

**Entwicklung und Implementierung automatisch
reduzierter Reaktionsmechanismen für die Verbrennung
von Kohlenwasserstoffen**

von der Fakultät Energietechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Tilman Blasenbrey

geboren in Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.rer.nat. Ulrich Maas

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner

Tag der mündlichen Prüfung: 29.11.2000

Institut für Technische Verbrennung
der Universität Stuttgart

2000

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Einleitung	3
Kapitel 1. Dynamik reagierender Strömungen	7
Kapitel 2. Automatische Reduktion von Reaktionsmechanismen	11
1. Prinzip der ILDM Methode	11
2. Mathematisches Modell	11
3. Mehrdimensionales Fortsetzungsverfahren	16
4. Realisierbare und erreichte Zustände	24
5. Beispiele	32
Kapitel 3. Die hierarchische Struktur reduzierter Reaktionsmechanismen	39
1. Hierarchische Struktur der Kinetik höherer Kohlenwasserstoffe	41
2. Problematik komplexer Brennstoffe	42
3. Dynamik der Kinetik bei der Oxidation höherer Kohlenwasserstoffe	43
4. Hierarchische Struktur der ILDMs	51
Kapitel 4. Implementierung in CFD-Programmen	57
1. Prinzip der Implementierung	57
2. Implementierung der ILDM in CFD-Programmen	57

3. Projektion auf Reaktionsfortschrittsvariablen	61
4. Bereich außerhalb des ILDM-Bereiches	67
Kapitel 5. Kopplung reduzierter Kinetiken mit Strömung und Transportprozessen	71
1. Wechselwirkung von physikalischen mit chemischen Prozessen	71
Kapitel 6. ILDMs zur Berechnung von laminaren Flammen	75
1. Lokale Dimension der ILDM	75
2. Reduzierte Beschreibung der Transportprozesse im laminaren Fall	78
3. Berechnung laminarer Flammen	81
Kapitel 7. ILDMs zur Berechnung von turbulenten Flammen	93
1. Turbulente reaktive Strömungen	93
Zusammenfassung	107
Anhang A. Hierarchische Struktur der ILDMs	111
Symbolverzeichnis	113
Literaturverzeichnis	115

Abstract

During the simulation of a reacting flow the conservation equation of each species have to be solved which is not feasible in most cases using detailed mechanisms because of the enormous computational effort which would be necessary. However, an enormous amount of CPU-time can be saved by using reduced reaction mechanisms. This work presents techniques to reduce large chemical reaction mechanisms and the implementation of the reduced schemes in CFD- (*computational fluid dynamics*) codes. The chemical kinetics of combustion processes is automatically reduced by the ILDM (*intrinsic low dimensional manifolds*) method. Starting with detailed reaction mechanisms comprising several hundred reactions and species a reduced system described by only a few (1-4) reaction progress variables is obtained.

In the first chapter of this work the fundamental dynamical properties of reacting flows and in particular combustion processes are presented.

The mathematical formulation and the basic ideas of the ILDM method are presented in the second chapter. The ILDM-approach uses the fact that in typical reaction systems a large number of chemical processes are so fast that they are not rate limiting and can be decoupled. All the method does is to identify intrinsic low-dimensional manifolds in the state space with the property that after a short relaxation time the thermochemical state of the system has relaxed onto these attracting low-dimensional manifolds. The numerical procedure for the identification of the ILDMs is described. It is based on a multidimensional pathfollowing method. The results, i.e. the reduced mechanisms, can be tabulated for subsequent use in CFD-codes.

The third chapter focuses on the combustion of higher hydrocarbons. The typical behaviour of the kinetic of higher hydrocarbons is investigated. The most important result is the hierarchical structure of the reaction mechanisms which is reflected in the structure of the ILDM.

The implementation of the ILDMs in CFD-codes is presented in the fourth chapter. Two methods are shown, namely the use of tabulated ILDMs using generalized coordinates and secondly, the use of an easy lookup table.

The interaction of chemical and physical processes is investigated in the fifth chapter. The submodels and the coupling of them is presented in a general context first. Then the special cases of laminar and turbulent reactive flows are treated in the last two chapters.

Einleitung

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe gehört zu den ältesten Technologien überhaupt. Auf Grund ihrer Auswirkungen auf die Umwelt (z.B. Schadstoffbildung) werden Verbrennungsprozesse intensiv erforscht. Die Zielsetzung ist dabei auf ein Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse und die ressourcenschonende, umweltverträgliche technische Nutzung von Verbrennungsvorgängen gerichtet. Neben neuen experimentellen Methoden wie der Laserspektroskopie, gewinnen numerische Simulationen zunehmend an Bedeutung. Nicht zuletzt die schnelle Entwicklung der Computer ermöglichte den Fortschritt auf dem Gebiet der numerischen Modellierung von Verbrennungsprozessen. Um die komplexen Vorgänge eines Verbrennungsvorgangs verstehen zu können, ist ein Zusammenspiel von Simulation und Experiment von besonderer Bedeutung. Einerseits sind Experimente unabdingbar um Simulationen zu validieren und um Modelle zu entwickeln. Auf der anderen Seite erlauben Simulationsergebnisse aber auch detaillierte Analysen, die beispielsweise zu einer gezielten Interpretation von Meßergebnissen führen können.

Die Verbrennungsforschung basiert auf drei Grundpfeilern: der Simulation, der Theorie und dem Experiment. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Simulation. Um einen Verbrennungsvorgang numerisch beschreiben zu können, muß das System zuerst mathematisch beschrieben werden. Dazu wurden Modelle entwickelt, die die physikalisch-chemischen Prozesse detailliert erfassen. Es wäre nun wünschenswert, daß sich alle Systeme direkt mit einer detaillierten Beschreibung berechnen lassen. Dies führt jedoch zu einem derart großen Rechenaufwand, der selbst mit den heutigen 'Supercomputern' nur in Ausnahmefällen zu bewältigen ist. Um technische Systeme simulieren zu können, muß man deshalb auf vereinfachte Teilmodelle zurückgreifen. Diese Teilmodelle können ausgehend von detaillierten Modellen oder von experimentellen Ergebnissen entwickelt werden. Geht man von einer detaillierten mathematischen Beschreibung aus, so hat man den Vorteil, daß sich der Fehler des Modells direkt abschätzen läßt. Verwendet man dagegen rein phänomenologische Ansätze, so läßt sich der Fehler nur durch direkten Vergleich mit experimentellen Ergebnissen abschätzen. Die Validierung der vereinfachten Teilmodelle erfolgt in jedem Fall durch Vergleiche der erhaltenen

Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten und mit Ergebnissen von Simulationen unter Verwendung von detaillierten Modellen. Vergleicht man eine Simulation unter Verwendung eines vereinfachten Teilmodells mit einer Simulation, bei der detaillierte Teilmodelle verwendet werden, so kann die Abweichung, die rein durch die Vereinfachung verursacht wird, bestimmt werden. Dies ist allