind, aufgestellt werden. Denn zur Berechnung der Struktur des Abgasflamelets werden die Anfangs- und Randbedingungen gewählt und sind fest (siehe Kapitel 6). Die Reaktorkammer wird bei konstantem atmosphärischem Druck betrieben. Somit hängt die Struktur des Plasmajets nur von der Größe der skalaren Dissipationsrate χ ab. Parametrisiert hinsichtlich der maximalen skalaren Dissipationsrate $\chi_{\max}$ können Bibliotheken von Abgasflamelets aufgestellt werden, in denen die Massenbrüche $Y_i(Z)$ aller chemischen Komponenten i im Mischungsbruchraum Z abgelegt sind. Der strömungsdynamische Löser berechnet die strömungsdynamischen Phänomene in großen Zeitschritten, während die Massenbrüche Y_i der chemischen Komponenten i aus den Flamelet-Bibliotheken abgerufen werden.

Liegt der Massenbruch $Y_i(Z)$ der chemischen Komponente i im Mischungsbruchraum Z als Ergebnis einer Flameletrechnung vor, so erhält man den Favre-gemittelten Wert $\widetilde{Y}_i(\mathbf{x})$ im physikalischen Raum durch Integration mit einer geeigneten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\tilde{P}$. In der Theorie nicht-vorgemischter, turbulenter Verbrennungsprozesse wird die Form von $\tilde{P}$ als zweiparametrische Funktion von $\widetilde{Z}$ und $\widetilde{Z''^2}$ postuliert. Für Strömungskonfigurationen, die wie in dieser Arbeit aus zwei Massenströmen bestehen, bei denen der Mischungsbruch Z zwischen den Werten 0 und 1 variiert, hat sich daher die Beta-Funktion

$$\tilde{P}(Z) = Z^{\alpha-1}(1-Z)^{\beta-1} \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} \quad (4.9)$$

erfolgreich etabliert. Dabei sind α , β und γ

$$\alpha = \widetilde{Z}\gamma, \quad \beta = (1 - \widetilde{Z})\gamma, \quad \gamma = \frac{\widetilde{Z}(1 - \widetilde{Z})}{\widetilde{Z''^2}} - 1 \quad (4.10)$$

und die Gamma-Funktion

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt.$$

Der Favre-gemittelte Mischungsbruch $\tilde{Y}_i(\mathbf{x})$ wird dann gemäß

$$\tilde{Y}_i(\mathbf{x}) = \int_0^1 \tilde{P}(Z, \tilde{Z}, \widetilde{Z''^2}) Y_i(Z) dZ$$

berechnet und seine Varianz $\widetilde{Z''^2}(\mathbf{x})$ gemäß

$$\widetilde{Z''^2}(\mathbf{x}) = \int_0^1 \tilde{P}(Z, \tilde{Z}, \widetilde{Z''^2}) [Y_i(Z) - \tilde{Y}_i]^2 dZ.$$

Wie man in den Gleichungen 4.9 und 4.10 sieht, wird die Form von $\tilde{P}(Z, \tilde{Z}, \widetilde{Z''^2})$ durch die Lösung der Gleichungen 4.7 und 4.8 festgelegt. Pitsch et al. [45] und Barths [29] haben in numerischen Untersuchungen der Schadstoffbildung in Dieselmotoren mit dieser Form der Berechnung turbulenter Mittelwerte für die Massenbrüche der chemischen Komponenten beeindruckende Ergebnisse erzielt.

Da die Gesamtenthalpie $\tilde{H}(\mathbf{x})$ als Lösung von FLUENT, die Massenbrüche $\tilde{Y}_i(\mathbf{x})$ mit Hilfe der Flamelet-Bibliotheken und die spezifischen Enthalpien h_i der Komponente i mit Hilfe der NASA-Polynome (siehe Kapitel 5) vorhanden sind, gelingt mit

$$\tilde{H}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \tilde{Y}_i(\mathbf{x}) h_i(\tilde{T}) \quad (4.11)$$

die Berechnung des Temperaturfelds $T(\mathbf{x})$ im physikalischen Raum. Dazu wird Gleichung 4.11 rekursiv und numerisch ausgewertet.

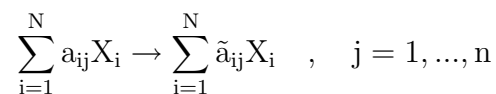
Kapitel 5

Plasmachemie

5.1 Elementarreaktionen

In dem Mischungsfeld von Plasma-Freistrahler und Abgas finden chemische Reaktionen statt, die das Reduktionsverhalten des Jets wesentlich bestimmen. Sie werden durch einen Mechanismus von Elementarreaktionen beschrieben, der im Anhang A aufgelistet ist. Er ist das Ergebnis von ausführlichen Untersuchungen, in denen versucht wurde, diejenigen Reaktionen zu isolieren, die unter den Bedingungen, die in dieser Arbeit vorliegen, wichtig sind [46]. Diejenigen Reaktionen, die dabei vernachlässigbare Auswirkungen auf das Reduktionsverhalten hatten, sind nicht in der endgültigen Form des Mechanismus im Anhang A verblieben. Das Zusammenspiel aller Reaktionen bestimmt in den Gleichungen 3.3 und 3.4 den Quellterm $\dot{w}_i$ jeder chemischen Komponente i .

Ein Reaktionsmechanismus aus n Gleichungen mit N beteiligten chemischen Komponenten kann in der Form



dargestellt werden [47]. a_{ij} und $\tilde{a}_{ij}$ sind dabei stöchiometrische Koeffizienten auf der Edukt- bzw. Produktseite. X_i steht für die an den Reaktionen beteiligte chemische Komponente i .

Die Geschwindigkeit $\dot{\varphi}_j$ einer Elementarreaktion j berechnet sich aus den

Konzentrationen c_i und den stöchiometrischen Koeffizienten a_{ij} der Edukte [47]

$$\dot{\varphi}_j = k_j \prod_{i=1}^N c_i^{a_{ij}} \quad , \quad j = 1, \dots, n.$$

Summiert man die Beiträge aller Reaktionen, so folgt daraus für die chemische Komponente i die molekulare Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ [48]

$$\dot{\omega}_i = \sum_{j=1}^n (\tilde{a}_{ij} - a_{ij}) \dot{\varphi}_j \quad , \quad i = 1, \dots, N.$$

Der Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_j einer Elementarreaktion j und der Temperatur T ist nicht linear. Er wird durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz modelliert

$$k_j(T) = A_j T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad , \quad j = 1, \dots, n. \quad (5.1)$$

Dabei ist A_j der präexponentielle Faktor, β_j der Temperaturexponent und R ist die allgemeine Gaskonstante $R = 8.314 \text{ [J/mol}\cdot\text{K]}$. E_a ist die Aktivierungsenergie, die für jede Elementarreaktion bestimmt werden muß. Dies geschieht durch Anpassung von Gleichung 5.1 an experimentell ermittelte Verläufe der Geschwindigkeitskoeffizienten [47]. Die im Anhang A aufgeführten Daten für den präexponentiellen Faktor sind in den Einheiten cm, mol und s formuliert. Die Aktivierungsenergie E_a wird in kJ angegeben.

Bezeichnet $k_{\rightarrow j}$ den Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion und $k_{\leftarrow j}$ den der Rückreaktion, so sind sie durch die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_j verknüpft [47]

$$\frac{k_{\rightarrow j}}{k_{\leftarrow j}} = K_j(T) \quad , \quad j = 1, \dots, n.$$

K_j wird aus der Änderung der freien Gibbschen Energie $\Delta G_{j,f}^0$ pro Elementarreaktion j bei atmosphärischem Druck p_0 bestimmt [48]

$$K_j(T) = \left(\frac{p_0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^N (\tilde{a}_{ij} - a_{ij})} \exp\left(-\frac{\Delta G_{j,f}^0}{RT}\right) \quad , \quad j = 1, \dots, n.$$

5.2 NASA-Polynome

In den Flameletgleichungen 3.3 und 3.4 müssen die Enthalpien h_i der Komponenten i bzw. die Wärmekapazität c_p berechnet werden

$$c_p = \sum_{i=1}^N Y_i c_{p,i}.$$

Dabei ist Y_i der Massenbruch der Komponente i . Dies setzt die Kenntnis des Verlaufs von h_i und $c_{p,i}$ über die Temperatur T für jede chemische Spezies voraus. Spezielle Wärmen und Enthalpien vieler chemischer Komponenten sind in Abhängigkeit der Temperatur in Tabellenwerken zusammengestellt worden. Die spezifischen Wärmekapazitäten $c_{p,i}$ der in den JANAF-Tabellen [49] aufgeführten chemischen Komponenten wurden von der NASA durch Polynome approximiert und in maschinenlesbarer Form zur Verfügung gestellt [50]. Sie haben die Form

$$c_{p,i}(T)/R = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (5.2)$$

$$h_i(T)/RT = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (5.3)$$

In [25] beschreibt Li wie mit Hilfe eines bei der NASA generierten Programms die Berechnung der Koeffizienten der NASA-Polynome nicht nur für die Grundzustände N_2 , O_2 , N und O , sondern auch für alle vibrational angeregten $N_2(v)$ und $O_2(v)$ bis zur Dissoziationsgrenze gelingt. Mit Hilfe spektroskopischer Daten berechnet Li die Partitionsfunktionen für einatomige und zweiatomige Komponenten. Die Partitionsfunktion für einatomige Gase ist

$$Q = \sum_{m=1}^{Ion} g_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right). \quad (5.4)$$

Dabei ist g_m das statistische Gewicht des Quantenzustands m der Energie E_m . Es wird über alle Quantenzustände m bis zur Ionisationsgrenze des Moleküls summiert, die in Gleichung 5.4 mit Ion symbolisiert ist. Für zweiatomige Gase gilt

$$Q = Q_{elek} \cdot Q_{vib} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{corr}.$$

Die Partitionsfunktion setzt sich aus vibrationalen, rotationalen und elektronischen Beiträgen zusammen. Der vierte Term ist die Pennington-Kobe-Korrektur [25]. Mit Hilfe der Partitionsfunktion gelingt die Berechnung der

Enthalpie

$$\frac{H - H_o}{RT} = \frac{T}{Q} \frac{dQ}{dT} + \frac{5}{2} \quad (5.5)$$

und der spezifischen Wärmekapazität [25]

$$\frac{c_p}{R} = \frac{T^2}{Q} \frac{d^2Q}{dT^2} - \left(\frac{T}{Q} \frac{dQ}{dT} \right)^2 + \frac{2T}{Q} \frac{dQ}{dT} + \frac{5}{2}. \quad (5.6)$$

Der letzte Term in den Gleichungen 5.5 und 5.6 stellt den Beitrag der Translation dar. Für die Berechnung der Partitionsfunktionen ist die Kenntniss der Bildungsenthalpien H_o und der spektroskopischen Daten der elektrisch angeregten Zustände notwendig. Die Energien der vibrational angeregten Komponenten können mit Hilfe des Modells des anharmonischen Oszillators berechnet werden (siehe Gleichung 5.8). Mit den Gleichungen 5.5 und 5.6 gelingt Li somit eine Berechnung der Enthalpie und Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur. Für diese Daten erzielt er mit der Methode der kleinsten Quadrate eine Polynomdarstellung wie in den Gleichungen 5.2 und 5.3. Auf diese Weise erfolgt eine Berechnung der Koeffizienten der NASA-Polynome in einem Temperaturbereich von 140 K bis 44000 K. Sie sind im Anhang B dieser Arbeit dargestellt. Die Koeffizienten der vibrational angeregten Komponenten unterscheiden sich von denen der Grundzustände nur im sechsten Koeffizienten, der proportional zur Bildungsenthalpie ist (siehe Gleichung 5.3). Die Berechnung von a_6 gelingt durch einfache algebraische Berechnungen.

Die zur Generierung der NASA-Polynome eingesetzten Programme wurden später auch von anderen Gruppen verwendet [51]. Die in dieser Arbeit verwendeten Koeffizienten für die chemischen Komponenten N_2O und NO_2 stammen aus diesen Quellen.

N_2 O_2 N O NO N_2O NO_2

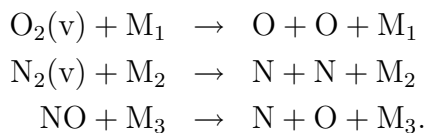
Tabelle 5.1: *Grundzustände der chemischen Komponenten (siehe Anhang A)*

5.3 Vibrationale Anregungen

Bei niedrigen Plasmatemperaturen liegen in dem Gasgemisch praktisch nur die Grundzustände vor. Tabelle 5.1 zeigt die Grundzustände der chemischen Komponenten, die in dem Reaktionsmechanismus im Anhang A auftreten. Bei Temperaturen von einigen Tausend Kelvin sind in dem N_2 - O_2 -Gasgemisch sowohl schwingungs- und rotationsangeregte Komponenten als auch elektrischen Anregungen vorhanden. Sie beeinflussen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des dissoziierenden Plasmas unterschiedlich stark. Rotationsfreiheitsgrade brauchen im Durchschnitt nur etwa drei bis vier Stöße, um ins thermische Gleichgewicht zu relaxieren [52]. Daher kann von einer einheitlichen Translations-Rotations-Temperatur ausgegangen werden. Auf die Aufnahme von rotationsangeregten Komponenten in den chemischen Reaktionsmechanismus ist somit verzichtet worden. Die Einstellung des Schwingungsgleichgewichts dauert dazu im Vergleich wesentlich länger [53]. Üblicherweise werden zur Modellierung solcher Phänomene die angeregten Moleküle nach ihrem Anregungszustand, das heißt nach ihrer Schwingungsquantenzahl v , bezeichnet. Alle mit dem Auftreten vibrational angeregter Zustände $\text{N}_2(v)$ und $\text{O}_2(v)$ verbundenen Phänomene (Dissoziation, Schwingungsrelaxation und Reaktionen vom Zeldovich-Typ) können mit einem detaillierten Reaktionsmechanismus beschrieben werden (siehe Anhang A). Für NO wird diese Aufspaltung nicht vorgenommen, da unter denen in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen der Anteil von NO im Vergleich zu den Stickstoff- und Sauerstoffanteilen klein ist. Eine detaillierte Beschreibung der Art und Weise, wie für die vibrational angeregten Spezies $\text{N}_2(v)$ und $\text{O}_2(v)$ Reaktionsraten modelliert werden, findet man bei Riedel in [54].

5.4 Dissoziation

Unter den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen kommen im wesentlichen drei Arten von Dissoziation vor



Parameter	Symbol	Einheit	O ₂	N ₂
Molmasse	Masse	gmol ⁻¹	32.0	28.0
Reduzierte Masse	μ	gmol ⁻¹	16.0	14.0
Dissoziationsenergie	D	kJmol ⁻¹	494.0	941.0
Schwingungsfrequenz	ν_0	cm ⁻¹	1580.25	2357.55
Anharmonizitätskorrektur	$\nu_0 x_e$	cm ⁻¹	12.07	14.06
Oszillatortemperatur	θ	K	2239.0	3395.0
Wirkungsquerschnitt	σ	cm ²	$4.0 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-15}$
Wechselwirkungspotential	α	cm ⁻¹	$3.0 \cdot 10^8$	$4.0 \cdot 10^8$

Tabelle 5.2: Stoffgrößen für N₂ und O₂

Im Falle von $v = 0$ ist es ein Dissoziationsprozeß des Grundzustandes. Bei den inerten Stoßpartnern M₁, M₂ und M₃ handelt es sich um [23]

$$\begin{aligned}
 M_1 &= 1.00 \cdot [\text{O}_2] + 0.10 \cdot [\text{N}_2] + 2.80 \cdot [\text{O}] + 0.10 \cdot [\text{N}] + 0.10 \cdot [\text{NO}] \\
 M_2 &= 0.10 \cdot [\text{O}_2] + 1.00 \cdot [\text{N}_2] + 0.10 \cdot [\text{O}] + 2.80 \cdot [\text{N}] + 0.10 \cdot [\text{NO}] \\
 M_3 &= 0.05 \cdot [\text{O}_2] + 0.05 \cdot [\text{N}_2] + 1.00 \cdot [\text{O}] + 1.00 \cdot [\text{N}] + 1.00 \cdot [\text{NO}].
 \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Dissoziationsreaktionen werden in Arrheniusform angegeben

$$k(v, T) = A(v) T^\beta \exp \left(-\frac{E_a(v)}{RT} \right).$$

Für den präexponentiellen Faktor $A(v)$ und die Aktivierungsenergie $E_a(v)$ des Zustands der Schwingungsquantenzahl v muß eine Annahme gemacht werden. Für $E_a(v)$ geht man davon aus, daß die Schwingungsenergie $E(v)$ die Aktivierungsenergie $E_a(v)$ für den schwingungsangeregten Zustand in der Form

$$E_a(v) = E_a - (E(v) - E(0)) \quad (5.7)$$

verkleinert. E_a ist die Aktivierungsenergie des zugehörigen Grundzustands. Die Berechnung der Energien der Anregungszustände $E(v)$ gelingt mit dem Modell des anharmonischen Oszillators [54]

$$E(v) = hc \left(\nu_0 \left[v + \frac{1}{2} \right] - \nu_0 x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 \right). \quad (5.8)$$

Dabei wird davon ausgegangen, daß molekularer Sauerstoff bzw. Stickstoff mit Energien, die größer sind als die chemische Dissoziationsenergie, dissoziiert ist. Die chemische Dissoziationsenergie ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand $E(v=0)$ und der Dissoziationsgrenze. Auf diese Weise gehen 46 verschiedene vibrational angeregte Komponenten für den Stickstoff und 36 für den Sauerstoff in den Reaktionsmechanismus des Anhangs A ein. In Tabelle 5.3 ist der Schwingungszustand mit der Quantenzahl $v = 0$ identisch dem Grundzustand. Die Wellenzahl ν_0 und die Anharmonizitätskorrektur $\nu_0 x_e$ sowie andere Stoffgrößen, die für Sauerstoff und Stickstoff von Bedeutung sind, kann man in Tabelle 5.2 finden.

Bei der expliziten Festlegung der präexponentiellen Faktoren $A(v)$ für die schwingungsangeregten Zustände wird einem Ansatz von Johnston und Birks gefolgt [55]. Man geht davon aus, daß es bei vibrational angeregten Komponenten zu einer Schwingungsaufweitung und somit zu einem vergrößerten Stoßquerschnitt kommt. Diesem Effekt wird mit dem Ansatz

$$A(v) = (v + 1)A(0) \quad (5.9)$$

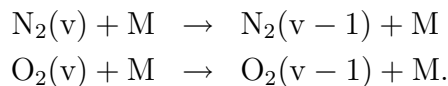
Rechnung getragen. $A(0)$ ist der präexponentielle Faktor der Reaktion des Grundzustands. Die auf diese Art abgeleiteten Elementarreaktionen zeigen die Tafeln A und B im Anhang A.

$N_2=N_2(v=0)$	$N_2(v=1)$	...	$N_2(v=46)$
$O_2=O_2(v=0)$	$O_2(v=1)$	...	$O_2(v=36)$

Tabelle 5.3: *Vibrationale Zustände vom Stickstoff und Sauerstoff (siehe Anhang A)*

5.5 Relaxation

In dieser Arbeit sind im wesentlichen zwei Arten von Reaktionen von Bedeutung, die zu einer Schwingungsrelaxation eines vibrational angeregten Moleküls $N_2(v)$ bzw. $O_2(v)$ führen. Es sind



Dabei ist M ein beliebiger inerter Stoßpartner. In [54] greift Riedel bei der Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{1,0}$ für den Übergang von $v = 1$ nach $v = 0$ auf eine Zahlenwertgleichung von Lifshitz zurück, die auf eine empirische Darstellung der Schwingungsrelaxationszeiten zweiatomiger Moleküle beruht [56]. Sie ist dabei eine Funktion von der Temperatur T und der reduzierten Masse μ [57]-[59]. Der Geschwindigkeitskoeffizient ist [56]

$$k_{1,0}(T) = 3.03 \cdot 10^6 \cdot \theta^{2.66} \cdot \mu^{2.06} \cdot \exp\left(-0.492 \cdot \theta^{0.681} \cdot \mu^{0.302} \cdot T^{-\frac{1}{3}}\right)$$

In Tabelle 5.2 sind alle zur Berechnung von $k_{1,0}(T)$ notwendigen Parameter zusammengefaßt. Die Einheit von $k_{1,0}(T)$ ist $\text{cm}^3/(\text{mol s})$, wenn die aufgelisteten Parameter in ihren dort angeführten Einheiten benutzt werden.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten höherer Anregungszustände $k_{v,v-1}(T)$ wird eine von Billing angegebene Skalierung benutzt [60] - [61]

$$k_{v,v-1}(T) = k_{1,0}(T) \left(\frac{v(1 - x_e)}{1 - vx_e} \exp\left(\nu_0 x_e c \left[\frac{4\pi}{3\alpha} (v-1) \sqrt{\frac{\mu}{2kT}} - \frac{h}{2\pi kT} \right] \right) \right)$$

Die Übergänge mit $\Delta v > 1$ werden vernachlässigt, da sie im Vergleich zu Übergängen mit $\Delta v = 1$ mit sehr viel geringerer Wahrscheinlichkeit vorkommen [62].

Aus den obigen Betrachtungen wird es ersichtlich, daß für die Beschreibung der Schwingungsrelaxation keine Arrhenius-Form besteht. Riedel wählt in [54] eine Darstellung der Form

$$k_{v,v-1}(T) = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2}$$

mit

$$\begin{aligned} f_1 &= \alpha_1 \exp(\alpha_2 T^{-\frac{1}{2}} + \alpha_3 T^{-\frac{1}{3}} + \alpha_4 T^{-1}) \\ f_2 &= \alpha_5 T^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Die Koeffizienten α_1 bis α_6 sind numerisch berechnet worden und den Tafeln D und E im Anhang A aufgelistet [54].

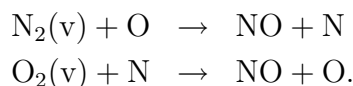
Der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion j ist durch

$$k_{\leftarrow,j} = k_{\rightarrow,j} \exp\left(-\frac{\alpha_6}{RT}\right)$$

gegeben. Dabei ist $\alpha_6 = \Delta E = E(v) - E(v-1)$ in kJ/mol die Differenz der Anregungszustände v und $v-1$.

5.6 Zeldovich

Reaktionen vom Zeldovich-Typ haben unter Hinzunahme vibrational angeregter Zustände die Form



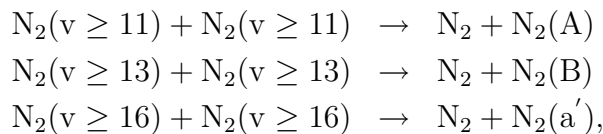
Wie im Falle der Dissoziationsreaktionen wird auch für die Reaktionen vom Zeldovich-Typ die Annahme gemacht, daß sie durch Arrhenius-Formen darstellbar sind [54]

$$k(v, T) = A(v)T^\beta \exp\left(-\frac{E_a(v)}{RT}\right).$$

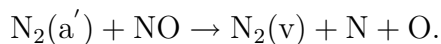
Für die Aktivierungsenergie $E_a(v)$ und den präexponentiellen Faktor $A(v)$ werden daher analoge Ansätze wie in den Gleichungen 5.7 und 5.9 gemacht. Die daraus abgeleiteten Elementarreaktionen zeigen die Tafeln F und G im Anhang A.

5.7 Elektrische Anregungen

Bei Temperaturen von einigen Tausend Kelvin sind in dem $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Gasgemisch elektrische Anregungen vorhanden, die chemische Reaktionen mit den Grundzuständen oder vibrational angeregten Zuständen anderer chemischer Spezies eingehen. So kommt es zum Beispiel bei der Kollision von vibrational angeregten $\text{N}_2(v)$ -Molekülen zur Bildung der elektrisch angeregten Komponenten $\text{N}_2(\text{A})$, $\text{N}_2(\text{B})$, $\text{N}_2(\text{a}')$



die ihrerseits mit anderen Komponenten reagieren können



Somit existiert nicht nur eine chemische Kinetik für die Grundzustände und ihre vibrational angeregten Komponenten, sondern auch für die elektrisch angeregten Spezies, wobei Austausch, Verlust oder Gewinn eines Anregungsgrades möglich sind. Die in Klammern stehenden Abkürzungen in Groß- und Kleinbuchstaben kennzeichnen einen bestimmten Drehimpulszustand des Moleküls, der mit einer definierten Energie verknüpft ist. Eine genaue Erklärung dazu findet man bei Finkelnburg [63].

Der Einfluß der verschiedenen elektrischen Anregungen auf die Bilanzierung von NO ist in dieser Arbeit von besonderem Interesse, da Komponenten wie zum Beispiel $N_2(a')$, $N(^2D)$ und $N(^2P)$ als direkte Reduzierer von NO gelten. Leider sind die Ratenkoeffizienten von Reaktionen elektrisch angeregter chemischer Komponenten nicht bzw. nur ungenau bekannt. Gordiets et al. liefern in [24] eine Aufstellung von Reaktionsdaten elektrisch angeregter N_2 - und O_2 -Moleküle bzw. N- und O-Atome. Die dort aufgelisteten Daten sind entweder durch Messungen gewonnen oder im Rahmen der physikalischen Chemie mittels quantenmechanischer Berechnungen abgeleitet worden [64]-[95]. Es ist jedoch zu beachten, daß in den auf diese Art ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten durchaus Fehler von zwei Größenordnungen vorliegen können. Die elektrisch angeregten Komponenten, die in dem Reaktionsmechanismus dieser Arbeit vorhanden sind, können der Tabelle 5.4 entnommen werden. Ihre Reaktionen und Reaktionsdaten sind in den Tafeln H, I, J und K im Anhang A enthalten.

$N_2(A)$	$N_2(B)$	$N_2(a')$	$O_2(a)$	$O_2(b)$
$N(^2D)$	$N(^2P)$	$O(^1S)$	$O(^1D)$	

Tabelle 5.4: *Elektrisch angeregte Komponenten (siehe Anhang A)*

5.8 NO_2 und N_2O

Um eine komplette Beschreibung der Bildung und des Verbrauchs von Stickoxiden NO_x zu erreichen, wurden in den Reaktionsmechanismus dieser Arbeit Standardreaktionen von NO_2 und N_2O aufgenommen. Detaillierte Untersuchungen der kinetischen Wirkketten, die zur Bildung und Abbau von NO_x

führen, hat Bollig in [96] geliefert. Aus seiner Arbeit sind die Reaktionen, die in einem N-O-System stattfinden, extrahiert und in den Reaktionsmechanismus dieser Arbeit aufgenommen worden. Sie sind in der Tafel L des Anhangs A zu finden.

Kapitel 6

Numerische Ergebnisse

6.1 Thermisches Gleichgewicht

Die Abbildungen 6.1 bis 6.6 zeigen die Massenbrüche verschiedener chemischer Komponenten im thermischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Abbildungen 6.1 bis 6.4 zeigen die Ergebnisse für ein Plasma, das sich stofflich wie Luft zusammensetzt (79 % N_2 , 21 % O_2). Abbildung 6.5 zeigt die Massenbrüche der Grundzustände für ein Plasma, das sich stofflich aus 90 % N_2 und 10 % O_2 und Abbildung 6.6 für ein Plasma, das sich stofflich aus 95 % N_2 und 5 % O_2 zusammensetzt.

Abbildung 6.1 oben zeigt den Verlauf der Massenbrüche des Grundzustands von N_2 und seiner vibrational angeregten Komponenten $\text{N}_2(v=10)$, $\text{N}_2(v=20)$, $\text{N}_2(v=30)$ und $\text{N}_2(v=40)$. Sie werden repräsentativ für die beim molekularen Stickstoff vorkommenden 46 vibrationalen Freiheitsgrade gezeigt. Über das Temperaturintervall von 2000 - 8000 K gehen Anteile des Grundzustands N_2 in diese Anregungen über. Daher wird der Massenbruch von N_2 kleiner, während die Massenbrüche der vibrationalen Anregungen über die Temperatur größer werden. Einen starken Effekt durch Dissoziation, wie er bei der entsprechenden Abbildung für den Sauerstoff (unten) zu sehen ist, zeigt der Stickstoff nicht. Dort wird der Massenbruch des Grundzustands O_2 bei etwa 3700 K deutlich kleiner, was auf Dissoziation der Form $\text{O}_2(v) \rightarrow \text{O} + \text{O}$ schließen lässt. Für den Grundzustand ist auch eine leichte Abnahme für Temperaturen von 5500 - 8000 K sichtbar. Dieses Verhalten ist bei den vibrational angeregten Komponenten mit $v = 20$ bzw. $v = 30$ nicht zu ver-

zeichnen. Es koinzidiert mit dem Verbleiben des Massenbruchs für NO auf relativ hohem Niveau bei Temperaturen von $T > 5000$ K in Abbildung 6.4. Die Besetzung gerade hoher vibrationaler Anregungsgrade des molekularen Sauerstoffs scheint wesentlich durch Reaktion vom Zeldovich-Typ bilanziert zu werden (siehe Tafel G im Anhang A).

Abbildung 6.2 zeigt die Massenbrüche der Grundzustände und der elektrischen Anregungen für den molekularen Stickstoff (oben) und Sauerstoff (unten). Die elektrischen Anregungen werden bei einer Temperaturerhöhung stärker besetzt. Einen Effekt durch Dissoziation ist beim elektrisch angeregten Sauerstoff nicht zu erkennen. Dies ist auch nicht zu erwarten, da diese elektrischen Anregungen im Vergleich zu den hoch vibrational angeregten Zuständen als niederenergetisch und somit als relativ stabil zu betrachten sind. Der Zustand $O_2(a)$ trägt etwa die Energie von $O_2(v=5)$, $O_2(b)$ etwa die Energie von $O_2(v=9)$. Dissoziationsreaktionen von $O_2(a)$ und $O_2(b)$ spielen daher keine Rolle und sind nicht im Reaktionsmechanismus vorhanden (siehe Tafel I im Anhang A). Erst ab einer Temperatur von etwa 6000 K haben die Massenbrüche der elektrischen Anregungen eine solche Größe, daß sie an den plasmachemischen Abläufen eine bedeutende Rolle spielen.

Abbildung 6.3 zeigt die Massenbrüche der Grundzustände und der elektrischen Anregungen für atomaren Stickstoff (oben) und Sauerstoff (unten). Bei steigender Temperatur werden auch die Massenbrüche der elektrischen Anregungen größer, das heißt, daß sie thermisch stärker besetzt werden. Man sieht, daß bei einer Temperatur von etwa 4000 K der molekulare Sauerstoff fast vollständig dissoziiert ist. Der Massenbruch von O erfährt eine Sättigung. Dieses Verhalten ist beim Massenbruch von N nicht zu sehen, da bei einer Temperatur von 5000 - 8000 K ein Teil des Stickstoffs noch in molekularer Form vorliegt, während ein anderer Teil nur noch als N-Atome vorhanden ist. Die Dissoziation von Stickstoffmolekülen nimmt in diesem Temperaturbereich zu.

Abbildung 6.4 zeigt die Massenbrüche aller Grundzustände, die in dem in dieser Arbeit benutzten Reaktionsmechanismus vorhanden sind. Das Verhalten von N_2 , O_2 , N und O ist bereits diskutiert worden. Man sieht, daß der Massenbruch von NO bei etwa 3700 K ein Maximum erreicht. Bei höheren Temperaturen fällt er ab und stagniert. Die Erklärung dafür ist die Bilanzierung zwischen NO und $O_2(v)$ durch Reaktionen vom Zeldovich-Typ.

Der Massenbruch von NO_2 hat bei niedrigen Temperaturen seine maximalen Werte, während NO_2 bei Hoch-Temperaturplasmen keine Rolle spielt. Die Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen die entsprechenden Massenbrüche für thermische Plasmen, die sich stofflich aus 90 % N_2 und 10 % O_2 bzw. 95 % N_2 und 5 % O_2 zusammensetzen.

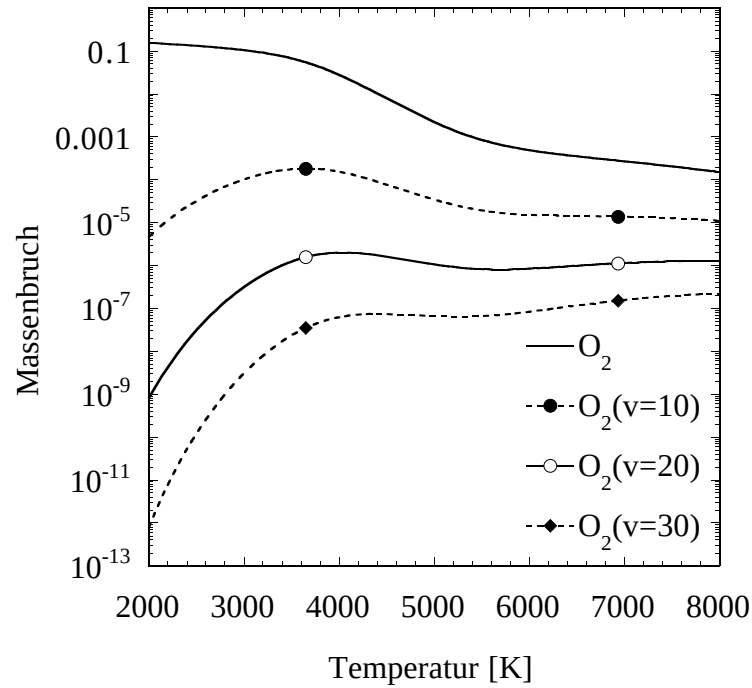
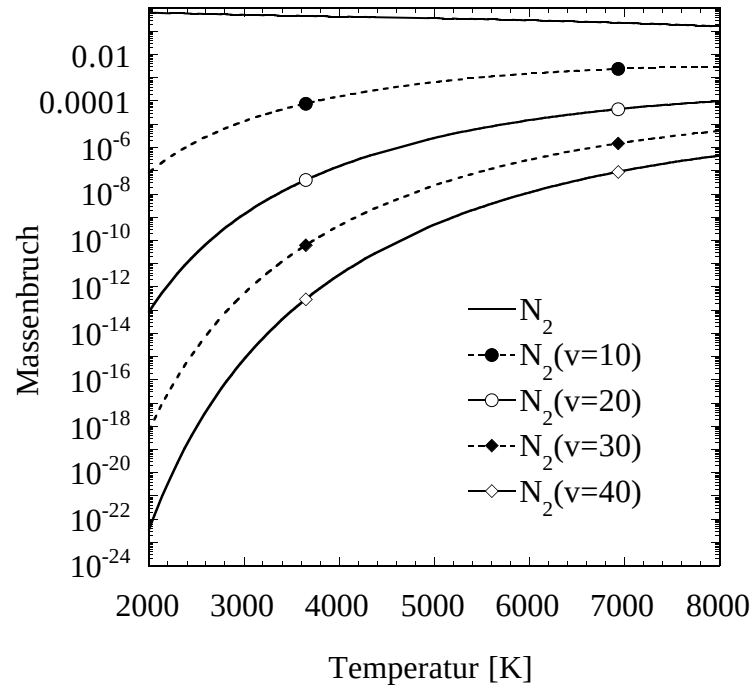


Abbildung 6.1: Massenbrüche der Grundzustände und ausgewählter vibrationaler Anregungen im thermischen Gleichgewicht über die Temperatur T aufgetragen für N_2 (oben) und O_2 (unten) für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

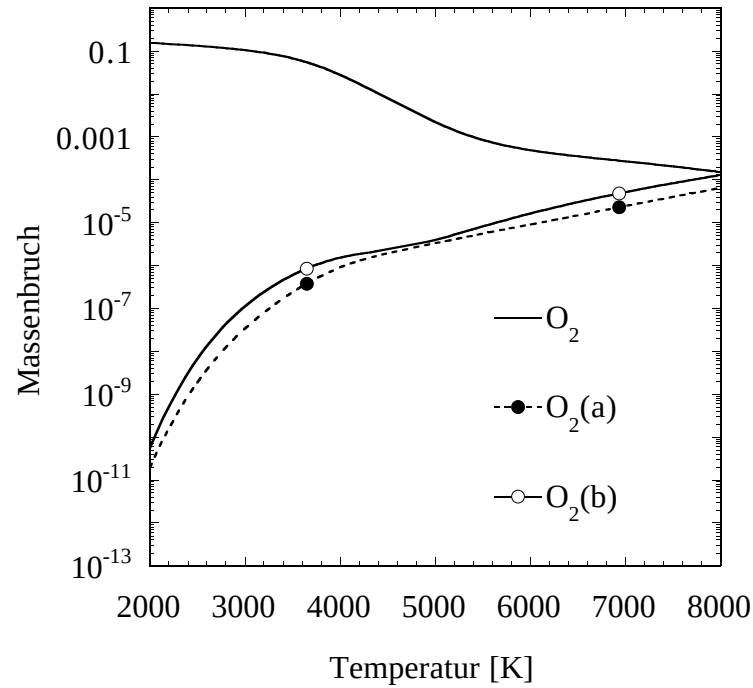
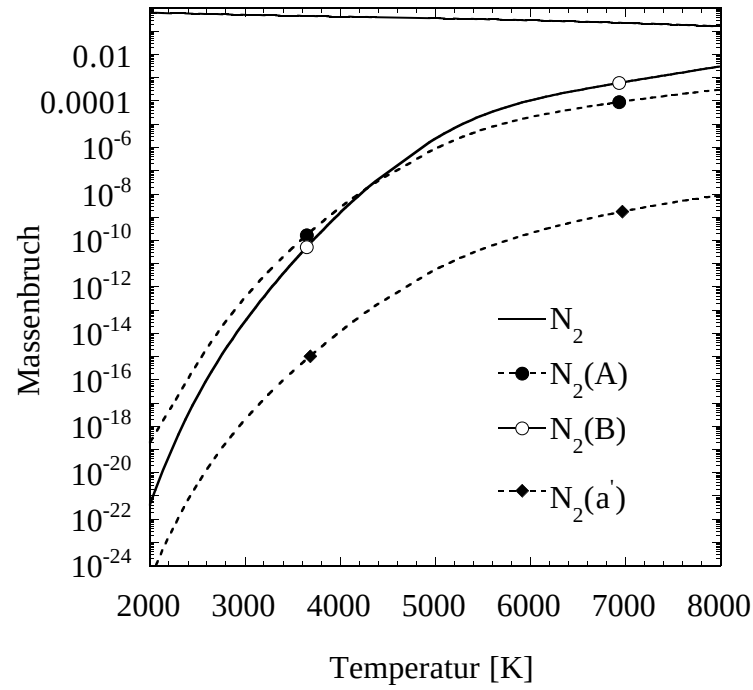


Abbildung 6.2: Massenbrüche der Grundzustände und ausgewählter elektrischer Anregungen im thermischen Gleichgewicht über die Temperatur T aufgetragen für N_2 (oben) und O_2 (unten) für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

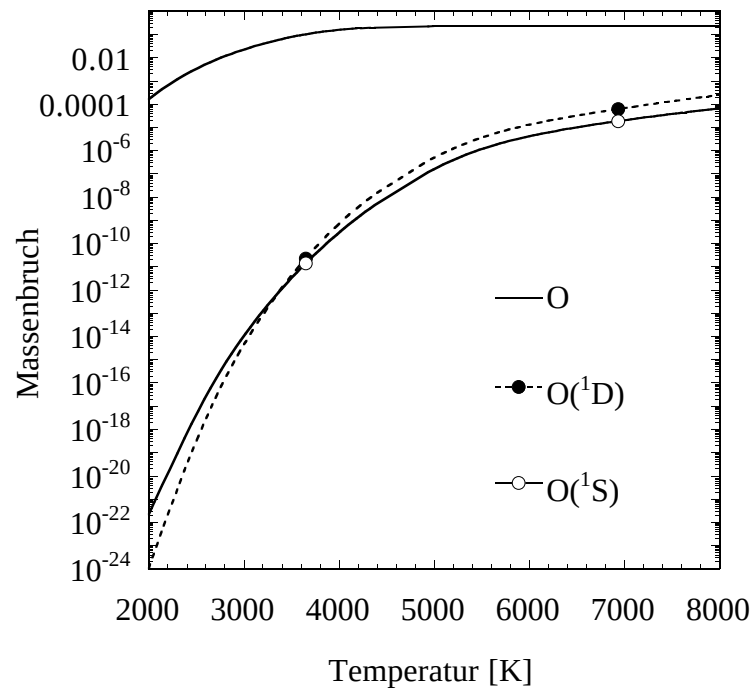
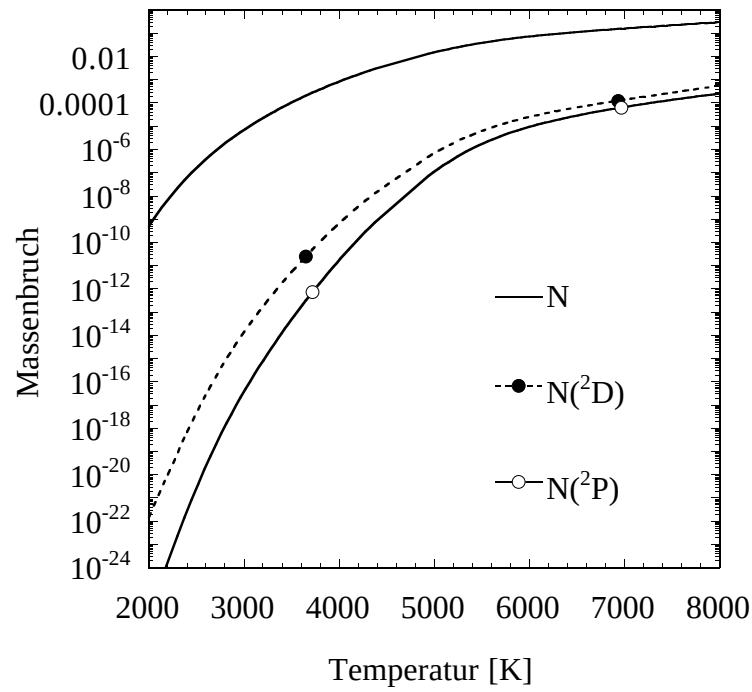


Abbildung 6.3: Massenbrüche der Grundzustände und ausgewählter elektrischer Anregungen im thermischen Gleichgewicht über die Temperatur T aufgetragen für N (oben) und O (unten) für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

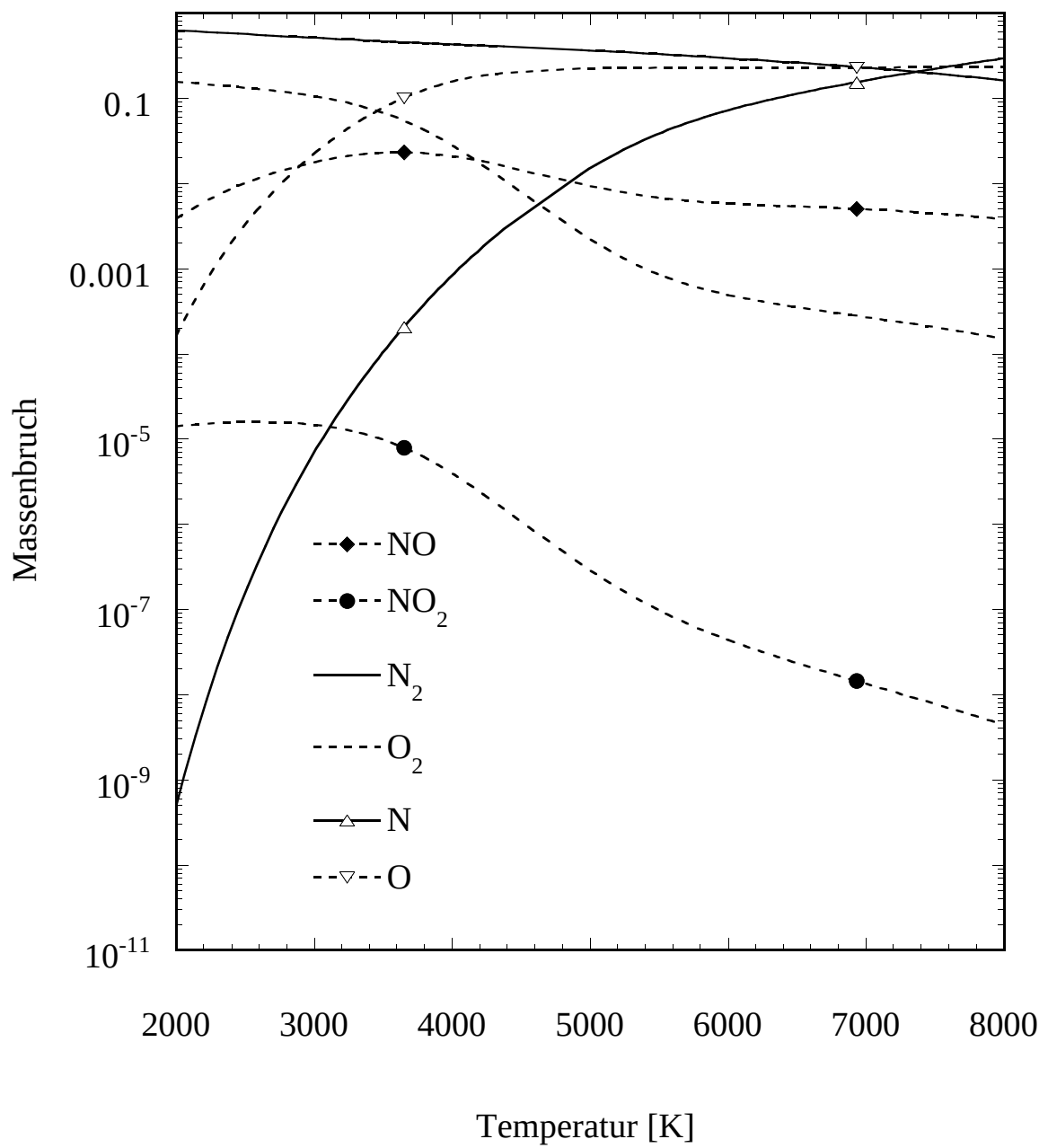


Abbildung 6.4: Massenbrüche der Grundzustände im thermischen Gleichgewicht über die Temperatur T aufgetragen für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

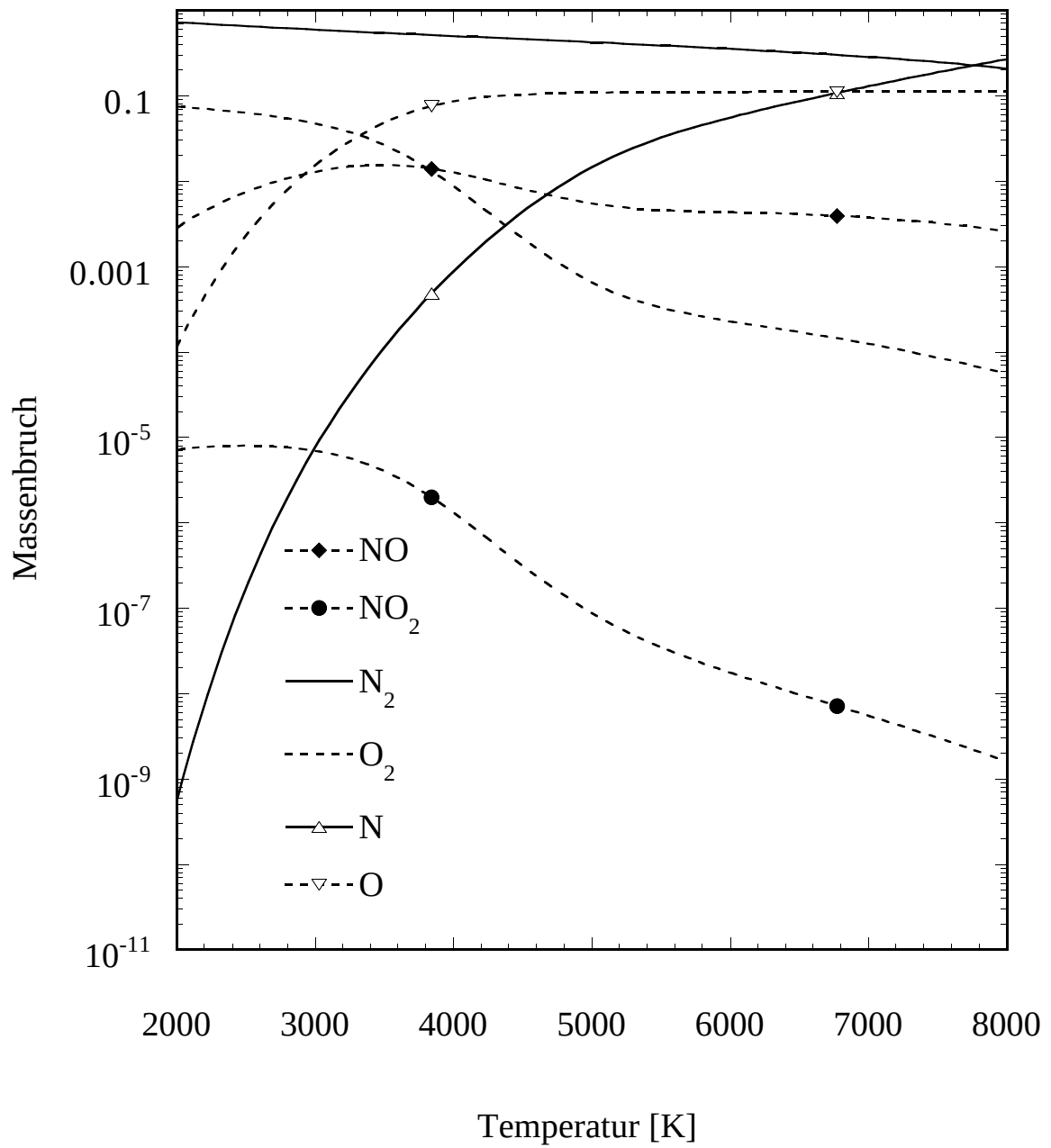


Abbildung 6.5: Massenbrüche der Grundzustände im thermischen Gleichgewicht über die Temperatur T aufgetragen für ein Plasma mit einer Zusammensetzung von 90 % N_2 und 10 % O_2

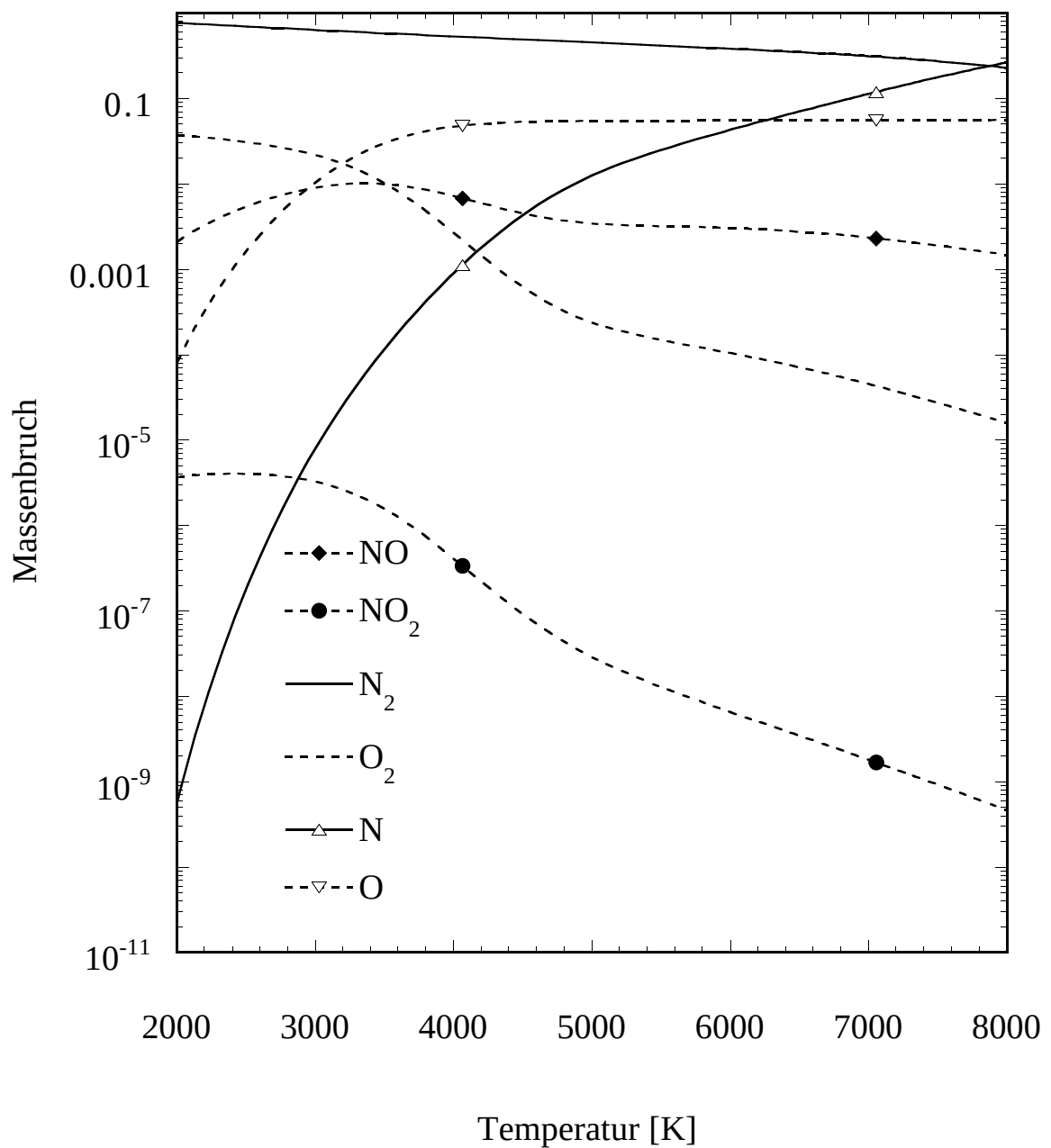


Abbildung 6.6: Massenbruch der Grundzustände im thermischen Gleichgewicht über die Temperatur T aufgetragen für ein Plasma mit einer Zusammensetzung von 95 % N_2 und 5 % O_2

6.2 Abgasflamelets

Die Abbildungen 6.7 bis 6.12 zeigen die Massenbrüche wichtiger chemischer Komponenten im Abgasflamelet für Temperaturen von 2000 K bis 8000 K. Die Rechnungen wurden für eine maximale skalare Dissipationsrate $\chi_{\max} = 100 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Die stoffliche Zusammensetzung der Plasmen ist die von Luft. Bei $Z = 0$ liegt ein ungemischtes Plasma vor. Dort werden die Massenbrüche des thermischen Gleichgewichts, die für den Ergebnisteil 6.1 berechnet wurden, als Randwerte für die Flameletrechnung eingelesen. Bei $Z = 1$ liegt ein ungemischtes, synthetisches Abgas vor. Es enthält 1000 ppm NO. Der Rest ist N_2 . Die Temperatur beträgt $T = 450 \text{ K}$. Beim Vergleich der Massenbruchprofile für verschiedene Randtemperaturen auf der Plasmaseite ist zu beachten, daß für ein festes Z im Mischungsbruchraum unterschiedliche Temperaturen vorliegen. Abbildung 6.7 unten zeigt die Temperaturverläufe für die verschiedenen Abgasflamelets. Bei der Interpretation der vorliegenden Ergebnisse im Mischungsbruchraum ist zu beachten, daß sich bei reiner Mischung von Plasma und Abgas ohne chemische Reaktionen eine Verbindungsgerade zwischen dem Randwert des Massenbruchs auf der Plasmaseite und dem Randwert des Massenbruchs auf der Abgasseite einstellen würde. Finden chemische Reaktionen statt, so weicht das Profil von der Verbindungsgeraden ab. Liegt der Massenbruch über der Geraden, so bedeutet dies die Produktion dieser chemischen Spezies in diesem Teil des Mischungsbruchraums. Liegt der Massenbruch unterhalb der Geraden, bedeutet dies ihren Verbrauch.

Die Massenbrüche für NO sind in Abbildung 6.7 oben zu sehen. Die zugehörigen Temperaturverläufe findet man unten. Auf der Plasmaseite $Z = 0$ liegt am meisten NO für Temperaturen von 3000 K bzw. 4000 K vor, da in diesem Temperaturbereich der Massenbruch NO im thermischen Gleichgewicht sein Maximum hat. Für eine Temperatur von $T = 2000 \text{ K}$ liegt fast eine reine Mischung ohne bedeutende chemische Aktivität vor, da das Profil des NO-Massenbruchs praktisch eine Gerade zwischen seinem Randwert auf der Plasmaseite und der Abgasseite ist. Abgesehen von dem thermischen Plasma von 8000 K zeigen alle anderen Plasmen eine Produktion von NO über den gesamten Mischungsbruchraum. Das Plasma von 8000 K zeigt eine Produktion von NO in $0 \leq Z \leq 0.7$ und ein Reduktionsverhalten in $0.7 \leq Z \leq 1$. Den Übergang von einem NO-Massenbruchprofil ohne Reduktionspotential bei $T = 7000 \text{ K}$ zu einem NO-Massenbruchprofil mit Reduktionspotential bei $T =$

8000 K wird im nächsten Ergebnisteil gezeigt. Die Verläufe des Massenbruchs NO haben insbesondere für Plasmen von 5000 K und 6000 K einen ausgeprägten Bereich, in dem es zur Produktion von NO kommt. Nimmt man zur seiner Interpretation die entsprechenden Verläufe der Temperatur zum Vergleich, so sieht man, daß diese Zonen in einen Temperaturbereich von etwa $T = 3500 - 4000$ K fallen, in dem die Bedingungen zur Produktion von NO besonders günstig sind (siehe Abbildung 6.4). Die Abbildung 6.7 unten der Temperaturverläufe zeigt, daß bei $T = 2000$ K praktisch keine chemische Aktivität vorliegt, während die anderen Kurven einen exothermen chemischen Umsatz zeigen.

Abbildung 6.8 oben zeigt die Massenbrüche für den Grundzustand N_2 . Je höher die Plasmatemperatur ist, desto weniger N_2 liegt im ungemischten Plasma vor. Während das Profil für $T = 2000$ K fast eine Gerade ist und für wenig chemische Aktivität spricht, werden die Abweichungen von dem Verlauf, der sich bei reiner Mischung einstellen würde, für höhere Temperaturen größer. Insbesondere für das Plasma von 8000 K ist die Abweichung von der reinen Mischung in dem Teil des Mischungsbruchraumes besonders groß, in dem ein Reduktionspotential für NO entsteht ($0.7 \leq Z \leq 1$). Die untere Abbildung zeigt den Massenbruch für den Grundzustand O_2 . Erwartungsgemäß liegen bei niedrigen Plasmatemperaturen die größten Massenbrüche vor. Wegen der Dissoziation des Sauerstoffs werden sie jedoch bei Temperaturen, die größer als 5000 K sind, sehr klein. Bei Plasmen von 7000 - 8000 K liegen über dem gesamten Mischungsbruchraum keine nennenswerten O_2 -Massenbrüche vor. Man sieht für diese Plasmen in $0.7 \leq Z \leq 1$ eine chemische Aktivität, die mit der Entstehung des NO-Reduktionspotentials zusammenfällt.

Abbildung 6.9 oben zeigt den Massenbruch für das N-Radikal. Bei hohen Plasmatemperaturen liegen auch die größten Massenbrüche vor, da der Stickstoff zunehmend beginnt zu dissoziieren. Insbesondere bei dem Plasma von 8000 K sieht man, daß noch nennenswerte N-Anteile in dem Gebiet des Mischungsbruchraums vorliegen, in dem das NO-Reduktionspotential entsteht. Die Abbildung unten zeigt die entsprechenden Verläufe des O-Radikals. Hier ist jedoch ein überraschendes Phänomen zu beobachten. Wie erwartet haben die heißesten Plasmen auch die größten O-Anteile. Bei den Plasmen mit Temperaturen von 7000 K bzw. 8000 K ist der Verlauf des Massenbruchs O fast eine Gerade. Die anderen Kurven zeigen deutlichere chemische Aktivität.

Abbildung 6.10 oben zeigt exemplarisch für vibrationale Anregungen den Massenbruch von $N_2(v=5)$. Der größte Massenbruch im ungemischten Plasma ist der für eine Temperatur von 7000 K. Dafür ist die Temperaturabhängigkeit der Schwingungskinetik des Stickstoffs verantwortlich. Niedrig vibrational angeregte Zustände verlieren Besetzungsdichten zugunsten höher vibrational angeregter Zustände. Während die Profile für Temperaturen bis 6000 K nach dem Einleiten der Mischung eine reine Abnahme zeigen, steigen sie für Temperaturen von 7000 K und 8000 K noch einmal an. Verantwortlich dafür ist der höhere Dissoziationsgrad des Stickstoffs, der bei diesen Temperaturen vorliegt. Während bei Temperaturen bis 6000 K der Massenbruch von $N_2(v=5)$ nur durch die Schwingungskinetik bilanziert wird, kommt es bei höheren Temperaturen zunächst zu einer Rekombination von $N + N \rightarrow N_2(v)$, die den Massenbruch vergrößert. Bei dem Plasma für 8000 K fällt es insbesondere auf, daß auch in $0.7 \leq Z \leq 1$ nicht vernachlässigbare Anteile von $N_2(v=5)$ vorliegen. In der unteren Abbildung liegt der Massenbruch für $O_2(v=5)$ vor. Wie erwartet findet man maximale Werte für Plasmen von 3000 K bzw. 4000 K. Die Profile für Temperaturen von 4000 K, 5000 K und 6000 K zeigen das typische Verhalten, das sich durch das Zusammenspiel von Rekombination und Schwingungskinetik einstellt. Bei 7000 K und 8000 K liegen nur sehr kleine Anteile von $O_2(v=5)$ vor.

Abbildung 6.11 oben zeigt exemplarisch für elektrische Anregungen des atomaren Stickstoffs den Massenbruch von $N(^2D)$. Er zeigt ein analoges Verhalten wie der Grundzustand N. Die Massenbrüche sind jedoch viel kleiner. Ein analoges Verhalten weist auch der Massenbruch von $O(^1D)$ auf, der exemplarisch für elektrische Anregungen des atomaren Sauerstoffs in der unteren Abbildung gezeigt wird.

Abbildung 6.12 oben zeigt für elektrische Anregungen des molekularen Stickstoffs den Massenbruch von $N_2(B)$. In der unteren Abbildung ist für den molekularen Stickstoff exemplarisch der Massenbruch von $O_2(b)$ zu sehen. Wie die Radikale $N(^2D)$ und $O(^1D)$, zeigen auch die Massenbrüche von $N_2(B)$ und $O_2(b)$ ein schnelles Wegreagieren nach Einleiten der Mischung.

Die Bildung von NO_2 war unter den für thermische Plasmen untersuchten Bedingungen unkritisch. Dies zeigt Abbildung 6.13. Für das Plasma von 8000 K ist eine NO_2 -Produktion in dem Bereich des NO-Reduktionspotentials von etwa 30 ppm zu sehen. Diejenigen Plasmen, die ohnehin keine NO-Reduktion

aufweisen, zeigen eine höhere NO_2 -Entstehung. Das gilt insbesondere für Temperaturen von 4000 - 5000 K auf der Plasmaseite. Hier findet eine NO_2 -Bildung bis zu 120 ppm statt.

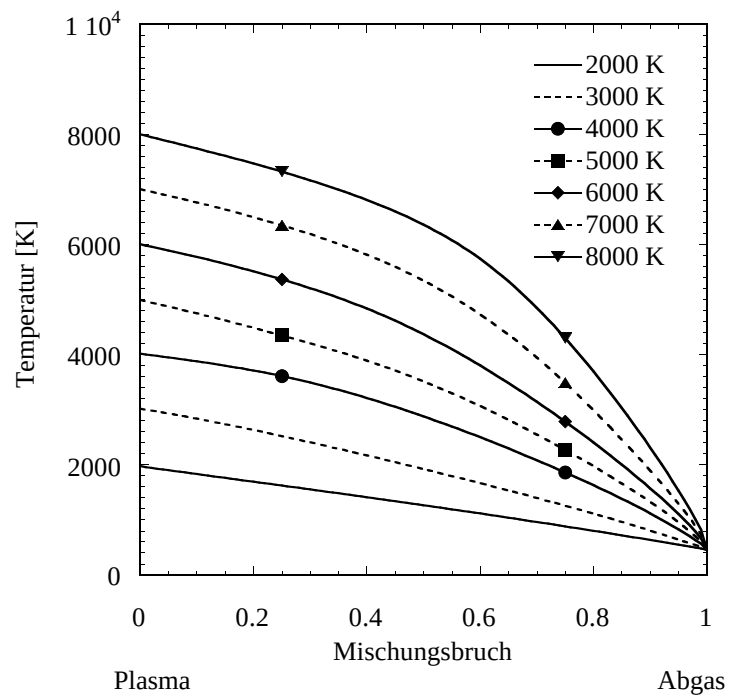
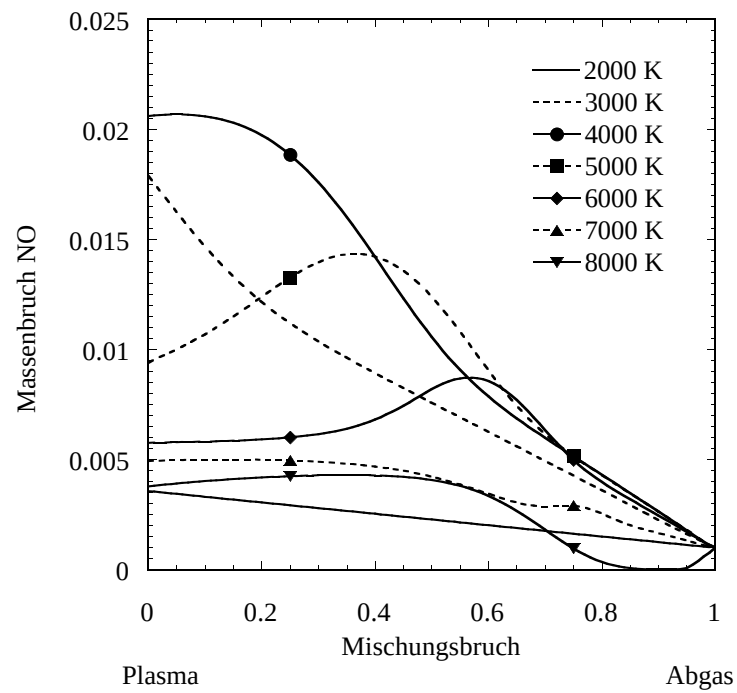


Abbildung 6.7: Massenbruch NO (oben) und Temperatur T (unten) im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

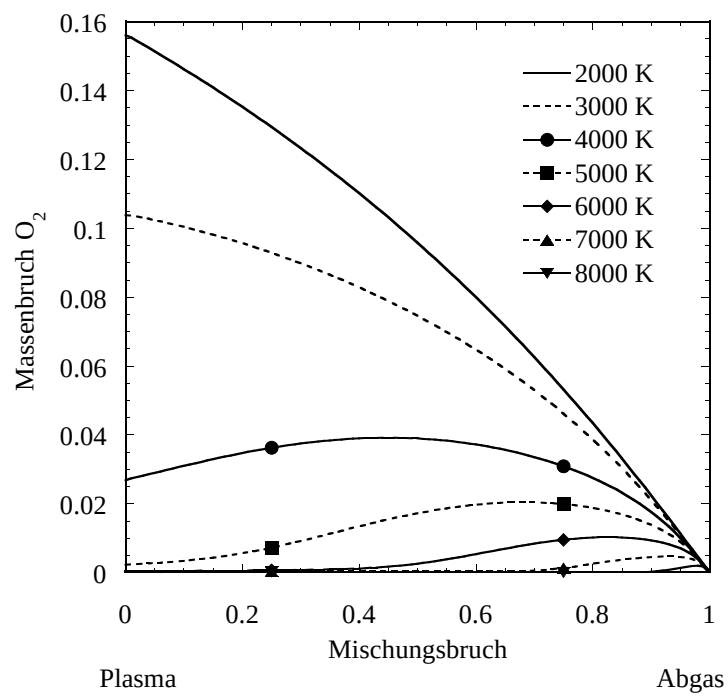
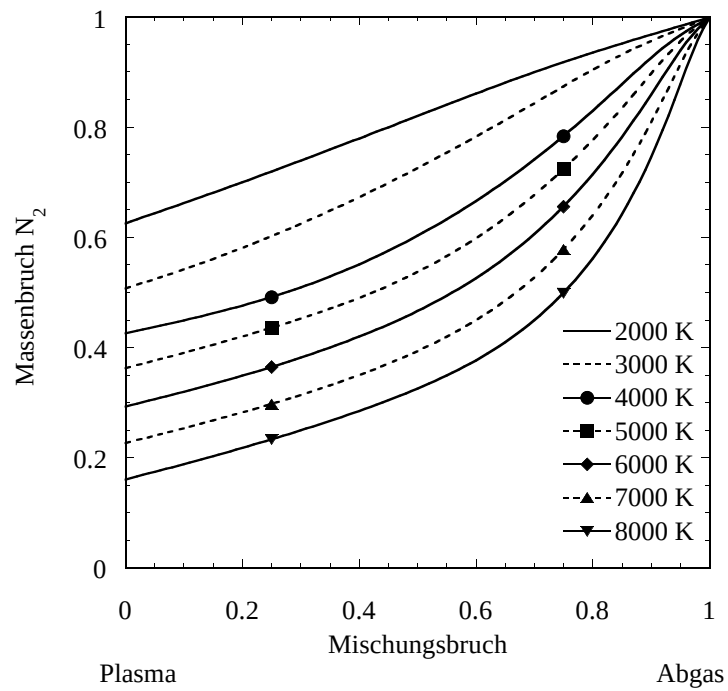


Abbildung 6.8: Massenbruch N_2 (oben) und O_2 (unten) im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

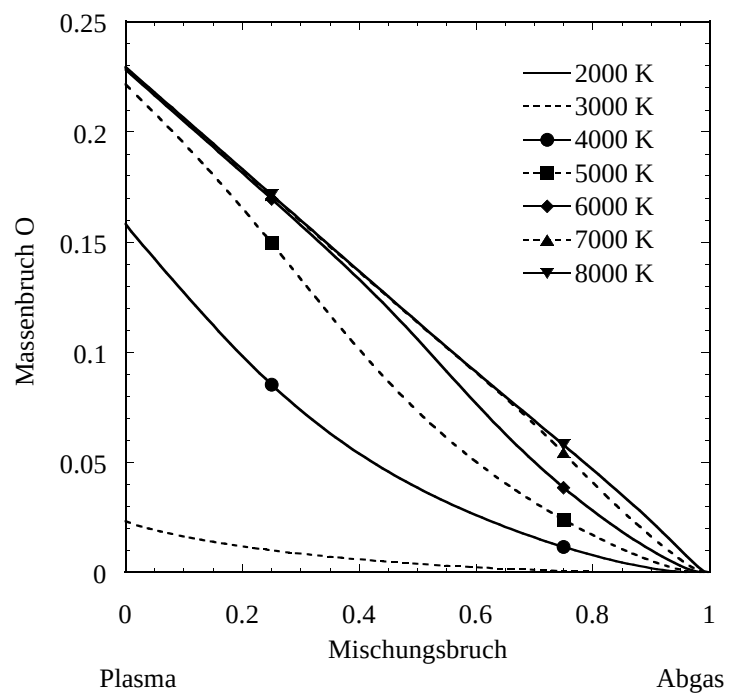
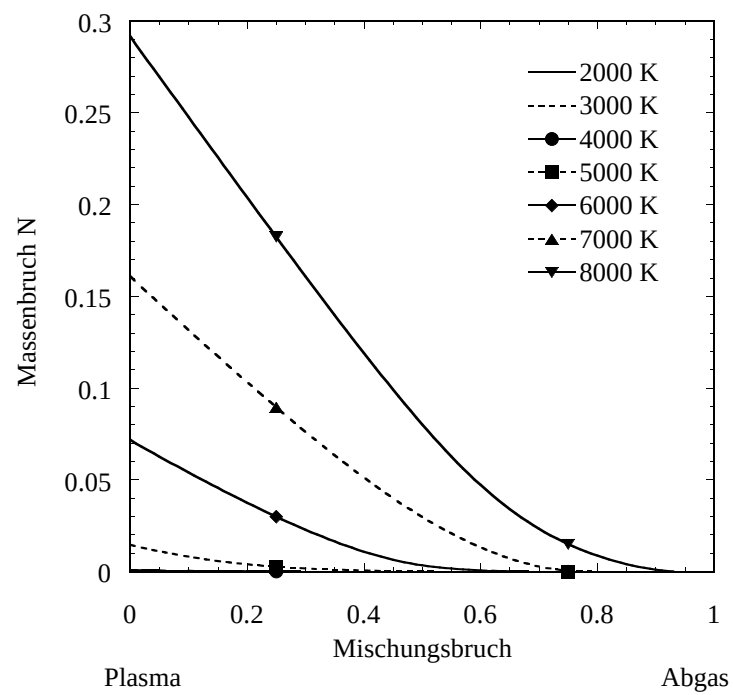


Abbildung 6.9: Massenbruch N (oben) und O (unten) im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

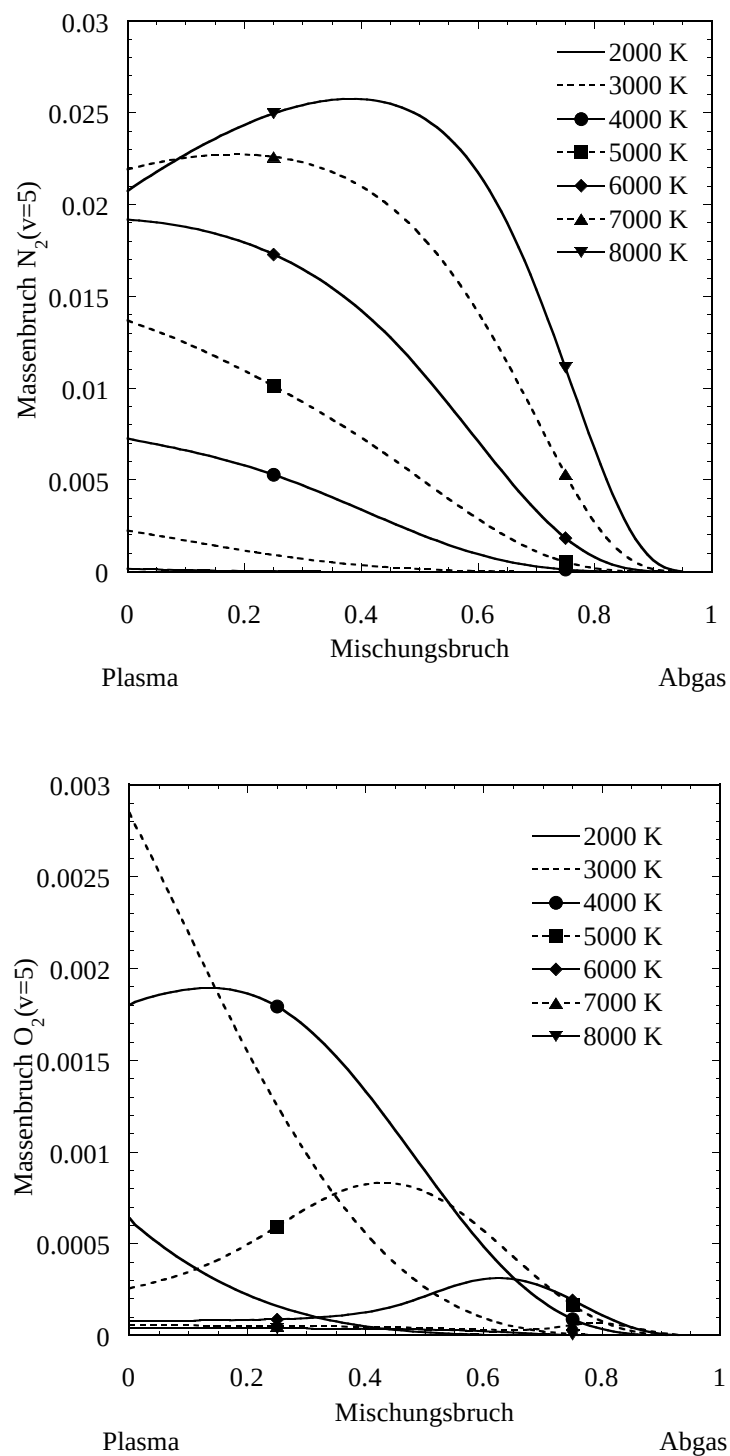


Abbildung 6.10: Massenbruch $N_2(v=5)$ (oben) und $O_2(v=5)$ (unten) im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

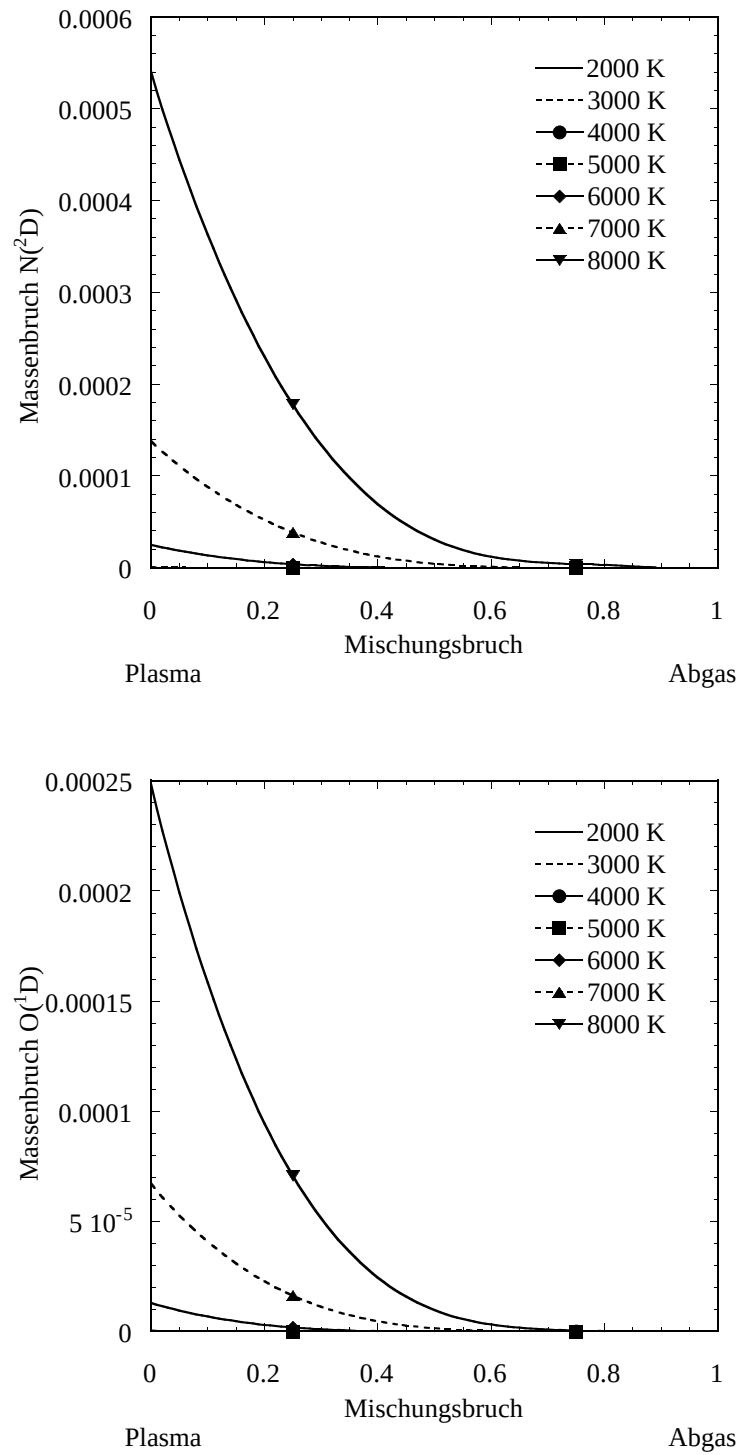


Abbildung 6.11: Massenbruch $N(^2D)$ (oben) und $O(^1D)$ (unten) im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

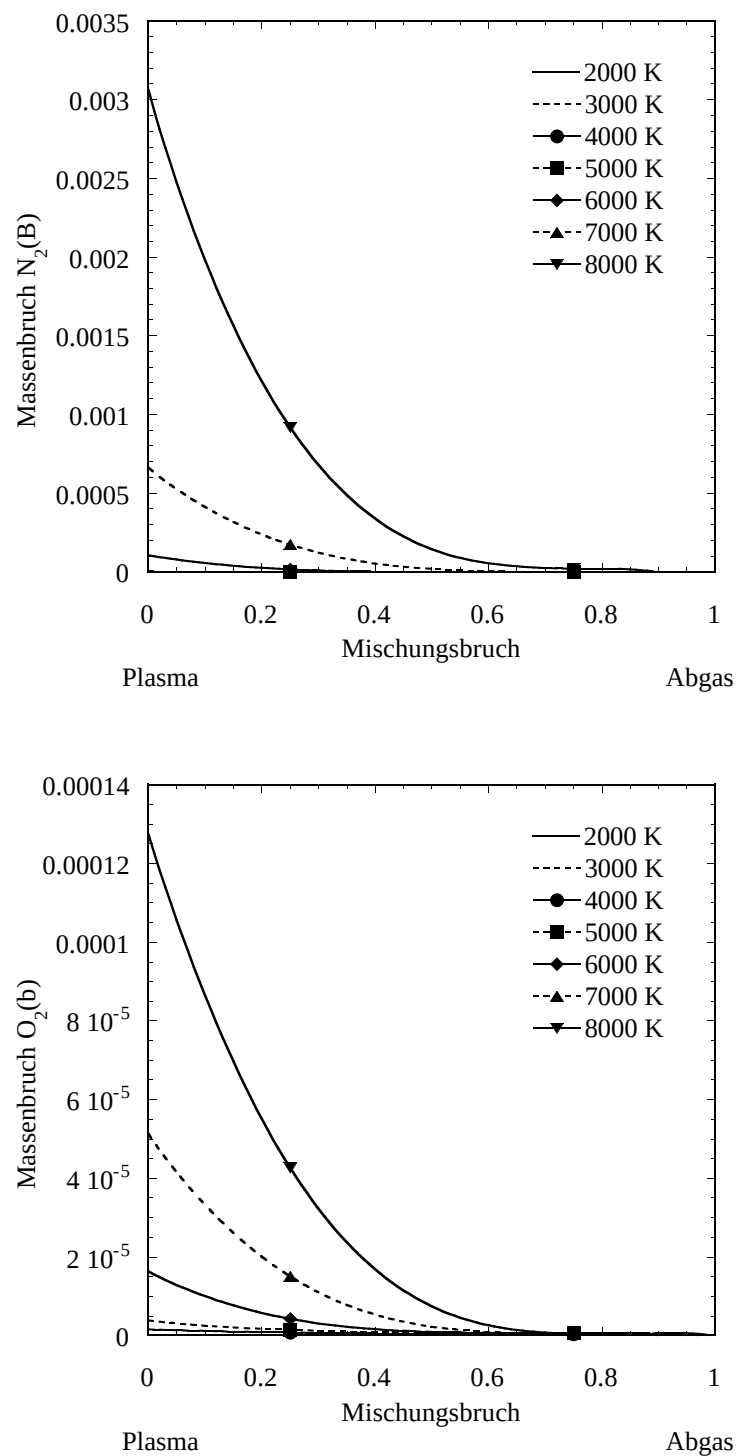


Abbildung 6.12: Massenbruch $N_2(B)$ (oben) und $O_2(b)$ (unten) im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

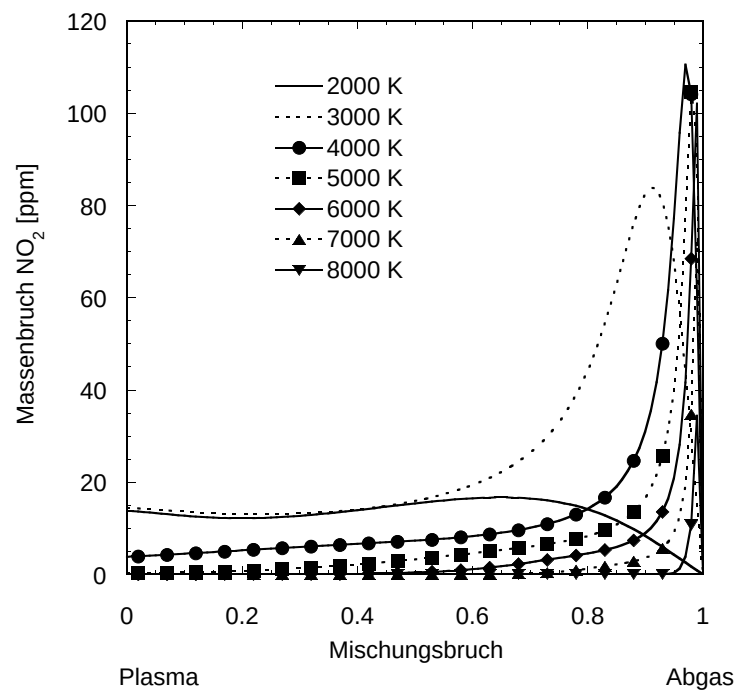


Abbildung 6.13: Massenbruch NO_2 im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung

6.3 NO-Reduktionsprofile

Abbildung 6.14 oben zeigt in logarithmischer Darstellung den Verlauf des Massenbruchs NO für Plasmatemperaturen von $T = 2000 - 8000$ K für ein Luftplasma. Die untere Abbildung zeigt die Verläufe zwischen 7000 K und 8000 K, in dem das Reduktionspotential entsteht. Man sieht, daß es ab $T = 7500$ K eindeutig vorhanden ist und bei 8000 K ein Minimum von etwa 10 ppm hat. Das bedeutet bei 1000 ppm eingeleitetem NO auf der ungemischten Abgasseite ($Z = 1$) praktisch eine vollkommene Entstickung des Abgases.

Abbildung 6.15 oben zeigt in logarithmischer Darstellung den Verlauf des Massenbruchs NO für ein Plasma aus 90 % N_2 und 10 % O_2 . Hier findet die Bildung des Reduktionspotentials zwischen $T = 6000 - 7000$ K statt. Daher zeigt die untere Abbildung diesen Übergang detaillierter. Man sieht, daß schon ab $T = 6500$ K das Potential deutlich existiert. Bei 8000 K hat das Minimum einen Wert von weniger als 1 ppm.

Abbildung 6.16 zeigt in logarithmischer Darstellung den Verlauf des Massenbruchs NO für ein Plasma aus 95 % N_2 und 5 % O_2 . Die Bildung des Reduktionspotentials geschieht zwischen $T = 5000 - 6000$ K. Auf die detaillierte Darstellung des Übergangs ist verzichtet worden. Bei 8000 K hat das Minimum einen Wert von weniger als 1 ppm. Die Verschiebung des Minimums im Mischungsbruchraum von $Z \approx 0.925$ für $T = 8000$ K nach $Z \approx 0.85$ für $T = 7000$ K und $Z \approx 0.75$ für $T = 6000$ K erklärt sich durch die Existenz eines Temperaturfensters bei etwa 3000 K, in dem in Abhängigkeit von der stofflichen Zusammensetzung des Plasmas, der Temperatur und der Größe der skalaren Dissipationsrate (siehe nächster Abschnitt) NO-Reduktion möglich ist. Wegen der verschiedenen Plasmarandtemperaturen im Mischungsbruchraum verschiebt sich dieser Bereich im Mischungsbruchraum. Die stoffliche Zusammensetzung des Plasmas beeinflußt dadurch das Reduktionspotential, daß höhere O_2 -Anteile die NO-Reduktionsfähigkeit mindern. Offenbar finden dann zwischen freien O-Radikalen und anderen Sauerstoffkomponenten zunehmend Reaktionen mit atomarem Stickstoff statt, der dann für Reaktionen vom Zeldovich-Typ $N + NO \rightarrow N_2(v) + O$ zur Reduktion von NO fehlt. Die Bildung von NO_2 war bei denjenigen Plasmen, die ein NO-Reduktionspotential zeigten, unkritisch. Bei den anderen lag sie unterhalb von 100 ppm.

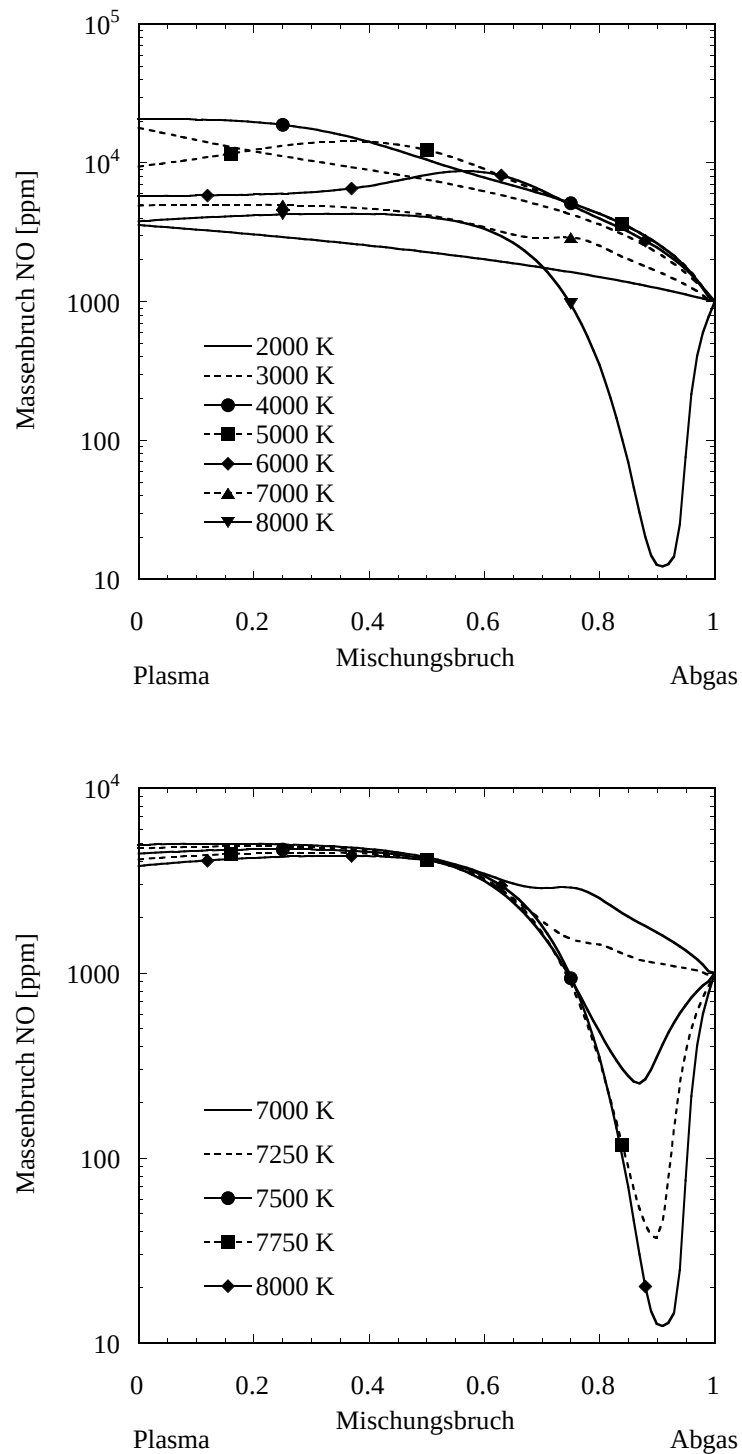


Abbildung 6.14: Massenbruch NO im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung von 2000 - 8000 K (oben) und zwischen 7000 - 8000 K aufgelöst (unten)

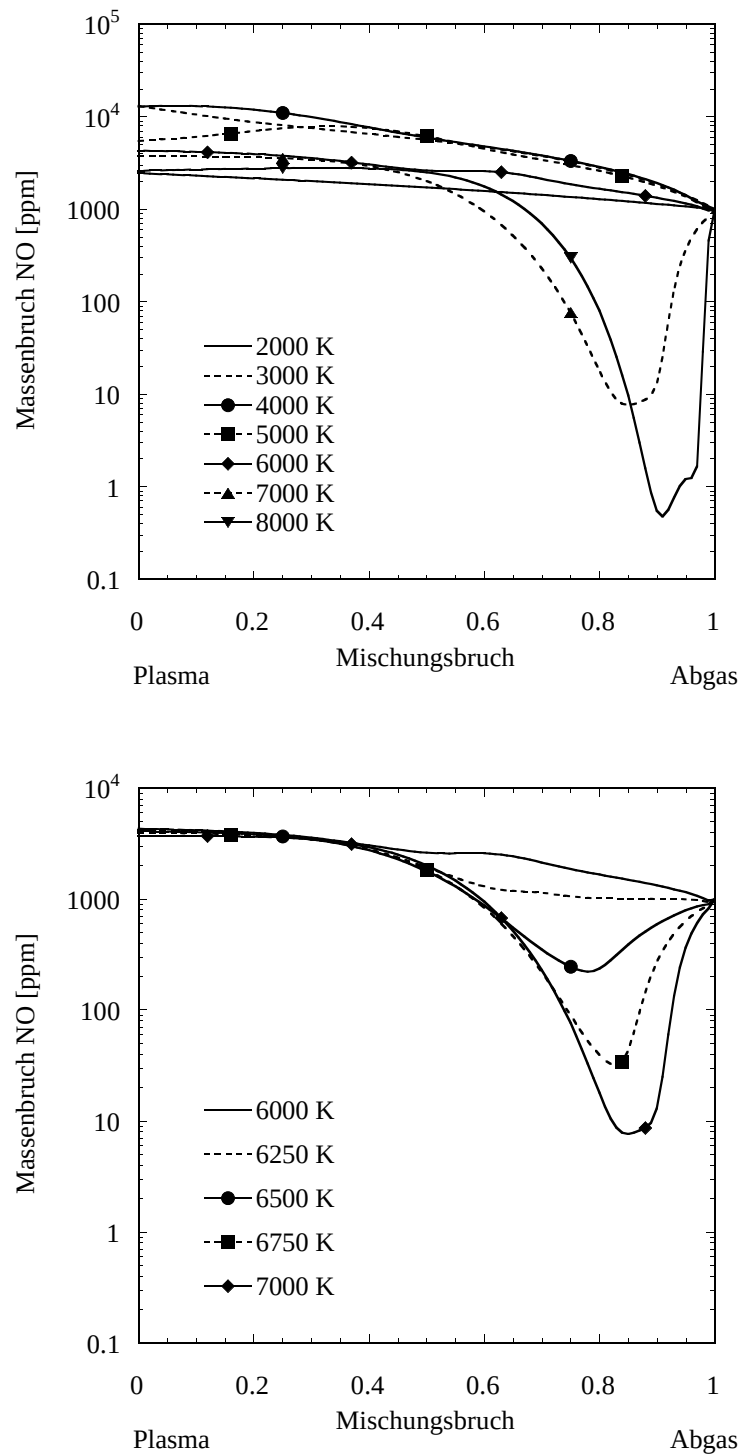


Abbildung 6.15: Massenbruch NO im Abgasflamelet für ein Plasma mit 90 % N_2 und 10 % O_2 von 2000 - 8000 K (oben) und zwischen 6000 - 7000 K aufgelöst (unten)

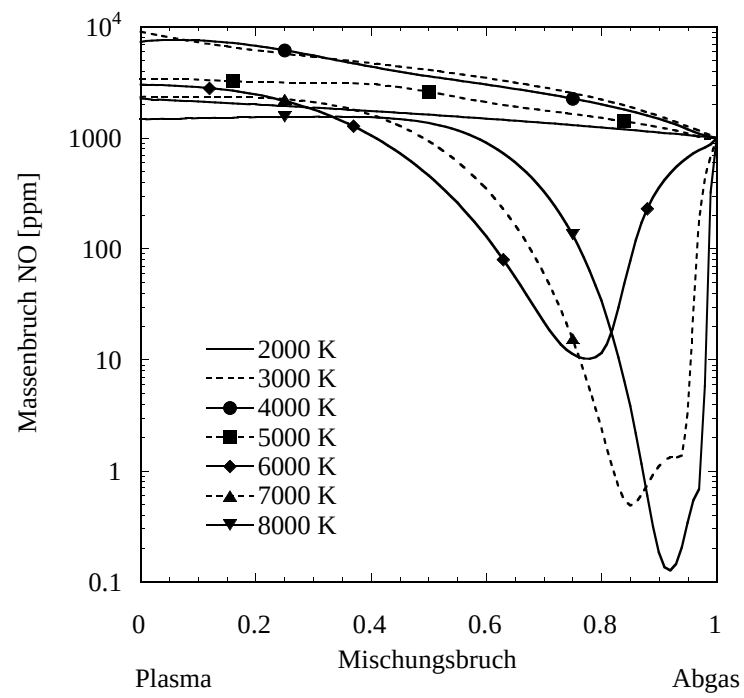


Abbildung 6.16: *Massenbruch NO im Abgasflamelet für ein Plasma mit 95 % N₂ und 5 % O₂ von 2000 - 8000 K*

6.4 χ -Abhängigkeit

Abbildung 6.17 oben zeigt in logarithmischer Darstellung den Verlauf des Massenbruchs NO für eine Plasmatemperatur $T = 8000$ K für ein Plasma mit einer stofflichen Zusammensetzung von Luft und verschiedenen Werten für $\chi_{\max}$. Die untere Abbildung zeigt die entsprechenden Kurven für ein Plasma mit einer stofflichen Zusammensetzung von 90 % N_2 und 10 % O_2 und Abbildung 6.18 für 95 % N_2 und 5 % O_2 . In diesen Abbildungen soll die Abhängigkeit des NO-Reduktionspotentials von der skalaren Dissipationsrate dokumentiert werden. Während bei Plasmen mit Luftzusammensetzung bzw. 90 % N_2 und 10 % O_2 nur für $\chi_{\max} = 100 \text{ s}^{-1}$ und $\chi_{\max} = 1000 \text{ s}^{-1}$ Reduktionspotentiale gefunden werden können, existiert bei einem Plasma mit 95 % N_2 und 5 % O_2 schon bei $\chi_{\max} = 10 \text{ s}^{-1}$ eine praktisch vollkommene Reduktion von NO. Im allgemeinen kann man sehen, daß das Reduktionspotential zunimmt je größer der Wert für $\chi_{\max}$ ist. Eine starke Durchmischung von Abgas und Plasma scheint auf die NO-Reduktion fördernd zu wirken. Ein kleines Reduktionspotential sieht man in allen Abbildungen auch für eine skalare Dissipationsrate von $\chi_{\max} = 1 \text{ s}^{-1}$. Dies rührt jedoch daher, daß für $\chi_{\max} = 0$ in jedem Gitterpunkt des Mischungsbruchraumes homogene Reaktionen gelöst werden. Bei der Berechnung stationärer Flamelet-Profile stellen sich in jedem Gitterpunkt die Massenbrüche des thermischen Gleichgewichts ein, die für NO bei Temperaturen von 1500 K sehr klein sind.

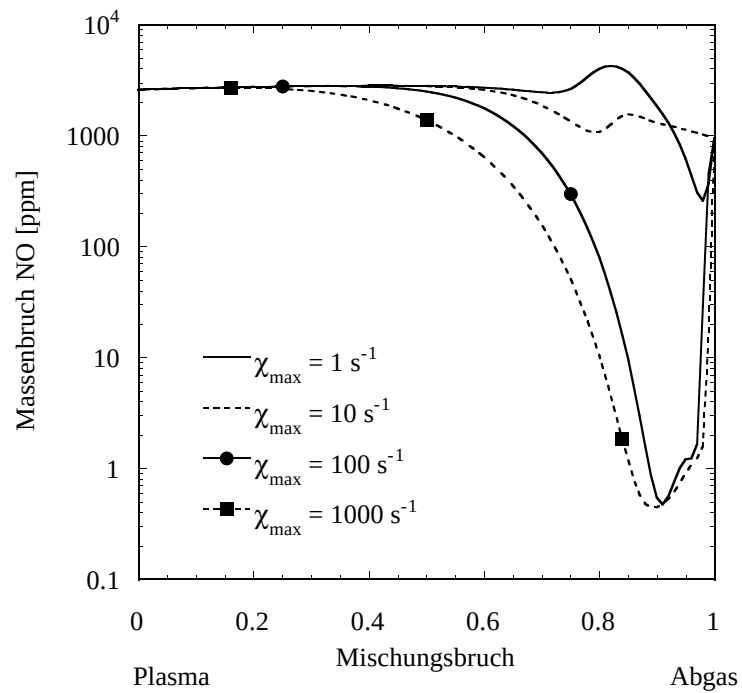
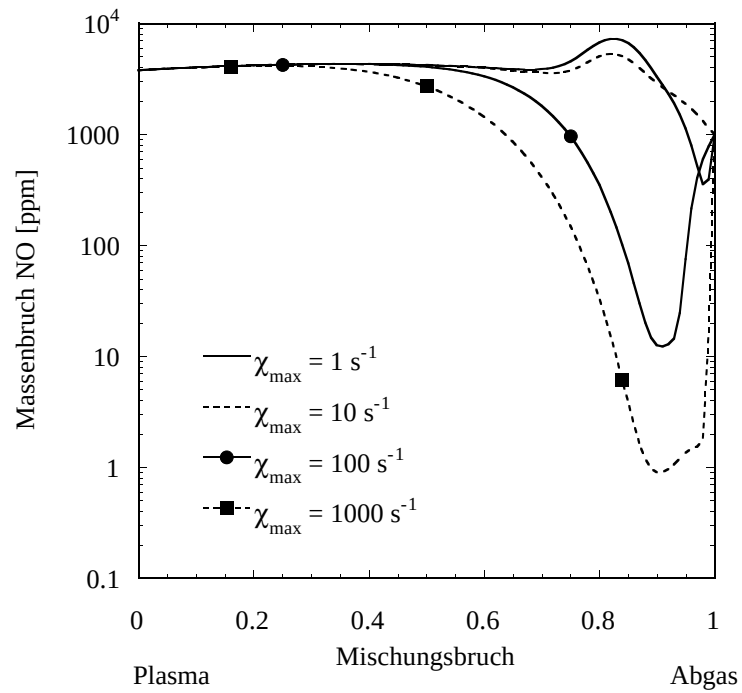


Abbildung 6.17: Massenbruch NO im Abgasflamelet für ein Plasma mit Luftzusammensetzung (oben) und 90 % N₂ und 10 % O₂ (unten) bei 8000 K und verschiedenen Werten für $\chi_{\max}$

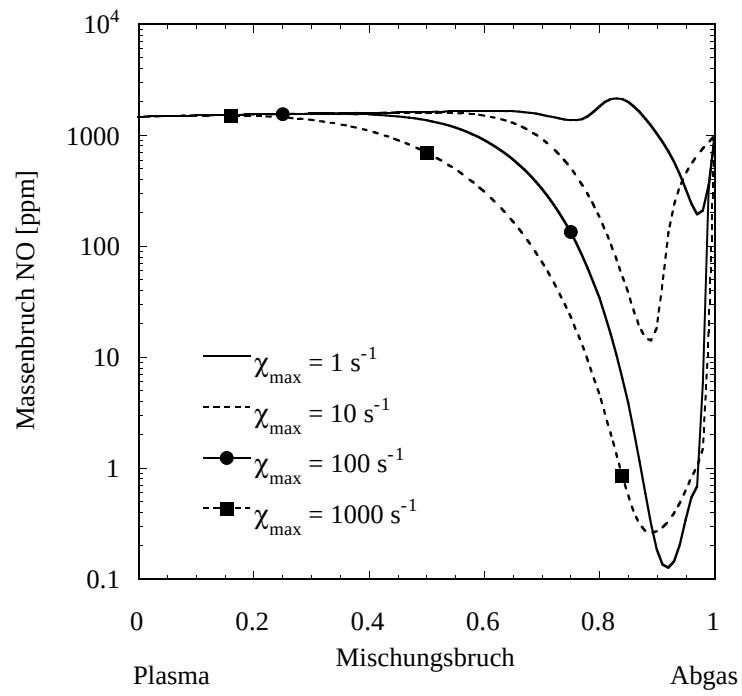


Abbildung 6.18: Massenbruch NO im Abgasflamelet für ein Plasma mit 95 % N_2 und 5 % O_2 bei 8000 K und verschiedenen Werten für $\chi_{\max}$

6.5 Nicht-Thermische Plasmen

Durch das Pulsen der Mikrowellen ist der Übergang von Energie auf die inneren Freiheitsgrade des Plasmas nicht mehr kontinuierlich. Das Plasma, das in der Anregungszone entsteht, wird nicht-thermisch. Die Besetzungsdichten der angeregten Komponenten sind nicht mehr proportional zum Boltzmann-Faktor (siehe Gleichung 2.1). Durch Veränderung der Massenströme, der eingekoppelten Leistung bzw. der Pulsfrequenz können nicht-thermische Plasmen erzeugt werden, in denen nicht mehr eine einzige Temperatur die Besetzung der angeregten Zustände bestimmt. Die Massenbrüche der chemischen Komponenten haben nicht-thermische Beträge, die von denen des thermischen Gleichgewichts abweichen. Neueste experimentelle Untersuchungen über das Reduktionsverhalten nicht-thermischer Plasmen stammen von Uhlenbusch [28]. Dort wird von NO_x -Reduktionen von 50 - 60 % auch bei Anwesenheit von einigen Prozent O_2 berichtet.

In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, die Auswirkungen über-thermischer Besetzungen des elektrisch angeregten Stickstoffmoleküls $\text{N}_2(\text{A})$ in der Anregungszone auf das Reduktionsvermögen des Plasmas zu untersuchen. Da die Besetzungsdichten nicht mehr dem Boltzmann-Exponenten folgen, ist zur Bestimmung der Randbedingungen auf der Plasmaseite für die Rechnung im Mischungsbruchraum der folgende Weg beschritten worden. Mit dem Reaktionsmechanismus des Anhangs A gelingt die Berechnung der Massenbrüche im thermischen Gleichgewicht für Temperaturen von etwa $T \approx 2000$ K. Für den Anteil des elektrisch angeregten Stickstoffmoleküls $\text{N}_2(\text{A})$ in der Anregungszone wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Dabei wurde mit über-thermischen $\text{N}_2(\text{A})$ -Anteilen von 20 %, 10 %, 5 % und 2 % am gesamten molekularen Stickstoff gerechnet. Die Expansion aus der Anregungszone zum Düsenaustritt, in der die Anregungen zu relaxieren beginnen, wurde mit homogenen Reaktionen nachgebildet, so daß am Reaktoreintritt kein thermisches Gleichgewicht, sondern ein quasi-stationärer Zustand vorliegt. Die Abbildung 6.19 oben zeigt den Massenbruch des N-Radikals, der am Reaktoreingang vorliegt. Man sieht, daß bei erhöhten Anteilen von $\text{N}_2(\text{A})$ in der Anregungszone ein gegenüber dem thermischen Wert um mehrere Größenordnungen erhöhtes Niveau an N-Radikalen vorliegt, was dazu führt, daß auch bei Temperaturen von $T \approx 2000$ K ein NO-Reduktionspotential im Mischungsbruchraum gefunden werden kann. Das zeigt Abbildung 6.19 unten. Die Rechnungen sind für einen Wert von $\chi_{\text{max}} = 100 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt worden.

Das größte Reduktionspotential wird für einen Anteil von 20 % $\text{N}_2(\text{A})$ erzielt. Eine Reduktion von NO bis auf unter 200 ppm ist möglich. Die Bildung von NO_2 war unter den oben beschriebenen Bedingungen bedeutungslos.

Abbildung 6.20 zeigt die Geometrie der Reaktorkammer, für die eine CFD-Rechnung unter Benutzung von stationären Flamelet-Bibliotheken gemacht wurde. Die Rechnung soll als Beispiel dazu dienen, daß durch eine Anpaßung der Strömungsgeschwindigkeiten und der Art und Weise wie Plasmastrom und Abgasstrom zusammengeführt werden, ein Reduktionspotential, das im Mischungsbruchraum gefunden wird, in der Reaktorkammer in eine effektive NO-Reduktion umgesetzt werden kann. In dieser Geometrie wird einen effektive Durchmischung von Plasma und Abgas dadurch erzielt, daß beide Ströme senkrecht zueinander stehen.

Für die CFD-Berechnung mit FLUENT wurden vorab stationäre Flamelet-Bibliotheken berechnet, die für Beträge von $\chi_{\max} = 1, 10, 100, 200 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt wurden. Auf der Plasmaseite lag ein quasi-stationärer Zustand vor, der durch Relaxation eines nicht-thermischen Plasmas mit 10 % $\text{N}_2(\text{A})$ entstanden ist. Die Temperatur am Reaktoreingang beträgt 1850 K. Der Anteil von NO im Plasma beträgt 270 ppm, im Abgas 1000 ppm. Die Einströmgeschwindigkeit auf der Plasmaseite beträgt $v = 100 \text{ ms}^{-1}$, auf der Abgasseite $v = 1.66 \text{ ms}^{-1}$. Bei dieser Wahl der Geschwindigkeiten wird unter Berücksichtigung der geometrischen Maße der Zuflüsse ein Verhältnis zwischen Plasma- und Abgasstrom erzielt, für das im Abgasflamelet das größte Reduktionspotential berechnet wurde (siehe Abbildung 6.19). Es handelt sich dabei um den Bereich $Z \approx 0.6$ des Mischungsbruchraumes. Der Turbulenzgrad der Anströmung betrug 10 %. Abbildung 6.21 zeigt den Massenbruch NO in der Reaktorkammer.

Dieser Versuch, NO-Reduktionspotentiale für nicht-thermische, kalte Plasmen nachzuweisen, kann nur der Anfang von weiteren Untersuchungen sein, wie sich die über-thermischen Besetzungen verschiedener elektrischer Anregungszustände auf das Reduktionsverhalten des Plasmas in der Reaktorkammer auswirken.

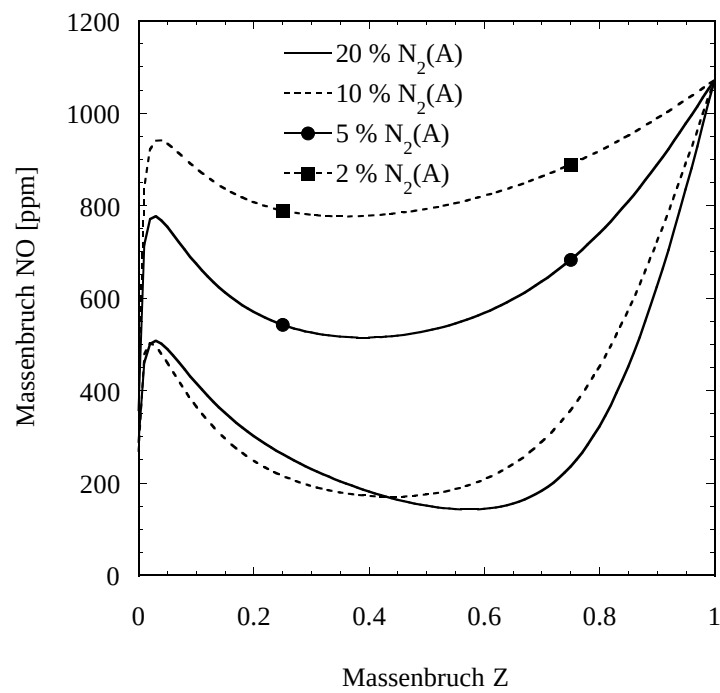
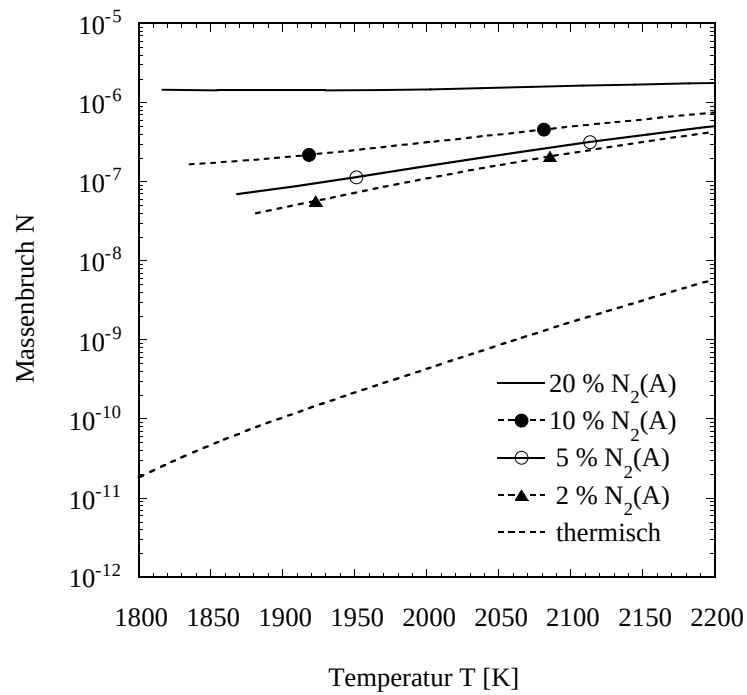
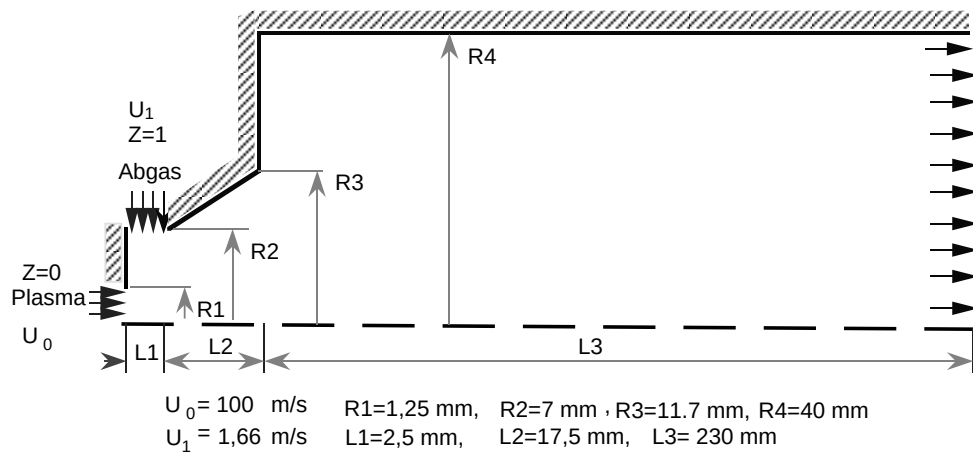


Abbildung 6.19: Massenbruch N am Reaktoreingang über der Temperatur aufgetragen (oben) und Massenbruch NO im Abgasflamelet (unten) in Abhängigkeit von dem Anteil $N_2(A)$ in der Anregungszone

Abbildung 6.20: Geometrie der Reaktorkammer. $Z_{\text{Mischung}} \approx 0.6$

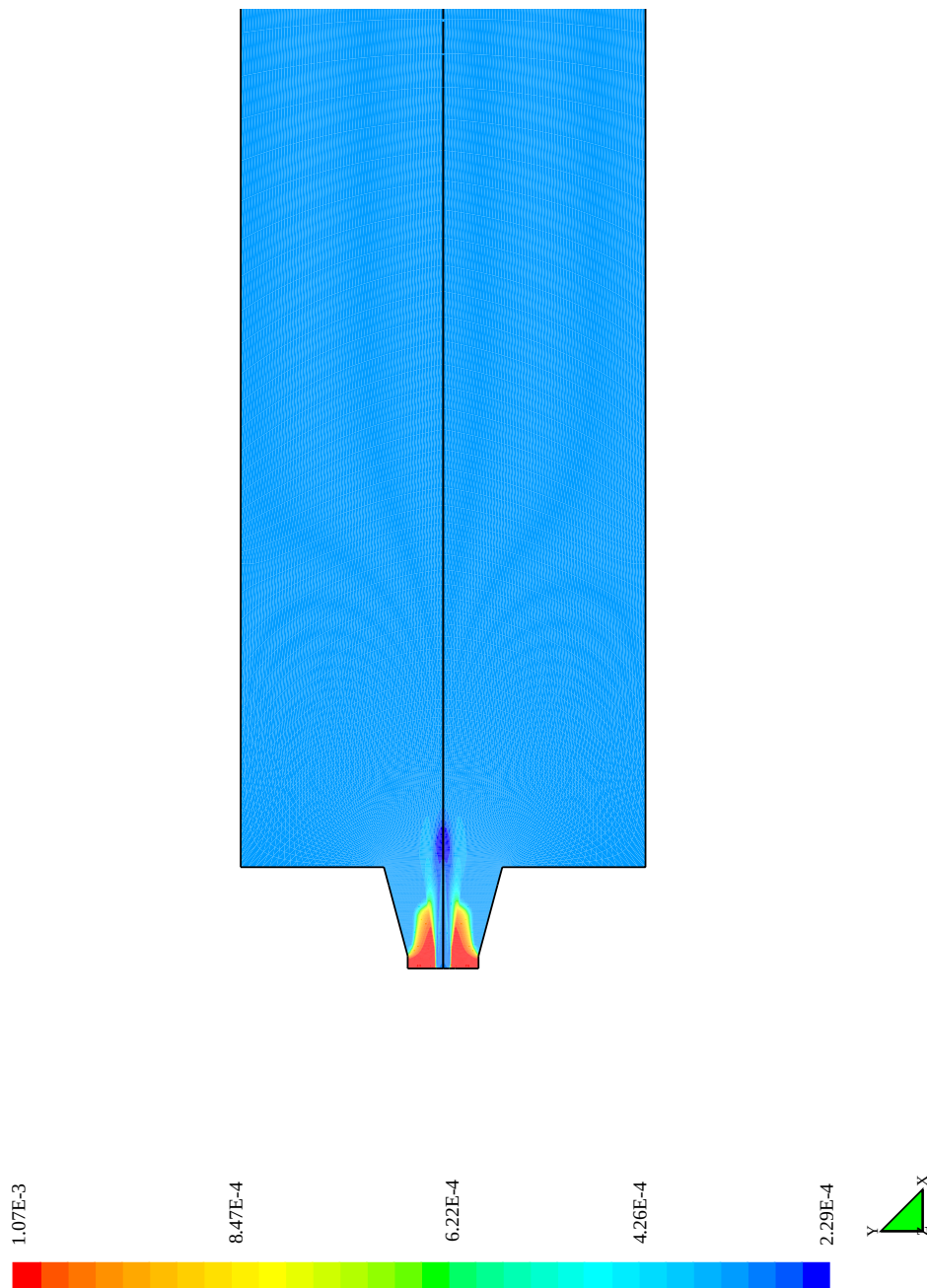


Abbildung 6.21: Massenbruch NO in der Reaktorkammer bei einem $\text{N}_2(\text{A})$ -Anteil von 10 % im nicht-relaxierten Plasma

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die für das Jahr 2005 vorgesehene Abgasvorschrift EURO IV bedeutet für alle derzeitigen automobilen Verbrennungsmotoren eine wesentliche Verschärfung hinsichtlich der erlaubten Schadstoffemissionen. Daher werden Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen unternommen, um sich der Einhaltung der neuen Abgasvorschrift sukzessiv zu nähern. Dazu stehen verschiedene technische Lösungsansätze zur Verfügung. Im Rahmen nachmotorischer Prozesse ist der Versuch, mit mikrowellenerzeugten $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Plasmen NO_x -Emissionen direkteinspritzender Otto- und Dieselmotoren zu reduzieren, von besonderem Interesse.

Das Verständnis der elementarkinetischen Prozesse, die zu einem NO_x -Abbau führen können, und ihrer Abhängigkeit von den Betriebsparametern des Plasma-Jet-Reaktors sind die Grundlage dieser Technologie, die sich unter realen Betriebsbedingungen bewähren muß. Die vorliegende Arbeit macht den Versuch, fundamentale Wirkketten der NO_x -Kinetik in kalten, nicht-thermischen und heißen, thermischen Plasmen offenzulegen. Dazu wurde eine Studie bezüglich der wichtigsten physikalischen Parameter des Plasma-Jet-Reaktors durchgeführt, um theoretisch erzielbare NO_x -Reduktionspotentiale zu berechnen.

Analysiert man die Funktionsweise eines Plasma-Jet-Reaktors, lassen sich physikalische und technische Parameter identifizieren, die bestimmen, ob in der reaktiven Mischung von Plasma und Abgas in der Reaktorkammer NO reduziert oder gebildet wird. So hat die stoffliche Zusammensetzung des Plasmas wesentlichen Einfluß auf das Reduktionsverhalten des Freistrahls.

Da im Hinblick auf die Verwendung mikrowellenerzeugter Plasmen im Rahmen nachmotorischer Prozesse auf die Mitführung weiterer Betriebsstoffe im Automobil verzichtet werden soll, sind in dieser Arbeit Untersuchungen für Plasmen durchgeführt worden, die die stoffliche Zusammensetzung von Luft besitzen. Darüber hinausgehend wurden auch Plasmen mit einer stofflichen Zusammensetzung von 90 % N_2 und 10 % O_2 bzw. 95 % N_2 und 5 % O_2 berechnet. Da die Besetzungsdichten der vibrational und elektrisch angeregten Zustände stark von der Temperatur abhängen, sind thermische Plasmen in einem Bereich von 2000 K bis 8000 K untersucht worden. Schon in früheren Arbeiten wurde dabei festgestellt, daß diejenigen Plasmen die größten Reduktionspotentiale aufweisen, die eine extrem kurze Zeit relaxieren, das heißt einen möglichst kurzen Weg von der Anregungszone über die Düse in die Reaktorkammer zurücklegen. Daher ist bei der Berechnung des Reduktionspotentials thermischer Plasmen davon ausgegangen worden, daß am Reaktoreintritt der nicht-relaxierte Gleichgewichtszustand der Anregungszone vorliegt. In diesem Sinne zeigen diese Studien maximal mögliche Reduktionspotentiale. Die Abhängigkeit des Reduktionsverhaltens von der Intensität der Durchmischung ist anhand des Modellparameters $\chi_{\max}$, der maximalen skalaren Dissipationsrate, die im Rahmen der Modellierung der turbulenten, reaktiven Mischung den Einfluß des Strömungsfeldes auf die Struktur des Plasmafreistrahls erfaßt, untersucht worden. Das Reduktionspotential nicht-thermischer Plasmen wurde durch Berechnung quasi-stationärer Zustände am Eintritt in die Reaktorkammer ermittelt. Dazu ist die Relaxation, die das Plasma bei der Expansion aus der Anregungszone durch die Düse erfährt, mit homogenen Reaktionen modelliert worden. Für den Anteil des elektrisch angeregten Stickstoffmoleküls $N_2(A)$ am gesamten, molekularen Stickstoff in der Anregungszone, wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Generell wurde sowohl bei den Berechnungen für thermische Plasmen als auch für nicht-thermische Plasmen auf die Auflösung der Temperaturprofile am Reaktoreingang verzichtet und von einem homogenen Plasmazustand am Reaktoreintritt ausgegangen. Bei der CFD-Rechnung mit FLUENT unter Benutzung von Flamelet-Bibliotheken wurde durch die Wahl einer geeigneten Geometrie der Reaktorkammer und des Verhältnisses der Massenflüsse von Abgas und Plasma darauf geachtet, daß der Reaktor in dem Bereich des Mischungsbruchraums operiert, für den das maximale Reduktionspotential berechnet wurde.

Nach der Identifikation der Parameter, die das Reduktionsverhalten des Plas-

mafreistrahls bestimmen, war die Wahl geeigneter Modelle für die plasma-chemischen und turbulenten Prozesse ein wesentlicher Punkt. Die prinzipielle Analogie des Plasma-Freistrahls mit einer diffusiven Freistrahlf Flamme legte es nahe, die Theorie laminarer Diffusionsflamelets für die nicht-vorgemischte, turbulente Verbrennung als Modell für die turbulente, reaktive Mischung zu wählen. Dies wurde durch die experimentellen Befunde von Hörschele bestätigt. Zur Modellierung der turbulenten Strömung wurde der kommerzielle Löser für strömungsdynamische Probleme FLUENT mit einem Standard- $\tilde{k}$ - $\tilde{\epsilon}$ -Modell benutzt. Der Mechanismus elementarer, chemischer Reaktionen basiert im wesentlichen auf Arbeiten von Riedel, Maas und Warnatz, die die Schwingungskinetik, Dissoziation und Reaktionen vom Zeldovich-Typ vibrationaler Anregungen beschreiben, und Gordiets et al. , die eine Zusammenstellung der Reaktionen elektrisch angeregter Komponenten geliefert haben.

Die Parameterstudien dieser Arbeiten zeigen, daß reale Freistrahlen thermischer Plasmen mit einer stofflichen Zusammensetzung von Luft nicht in der Lage sind, eine NO-Netto-Reduktion zu erzielen. Zwar werden für homogene Plasmen bei Temperaturen oberhalb von 7500 K Reduktionspotentiale gefunden, doch bei niedrigeren Temperaturen besteht man über den gesamten Mischungsbruchraum eine erhebliche NO-Produktion. Da ein realer Plasma-Freistrahls aus einem heißen Kern und einer ihn umgebenden, kühleren Zone besteht, ist daher eine Netto-NO-Produktion kaum zu erzielen. Thermische Plasmen aus 90 % N_2 und 10 % O_2 bzw. 95 % N_2 und 5 % O_2 zeigen schon ab 7000 K bzw. 6000 K NO-Reduktion, was sich durch die geringeren O_2 -Anteile erklären läßt. Denn die an dem NO-Abbau beteiligten Radikale gehen durch Reaktionen mit reaktiven O-Komponenten für die Reaktionen mit NO verloren. Zur Ausbildung der Reduktionspotentiale bei hohen Temperaturen kommt es dadurch, daß N-Radikale bzw. elektrisch angeregte Stickstoffkomponenten von der Plasmaseite infolge der diffusiven Mischung von Abgas und Plasma auf die Abgasseite gelangen, wo Temperaturen vorliegen, die einen effektiven NO-Abbau stark begünstigen. Daher bildet sich das Reduktionspotential bei Plasmen, die geringere O_2 -Anteile als Luft besitzen, schon bei niedrigeren Temperaturen aus und eine Vergrößerung von $\chi_{\max}$ wirkt positiv auf das Reduktionsverhalten. Ein höherer O_2 -Anteil auf der Plasmaseite, aber insbesondere auf der Abgasseite, begünstigt Verbrauchsreaktionen von N-Radikalen und elektrisch angeregten Stickstoffkomponenten, die dann zur NO-Reduktion fehlen. Dies ist ein wichtiger Faktor, der bei der Interpretation der Ergebnisse, die für synthetische Abgase ohne Sauerstoffanteile auf

der Abgasseite erzielt wurden, im Hinblick auf Abgase, die einige Prozent Sauerstoffanteile im Abgas besitzen, eine wesentliche Rolle spielt. Denn die Zuführung von Restsauerstoff von der Abgasseite verkleinert die theoretischen Reduktionspotentiale, die für das Modellabgas mit 1000 ppm NO und Rest N_2 in dieser Arbeit gefunden wurden.

Die Untersuchungen an nicht-thermischen Plasmen werden durch das Problem erschwert, daß die Besetzungsdichten vibrational und elektrisch angeregter Komponenten in der Anregungszone nicht vorliegen. Die Ergebnisse der Parameterstudie für den Anteil des elektrisch angeregten Stickstoffmoleküls $N_2(A)$ stellen einen Versuch dar, die Auswirkungen über-thermischer Besetzungen dieses elektrischen Zustands auf das NO-Reduktionsverhalten zu untersuchen. Sowohl im Mischungsbruchraum als auch in der Reaktorkammer wurde dabei NO-Reduktionspotentiale von etwa 80 % nachgewiesen. Diese Ergebnisse decken sich gut mit den neuesten Ergebnissen von Uhlenbusch, der in gepulsten, nicht-thermischen Plasmen auch in Gegenwart von bis zu 10 % O_2 NO-Reduktionsgrade bis zu 60 % gefunden hat. Es sind jedoch weitere numerische und experimentelle Studien notwendig, die Klarheit über die Möglichkeit bringen sollen, wie wirtschaftlich die NO-Reduktion dieselmotorischer Abgase mittels mikrowelleninduzierten, nicht-thermischen Plasmen ist.

Anhang A

Reaktionsmechanismus

Nr.	Reaktion	A	n	E	Ref.
TAFEL A					
A1f	$\text{O}_2 + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	2.001E+13	0.00	494	[23]
A2f	$\text{O}_2(\text{v}=1) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	4.001E+13	0.00	475	[23]
A3f	$\text{O}_2(\text{v}=2) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	6.002E+13	0.00	457	[23]
A4f	$\text{O}_2(\text{v}=3) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	8.002E+13	0.00	439	[23]
A5f	$\text{O}_2(\text{v}=4) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	1.000E+14	0.00	421	[23]
A6f	$\text{O}_2(\text{v}=5) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	1.200E+14	0.00	404	[23]
A7f	$\text{O}_2(\text{v}=6) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	1.400E+14	0.00	387	[23]
A8f	$\text{O}_2(\text{v}=7) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	1.600E+14	0.00	370	[23]
A9f	$\text{O}_2(\text{v}=8) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	1.800E+14	0.00	353	[23]
A10f	$\text{O}_2(\text{v}=9) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	2.001E+14	0.00	337	[23]
A11f	$\text{O}_2(\text{v}=10) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	2.201E+14	0.00	321	[23]
A12f	$\text{O}_2(\text{v}=11) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	2.401E+14	0.00	305	[23]
A13f	$\text{O}_2(\text{v}=12) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	2.601E+14	0.00	290	[23]
A14f	$\text{O}_2(\text{v}=13) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	2.801E+14	0.00	274	[23]
A15f	$\text{O}_2(\text{v}=14) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	3.001E+14	0.00	260	[23]
A16f	$\text{O}_2(\text{v}=15) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	3.201E+14	0.00	245	[23]
A17f	$\text{O}_2(\text{v}=16) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	3.401E+14	0.00	231	[23]
A18f	$\text{O}_2(\text{v}=17) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	3.601E+14	0.00	217	[23]
A19f	$\text{O}_2(\text{v}=18) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	3.801E+14	0.00	203	[23]
A20f	$\text{O}_2(\text{v}=19) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	4.001E+14	0.00	190	[23]

Nr.	Reaktion	A	n	E	Ref.
A21f	$\text{O}_2(\text{v}=20) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	4.201E+14	0.00	177	[23]
A22f	$\text{O}_2(\text{v}=21) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	4.401E+14	0.00	164	[23]
A23f	$\text{O}_2(\text{v}=22) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	4.601E+14	0.00	151	[23]
A24f	$\text{O}_2(\text{v}=23) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	4.801E+14	0.00	139	[23]
A25f	$\text{O}_2(\text{v}=24) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	5.001E+14	0.00	127	[23]
A26f	$\text{O}_2(\text{v}=25) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	5.201E+14	0.00	115	[23]
A27f	$\text{O}_2(\text{v}=26) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	5.401E+14	0.00	104	[23]
A28f	$\text{O}_2(\text{v}=27) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	5.601E+14	0.00	92.7	[23]
A29f	$\text{O}_2(\text{v}=28) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	5.801E+14	0.00	81.9	[23]
A30f	$\text{O}_2(\text{v}=29) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	6.002E+14	0.00	71.4	[23]
A31f	$\text{O}_2(\text{v}=30) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	6.202E+14	0.00	61.1	[23]
A32f	$\text{O}_2(\text{v}=31) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	6.402E+14	0.00	51.2	[23]
A33f	$\text{O}_2(\text{v}=32) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	6.602E+14	0.00	41.5	[23]
A34f	$\text{O}_2(\text{v}=33) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	6.802E+14	0.00	32.2	[23]
A35f	$\text{O}_2(\text{v}=34) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	7.002E+14	0.00	23.1	[23]
A36f	$\text{O}_2(\text{v}=35) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	7.202E+14	0.00	14.3	[23]
A37f	$\text{O}_2(\text{v}=36) + \text{M}_1 \rightarrow 2\text{O} + \text{M}_1$	7.402E+14	0.00	5.8	[23]
TAFEL B					
B1f	$\text{N}_2 + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.143E+15	-0.60	941	[23]
B2f	$\text{N}_2(\text{v}=1) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.286E+15	-0.60	913	[23]
B3f	$\text{N}_2(\text{v}=2) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.429E+15	-0.60	886	[23]
B4f	$\text{N}_2(\text{v}=3) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.572E+15	-0.60	858	[23]
B5f	$\text{N}_2(\text{v}=4) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	5.715E+15	-0.60	832	[23]
B6f	$\text{N}_2(\text{v}=5) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	6.858E+15	-0.60	805	[23]
B7f	$\text{N}_2(\text{v}=6) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	8.001E+15	-0.60	779	[23]
B8f	$\text{N}_2(\text{v}=7) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	9.144E+15	-0.60	753	[23]
B9f	$\text{N}_2(\text{v}=8) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.029E+16	-0.60	728	[23]
B10f	$\text{N}_2(\text{v}=9) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.143E+16	-0.60	702	[23]
B11f	$\text{N}_2(\text{v}=10) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.257E+16	-0.60	678	[23]
B12f	$\text{N}_2(\text{v}=11) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.372E+16	-0.60	653	[23]
B13f	$\text{N}_2(\text{v}=12) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.486E+16	-0.60	629	[23]
B14f	$\text{N}_2(\text{v}=13) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.600E+16	-0.60	605	[23]
B15f	$\text{N}_2(\text{v}=14) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.714E+16	-0.60	582	[23]
B16f	$\text{N}_2(\text{v}=15) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.829E+16	-0.60	558	[23]

Nr.	Reaktion	A	n	E	Ref.
B17f	$\text{N}_2(\text{v}=16) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	1.943E+16	-0.60	536	[23]
B18f	$\text{N}_2(\text{v}=17) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.057E+16	-0.60	513	[23]
B19f	$\text{N}_2(\text{v}=18) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.172E+16	-0.60	491	[23]
B20f	$\text{N}_2(\text{v}=19) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.286E+16	-0.60	469	[23]
B21f	$\text{N}_2(\text{v}=20) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.400E+16	-0.60	448	[23]
B22f	$\text{N}_2(\text{v}=21) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.514E+16	-0.60	426	[23]
B23f	$\text{N}_2(\text{v}=22) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.629E+16	-0.60	406	[23]
B24f	$\text{N}_2(\text{v}=23) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.743E+16	-0.60	385	[23]
B25f	$\text{N}_2(\text{v}=24) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.857E+16	-0.60	365	[23]
B26f	$\text{N}_2(\text{v}=25) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	2.972E+16	-0.60	345	[23]
B27f	$\text{N}_2(\text{v}=26) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.086E+16	-0.60	326	[23]
B28f	$\text{N}_2(\text{v}=27) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.200E+16	-0.60	307	[23]
B29f	$\text{N}_2(\text{v}=28) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.315E+16	-0.60	288	[23]
B30f	$\text{N}_2(\text{v}=29) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.429E+16	-0.60	269	[23]
B31f	$\text{N}_2(\text{v}=30) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.543E+16	-0.60	251	[23]
B32f	$\text{N}_2(\text{v}=31) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.657E+16	-0.60	234	[23]
B33f	$\text{N}_2(\text{v}=32) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.772E+16	-0.60	216	[23]
B34f	$\text{N}_2(\text{v}=33) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	3.886E+16	-0.60	199	[23]
B35f	$\text{N}_2(\text{v}=34) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.000E+16	-0.60	182	[23]
B36f	$\text{N}_2(\text{v}=35) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.115E+16	-0.60	166	[23]
B37f	$\text{N}_2(\text{v}=36) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.229E+16	-0.60	150	[23]
B38f	$\text{N}_2(\text{v}=37) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.343E+16	-0.60	134	[23]
B39f	$\text{N}_2(\text{v}=38) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.458E+16	-0.60	118	[23]
B40f	$\text{N}_2(\text{v}=39) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.572E+16	-0.60	104	[23]
B41f	$\text{N}_2(\text{v}=40) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.686E+16	-0.60	88.7	[23]
B42f	$\text{N}_2(\text{v}=41) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.800E+16	-0.60	74.3	[23]
B43f	$\text{N}_2(\text{v}=42) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	4.915E+16	-0.60	60.2	[23]
B44f	$\text{N}_2(\text{v}=43) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	5.029E+16	-0.60	46.5	[23]
B45f	$\text{N}_2(\text{v}=44) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	5.143E+16	-0.60	33.1	[23]
B46f	$\text{N}_2(\text{v}=45) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	5.258E+16	-0.60	20	[23]
B47f	$\text{N}_2(\text{v}=46) + \text{M}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{M}_2$	5.372E+16	-0.60	7.3	[23]
TAFEL C					
C1f	$\text{NO} + \text{M}_3 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{M}_3$	2.900E+15	0.00	621	[23]

Nr.	Reaktion	$\alpha_1, \alpha_3, \alpha_5$	$\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$	Ref.
TAFEL D				
D1f	$\text{O}_2(\text{v}=1) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2 + \text{all}$	6.719E+17 -2.139E+02 8.989E+12	0.000E+00 -1.737E+01 1.862E+01	[23]
D2f	$\text{O}_2(\text{v}=2) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=1) + \text{all}$	1.354E+18 -2.139E+02 8.989E+12	9.599E+00 -1.737E+01 1.833E+01	[23]
D3f	$\text{O}_2(\text{v}=3) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=2) + \text{all}$	2.047E+18 -2.139E+02 8.989E+12	1.920E+01 -1.737E+01 1.804E+01	[23]
D4f	$\text{O}_2(\text{v}=4) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=3) + \text{all}$	2.751E+18 -2.139E+02 8.989E+12	2.880E+01 -1.737E+01 1.775E+01	[23]
D5f	$\text{O}_2(\text{v}=5) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=4) + \text{all}$	3.466E+18 -2.139E+02 8.989E+12	3.839E+01 -1.737E+01 1.746E+01	[23]
D6f	$\text{O}_2(\text{v}=6) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=5) + \text{all}$	4.193E+18 -2.139E+02 8.989E+12	4.799E+01 -1.737E+01 1.717E+01	[23]
D7f	$\text{O}_2(\text{v}=7) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=6) + \text{all}$	4.931E+18 -2.139E+02 8.989E+12	5.759E+01 -1.737E+01 1.688E+01	[23]
D8f	$\text{O}_2(\text{v}=8) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=7) + \text{all}$	5.681E+18 -2.139E+02 8.989E+12	6.719E+01 -1.737E+01 1.659E+01	[23]
D9f	$\text{O}_2(\text{v}=9) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=8) + \text{all}$	6.444E+18 -2.139E+02 8.989E+12	7.679E+01 -1.737E+01 1.631E+01	[23]
D10f	$\text{O}_2(\text{v}=10) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=9) + \text{all}$	7.219E+18 -2.139E+02 8.989E+12	8.639E+01 -1.737E+01 1.602E+01	[23]
D11f	$\text{O}_2(\text{v}=11) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=10) + \text{all}$	8.007E+18 -2.139E+02 8.989E+12	9.599E+01 -1.737E+01 1.573E+01	[23]

Nr.	Reaktion	$\alpha_1, \alpha_3, \alpha_5$	$\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$	Ref.
D12f	$\text{O}_2(\text{v}=12) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=11) + \text{all}$	8.808E+18 -2.139E+02 8.989E+12	1.056E+02 -1.737E+01 1.544E+01	[23]
D13f	$\text{O}_2(\text{v}=13) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=12) + \text{all}$	9.623E+18 -2.139E+02 8.989E+12	1.152E+02 -1.737E+01 1.515E+01	[23]
D14f	$\text{O}_2(\text{v}=14) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=13) + \text{all}$	1.045E+19 -2.139E+02 8.989E+12	1.248E+02 -1.737E+01 1.486E+01	[23]
D15f	$\text{O}_2(\text{v}=15) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=14) + \text{all}$	1.130E+19 -2.139E+02 8.989E+12	1.344E+02 -1.737E+01 1.457E+01	[23]
D16f	$\text{O}_2(\text{v}=16) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=15) + \text{all}$	1.215E+19 -2.139E+02 8.989E+12	1.440E+02 -1.737E+01 1.428E+01	[23]
D17f	$\text{O}_2(\text{v}=17) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=16) + \text{all}$	1.303E+19 -2.139E+02 8.989E+12	1.536E+02 -1.737E+01 1.400E+01	[23]
D18f	$\text{O}_2(\text{v}=18) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=17) + \text{all}$	1.391E+19 -2.139E+02 8.989E+12	1.632E+02 -1.737E+01 1.371E+01	[23]
D19f	$\text{O}_2(\text{v}=19) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=18) + \text{all}$	1.482E+19 -2.139E+02 8.989E+12	1.728E+02 -1.737E+01 1.342E+01	[23]
D20f	$\text{O}_2(\text{v}=20) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=19) + \text{all}$	1.574E+19 -2.139E+02 8.989E+12	1.824E+02 -1.737E+01 1.313E+01	[23]
D21f	$\text{O}_2(\text{v}=21) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=20) + \text{all}$	1.668E+19 -2.139E+02 8.989E+12	1.920E+02 -1.737E+01 1.284E+01	[23]
D22f	$\text{O}_2(\text{v}=22) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=21) + \text{all}$	1.763E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.016E+02 -1.737E+01 1.255E+01	[23]

Nr.	Reaktion	$\alpha_1, \alpha_3, \alpha_5$	$\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$	Ref.
D23f	$\text{O}_2(\text{v}=23) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=22) + \text{all}$	1.860E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.112E+02 -1.737E+01 1.226E+01	[23]
D24f	$\text{O}_2(\text{v}=24) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=23) + \text{all}$	1.959E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.208E+02 -1.737E+01 1.197E+01	[23]
D25f	$\text{O}_2(\text{v}=25) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=24) + \text{all}$	2.060E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.304E+02 -1.737E+01 1.168E+01	[23]
D26f	$\text{O}_2(\text{v}=26) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=25) + \text{all}$	2.163E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.400E+02 -1.737E+01 1.140E+01	[23]
D27f	$\text{O}_2(\text{v}=27) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=26) + \text{all}$	2.268E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.496E+02 -1.737E+01 1.111E+01	[23]
D28f	$\text{O}_2(\text{v}=28) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=27) + \text{all}$	2.375E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.592E+02 -1.737E+01 1.082E+01	[23]
D29f	$\text{O}_2(\text{v}=29) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=28) + \text{all}$	2.484E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.688E+02 -1.737E+01 1.053E+01	[23]
D30f	$\text{O}_2(\text{v}=30) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=29) + \text{all}$	2.595E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.784E+02 -1.737E+01 1.024E+01	[23]
D31f	$\text{O}_2(\text{v}=31) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=30) + \text{all}$	2.708E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.880E+02 -1.737E+01 9.952E+00	[23]
D32f	$\text{O}_2(\text{v}=32) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=31) + \text{all}$	2.824E+19 -2.139E+02 8.989E+12	2.976E+02 -1.737E+01 9.663E+00	[23]
D33f	$\text{O}_2(\text{v}=33) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=32) + \text{all}$	2.942E+19 -2.139E+02 8.989E+12	3.072E+02 -1.737E+01 9.375E+00	[23]
D34f	$\text{O}_2(\text{v}=34) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=33) + \text{all}$	3.062E+19 -2.139E+02 8.989E+12	3.168E+02 -1.737E+01 9.086E+00	[23]

Nr.	Reaktion	$\alpha_1, \alpha_3, \alpha_5$	$\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$	Ref.
D35f	$\text{O}_2(\text{v}=35) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=34) + \text{all}$	3.185E+19 -2.139E+02 8.989E+12	3.2649E+02 -1.737E+01 8.797E+00	[23]
D36f	$\text{O}_2(\text{v}=36) + \text{all} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}=35) + \text{all}$	3.311E+19 -2.139E+02 8.989E+12	3.360E+02 -1.737E+01 8.508E+00	[23]
TAFEL E				
E1f	$\text{N}_2(\text{v}=1) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2 + \text{all}$	1.717E+18 -2.761E+02 9.288E+12	0.000E+00 -2.023E+01 2.787E+01	[23]
E2f	$\text{N}_2(\text{v}=2) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=1) + \text{all}$	3.455E+18 -2.761E+02 9.288E+12	8.116E+00 -2.023E+01 2.753E+01	[23]
E3f	$\text{N}_2(\text{v}=3) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=2) + \text{all}$	5.214E+18 -2.761E+02 9.288E+12	1.623E+01 -2.023E+01 2.719E+01	[23]
E4f	$\text{N}_2(\text{v}=4) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=3) + \text{all}$	6.995E+18 -2.761E+02 9.288E+12	2.435E+01 -2.023E+01 2.686E+01	[23]
E5f	$\text{N}_2(\text{v}=5) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=4) + \text{all}$	8.797E+18 -2.761E+02 9.288E+12	3.246E+01 -2.023E+01 2.652E+01	[23]
E6f	$\text{N}_2(\text{v}=6) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=5) + \text{all}$	1.062E+19 -2.761E+02 9.288E+12	4.058E+01 -2.023E+01 2.618E+01	[23]
E7f	$\text{N}_2(\text{v}=7) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=6) + \text{all}$	1.247E+19 -2.761E+02 9.288E+12	4.870E+00 -2.023E+01 2.585E+01	[23]
E8f	$\text{N}_2(\text{v}=8) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=7) + \text{all}$	1.434E+19 -2.761E+02 9.288E+12	5.681E+01 -2.023E+01 2.551E+01	[23]
E9f	$\text{N}_2(\text{v}=9) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=8) + \text{all}$	1.623E+19 -2.761E+02 9.288E+12	6.493E+01 -2.023E+01 2.518E+01	[23]

Nr.	Reaktion	$\alpha_1, \alpha_3, \alpha_5$	$\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$	Ref.
E10f	$\text{N}_2(\text{v}=10) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=9) + \text{all}$	1.815E+19 -2.761E+02 9.288E+12	7.304E+01 -2.023E+01 2.484E+01	[23]
E11f	$\text{N}_2(\text{v}=11) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=10) + \text{all}$	2.009E+19 -2.761E+02 9.288E+12	8.116E+01 -2.023E+01 2.450E+01	[23]
E12f	$\text{N}_2(\text{v}=12) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=11) + \text{all}$	2.206E+19 -2.761E+02 9.288E+12	8.928E+01 -2.023E+01 2.417E+01	[23]
E13f	$\text{N}_2(\text{v}=13) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=12) + \text{all}$	2.406E+19 -2.761E+02 9.288E+12	9.739E+01 -2.023E+01 2.383E+01	[23]
E14f	$\text{N}_2(\text{v}=14) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=13) + \text{all}$	2.607E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.055E+02 -2.023E+01 2.349E+01	[23]
E15f	$\text{N}_2(\text{v}=15) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=14) + \text{all}$	2.812E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.136E+02 -2.023E+01 2.316E+01	[23]
E16f	$\text{N}_2(\text{v}=16) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=15) + \text{all}$	3.019E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.217E+02 -2.023E+01 2.282E+01	[23]
E17f	$\text{N}_2(\text{v}=17) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=16) + \text{all}$	3.229E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.299E+02 -2.023E+01 2.248E+01	[23]
E18f	$\text{N}_2(\text{v}=18) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=17) + \text{all}$	3.442E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.380E+02 -2.023E+01 2.215E+01	[23]
E19f	$\text{N}_2(\text{v}=19) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=18) + \text{all}$	3.658E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.461E+02 -2.023E+01 2.181E+01	[23]
E20f	$\text{N}_2(\text{v}=20) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=19) + \text{all}$	3.876E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.542E+02 -2.023E+01 2.148E+01	[23]
E21f	$\text{N}_2(\text{v}=21) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=20) + \text{all}$	4.098E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.623E+02 -2.023E+01 2.114E+01	[23]

Nr.	Reaktion	$\alpha_1, \alpha_3, \alpha_5$	$\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$	Ref.
E22f	$\text{N}_2(\text{v}=22) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=21) + \text{all}$	4.322E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.704E+02 -2.023E+01 2.080E+01	[23]
E23f	$\text{N}_2(\text{v}=23) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=22) + \text{all}$	4.550E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.786E+02 -2.023E+01 2.047E+01	[23]
E24f	$\text{N}_2(\text{v}=24) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=23) + \text{all}$	4.781E+18 -2.761E+02 9.288E+12	1.867E+02 -2.023E+01 2.013E+01	[23]
E25f	$\text{N}_2(\text{v}=25) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=24) + \text{all}$	5.015E+19 -2.761E+02 9.288E+12	1.948E+02 -2.023E+01 1.979E+01	[23]
E26f	$\text{N}_2(\text{v}=26) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=25) + \text{all}$	5.252E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.029E+02 -2.023E+01 1.946E+01	[23]
E27f	$\text{N}_2(\text{v}=27) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=26) + \text{all}$	5.493E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.110E+02 -2.023E+01 1.912E+01	[23]
E28f	$\text{N}_2(\text{v}=28) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=27) + \text{all}$	5.738E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.191E+02 -2.023E+01 1.878E+01	[23]
E29f	$\text{N}_2(\text{v}=29) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=28) + \text{all}$	5.985E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.272E+02 -2.023E+01 1.845E+01	[23]
E30f	$\text{N}_2(\text{v}=30) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=29) + \text{all}$	6.237E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.354E+02 -2.023E+01 1.811E+01	[23]
E31f	$\text{N}_2(\text{v}=31) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=30) + \text{all}$	6.492E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.435E+02 -2.023E+01 1.777E+01	[23]
E32f	$\text{N}_2(\text{v}=32) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=31) + \text{all}$	6.750E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.516E+02 -2.023E+01 1.744E+01	[23]
E33f	$\text{N}_2(\text{v}=33) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=32) + \text{all}$	7.013E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.597E+02 -2.023E+01 1.710E+01	[23]

Nr.	Reaktion	$\alpha_1, \alpha_3, \alpha_5$	$\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$	Ref.
E34f	$\text{N}_2(\text{v}=34) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=33) + \text{all}$	7.280E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.678E+02 -2.023E+01 1.677E+01	[23]
E35f	$\text{N}_2(\text{v}=35) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=34) + \text{all}$	7.550E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.759E+02 -2.023E+01 1.643E+01	[23]
E36f	$\text{N}_2(\text{v}=36) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=35) + \text{all}$	7.825E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.841E+02 -2.023E+01 1.609E+01	[23]
E37f	$\text{N}_2(\text{v}=37) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=36) + \text{all}$	8.104E+19 -2.761E+02 9.288E+12	2.922E+02 -2.023E+01 1.576E+01	[23]
E38f	$\text{N}_2(\text{v}=38) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=37) + \text{all}$	8.387E+19 -2.761E+02 9.288E+12	3.003E+02 -2.023E+01 1.542E+01	[23]
E39f	$\text{N}_2(\text{v}=39) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=38) + \text{all}$	8.675E+19 -2.761E+02 9.288E+12	3.084E+02 -2.023E+01 1.508E+01	[23]
E40f	$\text{N}_2(\text{v}=40) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=39) + \text{all}$	8.976E+19 -2.761E+02 9.288E+12	3.165E+02 -2.023E+01 1.475E+01	[23]
E41f	$\text{N}_2(\text{v}=41) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=40) + \text{all}$	9.264E+19 -2.761E+02 9.288E+12	3.246E+02 -2.023E+01 1.441E+01	[23]
E42f	$\text{N}_2(\text{v}=42) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=41) + \text{all}$	9.565E+19 -2.761E+02 9.288E+12	3.328E+02 -2.023E+01 1.407E+01	[23]
E33f	$\text{N}_2(\text{v}=43) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=42) + \text{all}$	9.871E+19 -2.761E+02 9.288E+12	3.409E+02 -2.023E+01 1.374E+01	[23]
E44f	$\text{N}_2(\text{v}=44) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=43) + \text{all}$	1.018E+20 -2.761E+02 9.288E+12	3.490E+02 -2.023E+01 1.340E+01	[23]
E45f	$\text{N}_2(\text{v}=45) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=44) + \text{all}$	1.050E+20 -2.761E+02 9.288E+12	3.571E+02 -2.023E+01 1.307E+01	[23]
E46f	$\text{N}_2(\text{v}=46) + \text{all} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}=45) + \text{all}$	1.082E+20 -2.761E+02 9.288E+12	3.652E+02 -2.023E+01 1.273E+01	[23]

Nr.	Reaktion	A	n	E	Ref.
TAFEL F					
F1f	$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	4.168E+12	0.00	319	[23]
F2f	$\text{N}_2(\text{v}=1) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	8.336E+12	0.00	291	[23]
F3f	$\text{N}_2(\text{v}=2) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.250E+13	0.00	264	[23]
F4f	$\text{N}_2(\text{v}=3) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.667E+13	0.00	236	[23]
F5f	$\text{N}_2(\text{v}=4) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	2.084E+13	0.00	210	[23]
F6f	$\text{N}_2(\text{v}=5) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	2.501E+13	0.00	183	[23]
F7f	$\text{N}_2(\text{v}=6) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	2.918E+13	0.00	157	[23]
F8f	$\text{N}_2(\text{v}=7) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	3.334E+13	0.00	131	[23]
F9f	$\text{N}_2(\text{v}=8) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	3.751E+13	0.00	105	[23]
F10f	$\text{N}_2(\text{v}=9) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	4.168E+13	0.00	80.3	[23]
F11f	$\text{N}_2(\text{v}=10) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	4.585E+13	0.00	55.5	[23]
F12f	$\text{N}_2(\text{v}=11) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	5.002E+13	0.00	31	[23]
F13f	$\text{N}_2(\text{v}=12) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	5.418E+13	0.00	6.8	[23]
F14f	$\text{N}_2(\text{v}=13) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	5.835E+13	0.00	0	[23]
F15f	$\text{N}_2(\text{v}=14) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	6.252E+13	0.00	0	[23]
F16f	$\text{N}_2(\text{v}=15) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	6.669E+13	0.00	0	[23]
F17f	$\text{N}_2(\text{v}=16) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	7.086E+13	0.00	0	[23]
F18f	$\text{N}_2(\text{v}=17) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	7.502E+13	0.00	0	[23]
F19f	$\text{N}_2(\text{v}=18) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	7.919E+13	0.00	0	[23]
F20f	$\text{N}_2(\text{v}=19) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	8.336E+13	0.00	0	[23]
F21f	$\text{N}_2(\text{v}=20) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	8.753E+13	0.00	0	[23]
F22f	$\text{N}_2(\text{v}=21) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	9.169E+13	0.00	0	[23]
F23f	$\text{N}_2(\text{v}=22) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	9.586E+13	0.00	0	[23]
F24f	$\text{N}_2(\text{v}=23) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.000E+14	0.00	0	[23]
F25f	$\text{N}_2(\text{v}=24) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.042E+14	0.00	0	[23]
F26f	$\text{N}_2(\text{v}=25) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.084E+14	0.00	0	[23]
F27f	$\text{N}_2(\text{v}=26) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.125E+14	0.00	0	[23]
F28f	$\text{N}_2(\text{v}=27) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.167E+14	0.00	0	[23]
F29f	$\text{N}_2(\text{v}=28) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.209E+14	0.00	0	[23]
F30f	$\text{N}_2(\text{v}=29) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.250E+14	0.00	0	[23]
F31f	$\text{N}_2(\text{v}=30) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.292E+14	0.00	0	[23]
F32f	$\text{N}_2(\text{v}=31) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.334E+14	0.00	0	[23]
F33f	$\text{N}_2(\text{v}=32) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.375E+14	0.00	0	[23]
F34f	$\text{N}_2(\text{v}=33) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.417E+14	0.00	0	[23]

Nr.	Reaktion	A	n	E	Ref.
F35f	$\text{N}_2(\text{v}=34) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.459E+14	0.00	0	[23]
F36f	$\text{N}_2(\text{v}=35) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.500E+14	0.00	0	[23]
F37f	$\text{N}_2(\text{v}=36) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.542E+14	0.00	0	[23]
F38f	$\text{N}_2(\text{v}=37) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.584E+14	0.00	0	[23]
F39f	$\text{N}_2(\text{v}=38) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.625E+14	0.00	0	[23]
F40f	$\text{N}_2(\text{v}=39) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.667E+14	0.00	0	[23]
F41f	$\text{N}_2(\text{v}=40) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.709E+14	0.00	0	[23]
F42f	$\text{N}_2(\text{v}=41) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.751E+14	0.00	0	[23]
F43f	$\text{N}_2(\text{v}=42) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.792E+14	0.00	0	[23]
F44f	$\text{N}_2(\text{v}=43) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.834E+14	0.00	0	[23]
F45f	$\text{N}_2(\text{v}=44) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.876E+14	0.00	0	[23]
F46f	$\text{N}_2(\text{v}=45) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.917E+14	0.00	0	[23]
F47f	$\text{N}_2(\text{v}=46) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1.959E+14	0.00	0	[23]
TAFEL G					
G1f	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.151E+09	1.00	37.4	[23]
G2f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=1) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.302E+09	1.00	18.8	[23]
G3f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=2) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.453E+09	1.00	0.4	[23]
G4f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=3) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	4.603E+09	1.00	0	[23]
G5f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=4) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	5.754E+09	1.00	0	[23]
G6f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=5) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	6.905E+09	1.00	0	[23]
G7f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=6) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	8.056E+09	1.00	0	[23]
G8f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=7) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	9.207E+09	1.00	0	[23]
G9f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=8) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.036E+10	1.00	0	[23]
G10f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=9) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.151E+10	1.00	0	[23]
G11f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=10) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.266E+10	1.00	0	[23]
G12f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=11) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.381E+10	1.00	0	[23]
G13f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=12) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.496E+10	1.00	0	[23]
G14f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=13) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.611E+10	1.00	0	[23]
G15f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=14) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.726E+10	1.00	0	[23]
G16f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=15) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.841E+10	1.00	0	[23]
G17f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=16) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	1.956E+10	1.00	0	[23]
G18f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=17) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.072E+10	1.00	0	[23]
G19f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=18) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.187E+10	1.00	0	[23]
G20f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=19) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.302E+10	1.00	0	[23]
G21f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=20) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.417E+10	1.00	0	[23]

Nr.	Reaktion	A	n	E	Ref.
G22f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=21) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.532E+10	1.00	0	[23]
G23f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=22) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.647E+10	1.00	0	[23]
G24f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=23) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.762E+10	1.00	0	[23]
G25f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=24) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.877E+10	1.00	0	[23]
G26f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=25) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	2.992E+10	1.00	0	[23]
G27f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=26) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.107E+10	1.00	0	[23]
G28f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=27) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.222E+10	1.00	0	[23]
G29f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=28) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.337E+10	1.00	0	[23]
G30f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=29) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.453E+10	1.00	0	[23]
G31f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=30) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.568E+10	1.00	0	[23]
G32f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=31) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.683E+10	1.00	0	[23]
G33f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=32) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.798E+10	1.00	0	[23]
G34f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=33) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	3.913E+10	1.00	0	[23]
G35f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=34) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	4.028E+10	1.00	0	[23]
G36f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=35) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	4.143E+10	1.00	0	[23]
G37f	$\text{N} + \text{O}_2(\text{v}=36) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	4.258E+10	1.00	0	[23]
TAFEL H					
H1	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}({}^2\text{D})$	4.215E+12	0.00	0	[64]
H2	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{O}({}^1\text{S})$	1.265E+13	0.00	0	[64]
H3	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{N}$	1.204E+12	0.00	0	[65]
H4	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{N}({}^2\text{P})$	1.079E+15	-0.67	0	[66]
H5	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{O}_2(\text{a})$	5.228E+09	0.55	0	[67]
H6	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{O}_2(\text{b})$	5.228E+09	0.55	0	[67]
H7	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	5.228E+08	0.55	0	[67]
H8	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2(\text{v}) \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{N}_2(\text{v})$	1.807E+06	0.00	0	[68]
H9	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{NO}$	4.155E+13	0.00	0	[69]
H10	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{N} + \text{NO}$	6.022E+12	0.00	0	[70]
H11	$2\text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{N}_2(\text{B})$	1.807E+14	0.00	0	[71]
H12	$2\text{N}_2(\text{v} \geq 11) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2(\text{A})$	6.022E+07	0.00	0	[72]
H13	$\text{N}_2(\text{B}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + 2\text{O}$	1.807E+14	0.00	0	[72]
H14	$\text{N}_2(\text{B}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2(\text{A}) + \text{NO}$	1.446E+14	0.00	0	[70]
H15	$2\text{N}_2(\text{v} \geq 13) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2(\text{B})$	6.022E+08	0.00	0	[73]
H16	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{N}_2(\text{v}) \rightarrow \text{N}_2(\text{B}) + \text{N}_2(\text{v})$	1.144E+11	0.00	0	[74]
H17	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + 2\text{O}$	1.686E+13	0.00	0	[75]
H18	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2(\text{v}) + \text{N} + \text{O}$	2.168E+13	0.00	0	[75]

Nr.	Reaktion	A	n	E	Ref.
H19	$2\text{N}_2(v \geq 16) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2(a')$	6.022E+08	0.00	0	[24]
H20	$2\text{N} + \text{M}_4 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}) + \text{M}_4$	6.165E+14	0.00	0	[76]
H21	$2\text{N} + \text{M}_5 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}) + \text{M}_5$	3.626E+15	0.00	0	[76]
H22	$2\text{N} + \text{M}_4 \rightarrow \text{N}_2(\text{B}) + \text{M}_4$	8.703E+14	0.00	0	[77]
H23	$2\text{N} + \text{M}_5 \rightarrow \text{N}_2(\text{B}) + \text{M}_5$	5.077E+15	0.00	0	[77]
TAFEL I					
I1	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}) + \text{O}$	4.215E+08	0.00	0	[75]
I2	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	1.204E+10	0.00	4.99	[75]
I3	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow 2\text{O}_2(\text{v})$	2.288E+06	0.00	1.7	[78]
I4	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N}_2(\text{v}) \rightarrow \text{O}_2(\text{v}) + \text{N}_2(\text{v})$	1.807E+03	0.00	0	[75]
I5	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2(\text{v}) + \text{NO}$	1.506E+13	0.00	0	[79]
I6	$2\text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2(\text{v}) + \text{O}_2(\text{b})$	4.215E-04	3.80	-5.82	[80]
I7	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{O}$	4.878E+10	0.00	0	[75]
I8	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2(\text{v})$	2.589E+02	2.40	2.34	[81]
I9	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{N}_2(\text{v}) \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{N}_2(\text{v})$	3.412E+06	1.00	0	[82]
I10	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{NO}$	3.613E+10	0.00	0	[83]
I11	$2\text{O} + \text{M}_6 \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{M}_6$	2.539E+14	-0.63	0	[84]
I12	$2\text{O} + \text{M}_6 \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + \text{M}_6$	3.626E+13	-0.63	0	[85]
TAFEL J					
J1	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}(^1\text{D})$	2.409E+11	0.00	0	[86]
J2	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	3.131E+12	0.00	0	[87]
J3	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}_2$	3.613E+09	0.00	0	[75]
J4	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	1.084E+14	0.00	0	[70]
J5	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	2.108E+12	0.00	0	[70]
J6	$\text{N}(^2\text{P}) + \text{N} \rightarrow 2\text{N}$	1.084E+12	0.00	0	[72]
J7	$\text{N}(^2\text{P}) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	6.022E+11	0.00	0	[24]
J8	$\text{N}(^2\text{P}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	1.566E+09	0.00	0	[88]
J9	$\text{N}(^2\text{P}) + \text{N}_2(\text{v}) \rightarrow \text{N} + \text{N}_2(\text{v})$	1.204E+06	0.00	0	[89]
J10	$\text{N}(^2\text{P}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	1.807E+13	0.00	0	[75]
TAFEL K					
K1	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O} \rightarrow 2\text{O}$	4.818E+12	0.00	0	[90]
K2	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{O} + \text{O}_2(\text{a})$	6.022E+11	0.00	0	[90]
K3	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{O} + \text{O}_2(\text{b})$	1.566E+13	0.00	-0.56	[75]
K4	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2(\text{v}) \rightarrow \text{O} + \text{N}_2(\text{v})$	1.385E+13	0.00	0	[91]
K5	$\text{O}(^1\text{S}) + \text{O} \rightarrow 2\text{O}(^1\text{D})$	3.011E+13	0.00	2.5	[75]

Nr.	Reaktion	A	n	E	Ref.
K6	$\text{O}(^1\text{S}) + \text{N} \rightarrow \text{O} + \text{N}$	6.022E+11	0.00	0	[92]
K7	$\text{O}(^1\text{S}) + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	2.409E+12	0.00	7.19	[93]
K8	$\text{O}(^1\text{S}) + \text{N}_2(\text{v}) \rightarrow \text{O} + \text{N}_2(\text{v})$	6.022E+06	0.00	0	[91]
K9	$\text{O}(^1\text{S}) + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2(\text{b})$	1.746E+13	0.00	0	[94]
K10	$\text{O}(^1\text{S}) + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow 3\text{O}$	1.927E+13	0.00	0	[94]
K11	$\text{O}(^1\text{S}) + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	4.818E+14	0.00	0	[95]
TAFEL L					
L1f	$\text{N}_2\text{O} + \text{M}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}_7$	4.000E+14	0.00	235	[38]
L2f	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{NO}$	6.620E+13	0.00	111	[96]
L3f	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.020E+14	0.00	117	[96]
L4f	$\text{NO}_2 + \text{all} \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{all}$	1.000E+16	0.00	276	[97]
L5f	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	3.920E+12	0.00	-1	[96]
L6f	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	1.630E+12	0.00	109	[98]
L7f	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.810E+12	0.00	0	[99]

$$\text{M}_1 = 1.00 \cdot [\text{O}_2] + 0.10 \cdot [\text{N}_2] + 2.80 \cdot [\text{O}] + 0.10 \cdot [\text{N}] + 0.10 \cdot [\text{NO}]$$

$$\text{M}_2 = 0.10 \cdot [\text{O}_2] + 1.00 \cdot [\text{N}_2] + 0.10 \cdot [\text{O}] + 2.80 \cdot [\text{N}] + 0.10 \cdot [\text{NO}]$$

$$\text{M}_3 = 0.05 \cdot [\text{O}_2] + 0.05 \cdot [\text{N}_2] + 1.00 \cdot [\text{O}] + 1.00 \cdot [\text{N}] + 1.00 \cdot [\text{NO}]$$

$$\text{M}_4 = 1.00 \cdot [\text{N}_2] + 1.00 \cdot [\text{O}_2] + 1.00 \cdot [\text{NO}]$$

$$\text{M}_5 = 1.00 \cdot [\text{N}] + 1.00 \cdot [\text{O}]$$

$$\text{M}_6 = 1.00 \cdot [\text{O}_2] + 1.00 \cdot [\text{O}] + 1.00 \cdot [\text{N}_2] + 1.00 \cdot [\text{N}]$$

$$\text{M}_7 = 1.00 \cdot [\text{N}_2] + 1.00 \cdot [\text{O}_2]$$

Anhang B

NASA-Koeffizienten

Koeff.	$500 \leq T \leq 7250$	$7250 \leq T \leq 44000$	Ref.
$a_1[N_2]$	0.31808116E+01	0.34238949E+01	[25]
$a_2[N_2]$	0.11665108E-03	0.17507673E-03	[25]
$a_3[N_2]$	-0.13112670E-07	-0.84348038E-07	[25]
$a_4[N_2]$	0.63184202E-12	0.15506745E-10	[25]
$a_5[N_2]$	-0.98032930E-17	-0.94757502E-15	[25]
$a_6[N_2]$	-0.26494327E+03	-0.10314091E+04	[25]
$a_7[N_2]$	0.54019432E+01	0.34484460E+01	[25]
$a_6[N_2(v=1)]$	0.30868254E+04	0.23203599E+04	[25]
$a_6[N_2(v=2)]$	0.63981763E+04	0.56317104E+04	[25]
$a_6[N_2(v=3)]$	0.96690654E+04	0.89025996E+04	[25]
$a_6[N_2(v=4)]$	0.12899493E+05	0.12133027E+05	[25]
$a_6[N_2(v=5)]$	0.16089459E+05	0.15322993E+05	[25]
$a_6[N_2(v=6)]$	0.19238963E+05	0.18472498E+05	[25]
$a_6[N_2(v=7)]$	0.22348004E+05	0.21581539E+05	[25]
$a_6[N_2(v=8)]$	0.25416584E+05	0.24650119E+05	[25]
$a_6[N_2(v=9)]$	0.28444701E+05	0.27678236E+05	[25]
$a_6[N_2(v=10)]$	0.31432359E+05	0.30665895E+05	[25]
$a_6[N_2(v=11)]$	0.34379555E+05	0.33613086E+05	[25]
$a_6[N_2(v=12)]$	0.37286289E+05	0.36519820E+05	[25]
$a_6[N_2(v=13)]$	0.40152559E+05	0.39386090E+05	[25]

Koeff.	$500 \leq T \leq 7250$	$7250 \leq T \leq 44000$	Ref.
$a_6[N_2(v=14)]$	0.42978367E+05	0.42211898E+05	[25]
$a_6[N_2(v=15)]$	0.45763715E+05	0.44997246E+05	[25]
$a_6[N_2(v=16)]$	0.48508602E+05	0.47742133E+05	[25]
$a_6[N_2(v=17)]$	0.51213023E+05	0.50446555E+05	[25]
$a_6[N_2(v=18)]$	0.53876984E+05	0.53110516E+05	[25]
$a_6[N_2(v=19)]$	0.56500484E+05	0.55734016E+05	[25]
$a_6[N_2(v=20)]$	0.59083527E+05	0.58317059E+05	[25]
$a_6[N_2(v=21)]$	0.61626102E+05	0.60859633E+05	[25]
$a_6[N_2(v=22)]$	0.64128211E+05	0.63361742E+05	[25]
$a_6[N_2(v=23)]$	0.66589859E+05	0.65823398E+05	[25]
$a_6[N_2(v=24)]$	0.69011055E+05	0.68244594E+05	[25]
$a_6[N_2(v=25)]$	0.71391781E+05	0.70625320E+05	[25]
$a_6[N_2(v=26)]$	0.73732055E+05	0.72965594E+05	[25]
$a_6[N_2(v=27)]$	0.76031852E+05	0.75265391E+05	[25]
$a_6[N_2(v=28)]$	0.78291195E+05	0.77524734E+05	[25]
$a_6[N_2(v=29)]$	0.80510086E+05	0.79743625E+05	[25]
$a_6[N_2(v=30)]$	0.82688508E+05	0.81922047E+05	[25]
$a_6[N_2(v=31)]$	0.84826461E+05	0.84060000E+05	[25]
$a_6[N_2(v=32)]$	0.86923961E+05	0.86157500E+05	[25]
$a_6[N_2(v=33)]$	0.88980992E+05	0.88214531E+05	[25]
$a_6[N_2(v=34)]$	0.90997570E+05	0.90231109E+05	[25]
$a_6[N_2(v=35)]$	0.92973680E+05	0.92207219E+05	[25]
$a_6[N_2(v=36)]$	0.94909320E+05	0.94142859E+05	[25]
$a_6[N_2(v=37)]$	0.96804508E+05	0.96038047E+05	[25]
$a_6[N_2(v=38)]$	0.98659234E+05	0.97892773E+05	[25]
$a_6[N_2(v=39)]$	0.10047350E+06	0.99707039E+05	[25]
$a_6[N_2(v=40)]$	0.10224730E+06	0.10148084E+06	[25]
$a_6[N_2(v=41)]$	0.10398064E+06	0.10321418E+06	[25]
$a_6[N_2(v=42)]$	0.10567352E+06	0.10490706E+06	[25]
$a_6[N_2(v=43)]$	0.10732594E+06	0.10655948E+06	[25]
$a_6[N_2(v=44)]$	0.10893789E+06	0.10817143E+06	[25]
$a_6[N_2(v=45)]$	0.11050938E+06	0.10974292E+06	[25]
$a_6[N_2(v=46)]$	0.11204041E+06	0.11127395E+06	[25]
$a_6[N_2(A)]$	0.71391781E+05	0.70625320E+05	d. A.
$a_6[N_2(B)]$	0.84826461E+05	0.84060000E+05	d. A.
$a_6[N_2(a')]$	0.98659234E+05	0.97892773E+05	d. A.

Koeff.	$500 \leq T \leq 7250$	$7250 \leq T \leq 44000$	Ref.
$a_1[\text{O}_2]$	0.41846318E+01	0.35796242E+01	[25]
$a_2[\text{O}_2]$	-0.21696475E-03	-0.15105853E-03	[25]
$a_3[\text{O}_2]$	0.23899629E-07	0.88413010E-07	[25]
$a_4[\text{O}_2]$	-0.78238690E-12	-0.17154661E-10	[25]
$a_5[\text{O}_2]$	0.84668379E-17	0.10853703E-14	[25]
$a_6[\text{O}_2]$	-0.25161909E+04	-0.10626804E+04	[25]
$a_7[\text{O}_2]$	-0.23935159E+00	0.43010054E+01	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=1)]$	-0.27710693E+03	0.11764036E+04	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=2)]$	0.19272417E+04	0.33807522E+04	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=3)]$	0.40968560E+04	0.55503662E+04	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=4)]$	0.62317349E+04	0.76852451E+04	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=5)]$	0.83318789E+04	0.97853887E+04	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=6)]$	0.10397287E+05	0.11850798E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=7)]$	0.12427961E+05	0.13881472E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=8)]$	0.14423900E+05	0.15877411E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=9)]$	0.16385104E+05	0.17838615E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=10)]$	0.18311572E+05	0.19765084E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=11)]$	0.20203307E+05	0.21656818E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=12)]$	0.22060305E+05	0.23513816E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=13)]$	0.23882568E+05	0.25336080E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=14)]$	0.25670100E+05	0.27123611E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=15)]$	0.27422893E+05	0.28876404E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=16)]$	0.29140951E+05	0.30594463E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=17)]$	0.30824273E+05	0.32277785E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=18)]$	0.32472867E+05	0.33926379E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=19)]$	0.34086719E+05	0.35540230E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=20)]$	0.35665836E+05	0.37119348E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=21)]$	0.37210223E+05	0.38663734E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=22)]$	0.38719871E+05	0.40173383E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=23)]$	0.40194781E+05	0.41648293E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=24)]$	0.41634961E+05	0.43088473E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=25)]$	0.43040406E+05	0.44493918E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=26)]$	0.44411113E+05	0.45864625E+05	[25]

Koeff.	$500 \leq T \leq 7250$	$7250 \leq T \leq 44000$	Ref.
$a_6[\text{O}_2(v=27)]$	0.45747090E+05	0.47200602E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=28)]$	0.47048328E+05	0.48501840E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=29)]$	0.48314832E+05	0.49768344E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=30)]$	0.49546598E+05	0.51000109E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=31)]$	0.50743633E+05	0.52197145E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=32)]$	0.51905934E+05	0.53359445E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=33)]$	0.53033500E+05	0.54487012E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=34)]$	0.54126324E+05	0.55579836E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=35)]$	0.55184418E+05	0.56637930E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(v=36)]$	0.56207777E+05	0.57661289E+05	[25]
$a_6[\text{O}_2(a)]$	0.83318789E+04	0.97853887E+04	[25]
$a_6[\text{O}_2(b)]$	0.16385104E+05	0.17838615E+05	[25]
$a_1[\text{N}]$	0.29580086E+01	0.24773161E+01	[25]
$a_2[\text{N}]$	0.72396636E-04	0.82901024E-04	[25]
$a_3[\text{N}]$	-0.19303650E-08	-0.76068977E-07	[25]
$a_4[\text{N}]$	0.65164957E-14	0.22462038E-10	[25]
$a_5[\text{N}]$	-0.85710982E-21	-0.15404079E-14	[25]
$a_6[\text{N}]$	0.52845241E+05	0.56132605E+05	[25]
$a_7[\text{N}]$	-0.35782222E+00	0.39987642E+01	[25]
$a_6[\text{N}(^2\text{D})]$	0.78590358E+05	0.83479258E+05	d. A.
$a_6[\text{N}(^2\text{P})]$	0.92411421E+05	0.98160093E+05	d. A.
$a_1[\text{O}]$	0.25750267E+01	0.26847763E+01	[25]
$a_2[\text{O}]$	0.22026986E-04	-0.24357548E-03	[25]
$a_3[\text{O}]$	0.50533473E-10	0.96464480E-07	[25]
$a_4[\text{O}]$	-0.11757918E-13	-0.13270647E-10	[25]
$a_5[\text{O}]$	-0.13900519E-20	0.65179101E-15	[25]
$a_6[\text{O}]$	0.28692301E+05	0.29176733E+05	[25]
$a_7[\text{O}]$	0.44633487E+01	0.41135781E+01	[25]
$a_6[\text{O}(^1\text{D})]$	0.53367678E+05	0.54268723E+05	d. A.
$a_6[\text{O}(^1\text{S})]$	0.77756133E+05	0.79068946E+05	d. A.
$a_1[\text{NO}]$	0.44678487E+01	0.31967976E+01	[51]
$a_2[\text{NO}]$	0.22695846E-04	0.11768965E-02	[51]
$a_3[\text{NO}]$	-0.14024959E-09	-0.38778399E-06	[51]
$a_4[\text{NO}]$	0.16591832E-14	0.55739992E-10	[51]
$a_5[\text{NO}]$	0.63494057E-22	-0.28806146E-14	[51]
$a_6[\text{NO}]$	0.86956018E+04	0.98652406E+04	[51]
$a_7[\text{NO}]$	-0.19150373E+01	0.61134104E+01	[51]

Koeff.	$300 \leq T \leq 1000$	$1000 \leq T \leq 6000$	Ref.
$a_1[\text{N}_2\text{O}]$	0.22571502E+01	0.48230729E+01	[51]
$a_2[\text{N}_2\text{O}]$	0.11304728E-01	0.26270251E-02	[51]
$a_3[\text{N}_2\text{O}]$	-0.13671319E-04	-0.95850872E-06	[51]
$a_4[\text{N}_2\text{O}]$	0.96819803E-08	0.16000712E-09	[51]
$a_5[\text{N}_2\text{O}]$	-0.29307182E-11	-0.97752302E-14	[51]
$a_6[\text{N}_2\text{O}]$	0.87417746E+04	0.80734047E+04	[51]
$a_7[\text{N}_2\text{O}]$	0.10757992E+02	-0.22017208E+01	[51]
$a_1[\text{NO}_2]$	0.39440312E+01	0.48847540E+01	[51]
$a_2[\text{NO}_2]$	-0.15854290E-02	0.21723955E-02	[51]
$a_3[\text{NO}_2]$	0.16657812E-04	-0.82806909E-06	[51]
$a_4[\text{NO}_2]$	-0.20475426E-07	0.15747510E-09	[51]
$a_5[\text{NO}_2]$	0.78350564E-11	-0.10510895E-13	[51]
$a_6[\text{NO}_2]$	0.28966180E+04	0.23164982E+04	[51]
$a_7[\text{NO}_2]$	0.63119919E+01	-0.11741695E+00	[51]

Literaturverzeichnis

- [1] Automobil und Umwelt, Schriftenreihe der Daimler-Benz AG, 2, VDI-Verlag GmbH, 1984
- [2] *Abgas-Emissionen PKW*, Mercedes-Benz, 18. Auflage, 1998
- [3] T. Hammer, S. Bröer, SAE 982428, 1998
- [4] A. Leipertz, *Laserdiagnostische und plasmatechnologische Grundlagen zur Verminderung von Emissionen und Kraftstoffverbrauch von DI-Verbrennungsmotoren*, Inhaltliche und organisatorische Gesamtbeschreibung des Gesamtprojekts, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Erlangen-Nürnberg
- [5] M. Stöckli et al., *MTZ Motorentechnische Zeitschrift*, 58, 1997
- [6] A. Pungs, H. Bäcker, G. Lepperhoff, *MTZ Motorentechnische Zeitschrift*, 57, 620 ff., 1996
- [7] E. Wagner, *Entwicklung und Einsatz laserspektroskopischer Methoden zur Untersuchung des Einflusses der Gemischbildung auf NO- und Rußkonzentration im Dieselmotor*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Daimler-Benz AG, Stuttgart
- [8] P. Andresen, G. Grünefeld, *Mehrdimensionale Multiparameter-Lasermesstechnik für innermotorische Prozesse beim DI-Verbrennungsmotor*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Universität Bielefeld
- [9] A. Leipertz, K. U. Münch, *2D-Streulicht- und Fluoreszenztechniken zur Analyse von Ladungsschichtung und Durchbrennverhalten bei der Benzindirekteinspritzung*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Erlangen-Nürnberg

- [10] W. Hentschel, G. Ohmstede, *Mehrdimensionale Laserdiagnostik zur Untersuchung der Gemischaufbildung und Gemischschichtung im DI-Verbrennungsmotor*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Volkswagen AG, Wolfsburg
- [11] G. Lepperhoff, *Untersuchung eines Plasmazündsystems für Ottomotoren mit Benzin-Direkteinspritzung*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, FEV Motorentechnik GmbH, Aachen
- [12] J. Klein, U. Habich, *Auslegung hocheffizienter Impulsgeneratoren für die Abgasnachbehandlung*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Fraunhofer-Institut für Lasertechnik, Aachen
- [13] J. W. Leonhardt, *Untersuchungen der Umwandlungsmechanismen von Stickoxiden in Plasmareaktoren mit aktiven Oberflächen*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Institut für Umwelttechnologien GmbH, Berlin
- [14] H. F. Döbele, M. Spaan, *In-situ Diagnostik signifikanter Reaktionsprodukte und Radikale bei der Schadstoffumwandlung in dielektrisch behinderten Entladungen*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Universität GH Essen
- [15] T. Hammer, *Reinigung von Dieselabgasen in gepulsten Plasmen kombiniert mit festen Reduktionsmitteln*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Siemens AG, Erlangen
- [16] M. Neiger, W. Nießen, *Analyse der reaktionskinetischen Wirkketten beider Plasmareinigung realer Abgase*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe
- [17] N. Peters, *Numerische Simulation der elementarkinetischen Vorgänge im DI-Dieselmotor und im nachgeschalteten Plasmareaktor*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Institut für Technische Mechanik, RWTH Aachen
- [18] J. Warnatz, U. Riedel, *Reaktionsmechanismen zur Plasmareinigung von Abgasen und Simulation der reaktiven Strömung in Plasmareaktoren*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Universität Heidelberg

- [19] J. Uhlenbusch, *Laserdiagnostische Studien an einer gepulsten Mikrowellenentladung im Hinblick auf die Abgasreinigung*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Universität Düsseldorf
- [20] J. Höschele, *Mikrowelleninduzierte Plasmen für die Abgasreinigung von DI-Verbrennungsmotoren*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, DaimlerChrysler Aerospace Dornier GmbH, Friedrichshafen
- [21] N. Peters, *Prog. Ener. Combust. Sci.*, 10, 319-339, 1984
- [22] J. Höschele, W. Riegel, C. Plog, *Mikrowellenplasmen für die Abgasreinigung von DI-Verbrennungsmotoren*, Bericht zum BMBF-Verbundprojekt, DaimlerChrysler Aerospace Dornier GmbH, Friedrichshafen, 1999
- [23] U. Riedel, U. Maas, J. Warnatz, *Detailed Numerical Modeling of Chemical and Thermal Nonequilibrium in Hypersonic Flows*, *Impact of Computing in Science and Engineering*, 5, 20-52, 1993
- [24] B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. L. Guerra, J. Loureiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau, M. Vialle, *Kinetic Model of a Low-Pressure N₂-O₂ Flowing Glow Discharge*, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 23, 4, August 1995
- [25] C. P. Li, *Computation of Hypersonic Flow Fields*, 1st Joint Europe US Short Course in Hypersonics, Paris, Dezember 1987
- [26] I. Mikulić, N. Peters, *Numerische Parameterstudie thermischer N₂-O₂-Plasmen zur Abgasnachbehandlung*, Bericht zum BMBF-Verbundprojekt, Institut für Technische Mechanik, RWTH Aachen, 1999
- [27] A. Pott, T. Doerk, J. Uhlenbusch, J. Ehlbeck, J. Höschele, J. Steinwandl, *Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman scattering applied to the detection of NO in a microwave discharge for NO reduction*
- [28] M. Baeva, H. Gier, X. Luo, A. Pott, J. Uhlenbusch, Z. Zhang, *Untersuchungen zur Abgasreinigung mit gepulsten Mikrowellenentladungen*, Bericht zum BMBF-Verbundprojekt, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Universität Düsseldorf, 1999

- [29] H. Barths, *A Method for the Simulation of Diesel Engine and Gas Turbine Combustion Using Multiple Flamelets*, Dissertationsarbeit, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, 2000
- [30] M. Boulos, P. Fauchais, *Thermal Plasmas - Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York, 1994
- [31] S. N. Bittenson, F. E. Becker, *Direct Chemical Reduction of NO_x in Diesel Exhaust*, SAE 982515
- [32] M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, *Mikrowelleninduzierte Plasmen für die Reinigung motorischer Abgase*, Bericht zum BMBF-Verbundprojekt, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Universität Düsseldorf, 1999
- [33] N. Peters, Twenty-First Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1231-1250, 1986
- [34] F. A. Williams, *Turbulent Mixing in Non-Reactive and Reactive Flows*, (S.N.B. Murthy Ed.), Plenum Press, New York, 189-208, 1975
- [35] R.W. Bilger, *Turbulent Reacting Flows*, Libby P. A., Williams F. A., (Eds.), Springer, 65 ff., 1980
- [36] R.W. Bilger, Prog. Ener. Combust. Science, 1, 87-109, 1976
- [37] N. Peters, *Local Quenching Due to Flame Stretch and Non-Premixed Turbulent Combustion*, Combust. Sci. and Technol., 30, 1983
- [38] H. Pitsch, *Modellierung der Zündung und Schadstoffbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung mit Hilfe eines interaktiven Flamelet-Modells*, Dissertationsarbeit, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, 1998
- [39] W. P. Jones, J. H. Whitelaw, *Calculation Methods for Reacting Turbulent Flows: A Review*, Combustion and Flame 48, 1-26, 1982
- [40] Fluent Europe: FLUENT User's Guide, Version 4.4, 1996
- [41] M. Chen, *Simulation of Flame Stabilization of Lifted Turbulent Jet Diffusion Flames*, Dissertationsarbeit, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, 2000

- [42] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, New York, Wiley, 1960
- [43] S. B. Pope, *An Explanation of the Turbulent Round-Jet/Plane-Jet Anomaly*, AIAA J., 9, 279 ff., 1978
- [44] J. Janicka, W. Kollmann, Seventeenth International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 421 ff., 1979
- [45] H. Pitsch, H. Barths, N. Peters, *Three-Dimensional Modeling of NOx and Soot Formation in DI-Diesel Engines using Detailed Chemistry based on the Interactive Flamelet Approach*, SAE Paper 962057, 1996
- [46] I. Mikulić, M. Chen, B. Binniger, N. Peters, *Laserdiagnostische und plasmatechnologische Grundlagen zur Verminderung von Emissionen und Kraftstoffverbrauch von DI-Verbrennungsmotoren*, Berichte zum BMBF-Verbundprojekt, Institut für Technische Mechanik, RWTH Aachen
- [47] F. A. Williams, *Combustion Theory*, Benjamin Cummings Publishing Company, Menlo Park, California, 1985
- [48] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4th Edition, Oxford University Press, Oxford, 1990
- [49] D. R. Sull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd edition, National Bureau of Standards, Washington D. C., 1971
- [50] S. Gordon, J. B. McBride, *A Computer Program for Complex Chemical Equilibrium Compositions - Incident and Reflected Shocks and Chapman Jouguet Detonations*, NASA SP-273, 1971
- [51] A. Burcat, *Thermodynamical Data for Combustion Calculations*, in Gardiner W.C. (Ed.): *Combustion Chemistry*, Springer, New York, 1984
- [52] R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Coltrin, J. A. Miller, *A FORTRAN Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties*, Sandia National Laboratories Report SAND83-8209, Livermore, 1983
- [53] R. Brun, *Thermophysics, Plasmadynamics and Laser Conference*, San Antonio, Texas, AIAA Paper, 88-2655, 1988

- [54] U. Riedel, *Numerische Simulation reaktiver Hyperschallströmungen mit detaillierten Reaktionsmechanismen*, Dissertationsarbeit, Mathem.-Naturw. Fakultät der Universität Heidelberg, 1992
- [55] H. Johnston, J. Birks, *Acc. Chem. Res.*, 5, 327 ff., 1971
- [56] A. Lifshitz, *J. Chem. Phys.*, 61, 2478 ff., 1974
- [57] R. C. Milikan, D. R. White, *J. Chem. Phys.*, 39, 3209 ff., 1963
- [58] R. C. Milikan, D. R. White, *J. Chem. Phys.*, 39, 98 ff., 1963
- [59] R. C. Milikan, D. R. White, *J. Chem. Phys.*, 1803 ff., 1963
- [60] G. D. Billing, *Vibration-Vibration and Vibration-Translation Energy Transfer Including Multiquantum Transitions in Atom-Diatom and Diatom-Diatom Collisions*, in Capitelli (Ed.): *Nonequilibrium Vibrational Kinetics*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1986
- [61] G. D. Billing, E. R. Fisher, *Chem. Phys.*, 43, 395 ff., 1979
- [62] L. L. Poulsen, G. D. Billing, *Chem. Phys.*, 46, 287 ff., 1980
- [63] W. Finkelnburg, *Einführung in die Atomphysik*, Springer, Berlin, 11./12. Auflage, 1976
- [64] L. G. Piper, *The Excitation of O(¹S) in the Reaction between N₂(A³Σ) and O(³P)*, *J. Chem. Phys.*, 77, 2373-2377, 1982
- [65] F. R. Gilmore, E. Bauer, J. W. McGowan, *A Review of Atomic and Molecular Excitation Mechanisms in Nonequilibrium Gases up to 20000 K*, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, 9, 157 ff., 1969
- [66] R. C. Flagan, J. P. Appleton, *Excitation Mechanisms of the Nitrogen First Positive and First Negative Radiation at High Temperature*, *J. Chem. Phys.*, 56, 1163 ff., 1972
- [67] M. P. Ianuzzi, J. B. Jeffries, F. Kaufman, *Product Channels of the N₂(A³Σ) + O₂ Interaction*, *Chem. Phys. Lett.*, 87, 570-574, 1982
- [68] W. G. Clark, D. W. Setser, *Energy Transfer Reactions of N₂(A³Σ)*, *J. Chem. Phys.*, 84, 2225 ff., 1980

- [69] C. D. Zhao, D. W. Setser, *Energy Transfer Reactions of $N_2(A^3\Sigma)$ to SO and other Diatomic and Polyatomic Molecules*, J. Chem. Phys., 92, 1169-1178, 1988
- [70] G. Black, T. C. Slanger, G. A. St. John, B. A. Young, *Vacuum Ultraviolet Photolysis of N_2O , Deactivation of $N(^2D)$* , J. Chem. Phys., 51, 116 ff., 1969
- [71] G. N. Hays, H. J. Oskam, *Reaction Rate Constant for $2N_2(A^3\Sigma) \rightarrow N_2(C^3\Pi) + N_2(X^3\Sigma, v' > 0)$* , J. Chem. Phys., 59, 6088-6091, 1973
- [72] D. I. Slovetski, *Mechanisms of Chemical Reactions in the Nonequilibrium Plasma*, Moskau, Nauka, 1980
- [73] J. Keck, G. Carrier, *State-to-state $N_2(A^3\Sigma)$ Energy Pooling Reactions. I) The Formation of $N_2(C^3\Pi)$ and Herman Infrared System*, J. Chem. Phys., 88, 231-239, 1988
- [74] J. W. Dreyer, D. Perner, *The Desactivation of $N_2(B^3\Pi)$ and $N_2(a'^1\Sigma)$ by Nitrogen*, Chem. Phys. Lett., 16, 1, 169 ff., 1972
- [75] I. A. Kossyn, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, V. P. Silakov, *Kinetic Scheme of the Non-Equilibrium Discharge in Nitrogen-Oxygen Mixtures*, Plasma Sources Sci. Technol., 1, 207-220, 1992
- [76] D. E. Shemansky, *$N_2(A^3\Sigma)$ Molecules in the N_2 Afterglow*, J. Chem. Phys., 64, 565-580, 1976
- [77] J. L. Deleroix, C. M. Ferreira, A. Ricard, *Principles of Laser Plasmas*, in G. Bekefi, Ed., New York, Wiley, 1976
- [78] A. P. Billington, P. Borell, *The Low Temperature Quenching of Singlet Molecular Oxygen $O_2(a^1\Delta)$* , J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82, 963-970, 1986
- [79] M. Yaron, A. von Engel, P. H. Vidaud, *The Collisional Quenching of $O_2(a^1\Delta)$ by NO and CO_2* , Chem. Phys. Lett., 37, 159 ff., 1976
- [80] R. F. Heidner, C. D. Gardner, T. M. El-Sayed, G. I. Segal, J. V. V. Kasper, *Temperature dependence of $O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta)$* , J. Chem. Phys., 74, 5618 ff., 1981

- [81] P. M. Borrell, K. R. Grant, M. D. Pedley, *Rate Constant for the Energy-Pooling and Quenching Reactions of Singlet Molecular Oxygen at High Temperatures*, J. Chem. Phys., 86, 600-703, 1982
- [82] K. Y. Choo, M. T. Leu, *Rate Constant for the Quenching of Metastable $O_2(^1\Sigma)$ Molecules*, Int. J. Chem. Kinet., 17, 1155-1167, 1985
- [83] R. J. O'Brien, G. H. Myers, *Direct Flow Measurements of $O_2(b^1\Sigma)$ Quenching Rates*, J. Chem. Phys., 53, 3832 ff., 1970
- [84] M. J. Lopez-Gonzalez, R. Rodrigo, 19th Annu. Europ. Meeting on Atmospheric Studies by Optical Methods, Kiruna, Sweden, 76 ff., 1992
- [85] M. J. Lopez-Gonzalez, J. J. Lopez-Moreno, R. Rodrigo, *Altitude Profiles of the Atmosphere Systems of O_2 and of the Green Line Emission*, Planet Space Sci., 40, 783-795, 1992
- [86] J. E. Frederick, D. W. Rusch, *On the Chemistry of Metastable Atomic Nitrogen in the F Region deduced from Simultaneous Satellite Measurements of the 5200 Å Airglow and Atmospheric Composition*, J. Geophys. Res., 82, 3509-3517, 1977
- [87] D. Hussain, S. K. Mitra, A. N. Young, *Kinetic Study of Electronically Excited Nitrogen Atoms $N(^2D, ^2P)$ by Attenuation of Atomic Resonance Radiation in Vacuum Ultraviolet*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 70, 1721-1731, 1974
- [88] D. Hussain, *The Reactivity of Electronically Excited Species*, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 81, 168-177, 1977
- [89] R. J. Donovan, D. Hussain, *Recent Advances in the Chemistry of Electronically Excited Atoms*, Chem. Rev., 70, 489-516, 1970
- [90] B. Eliasson, U. Kogelschatz, *Basic Data for Modeling of Electrical Discharges in Gases: Oxygen*, Tech. Rep. KLR 86-11C, Brown Boveri, 1986
- [91] J. S. Levine, *The Photochemistry of Atmosphere*, 1st ed. , New York, Academic, 1985
- [92] W. Felder, R. A. Young, *Quenching of $O(^1D)$ by $O(^3P)$* , J. Chem. Phys., 56, 6028 ff., 1972

- [93] I. C. Slanger, B. G. Wood, G. Black, *The Temperature Dependence of O(¹D) Quenching by O₂^{*}*, Chem. Phys. Lett., 17, 401-403, 1972
- [94] T. G. Slanger, G. Black, *The Product Channels in Quenching of O(¹S) by O₂(a¹Δ)*, J. Chem. Phys., 75, 2247-2251, 1981
- [95] G. London, R. Gilpin, H. I. Schiff, K. H. Welge, *Collisional Desactivation of O(¹S) by O₃ at Room Temperature*, J. Chem. Phys., 54, 4512 ff., 1971
- [96] M. Bollig, *Berechnung laminarer Kohlenwasserstoffflammen im Hinblick auf die Stickoxidbildung in Verbrennungsmotoren*, Dissertationsarbeit, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, 1998
- [97] Glaborg, 1991
- [98] W. Tsang, J. T. Herron, J. Chem. Phys. Ref. Data, 20, 609-663, 1991
- [99] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, J. Troe, J. Chem. Phys. Ref. Data, 18, 881 ff., 1989

Bildungsgang

Name: Ingo Mikulić
Geburtsdatum: 26. März 1969
Geburtsort: Würselen

Schulbildung:

1975 - 1979 Albert-Schweizer-Grundschule, Herzogenrath
1979 - 1988 Städtisches Gymnasium, Herzogenrath
Abschluß: Abitur

Hochschulstudium:

1988 - 1995 Studium der Physik, RWTH Aachen
Abschluß: Diplom

Assistenzzeit:

1996 - 2000 Wissenschaftlicher Angestellter,
Institut für Technische Mechanik, RWTH Aachen

Aachen, im Juli 2000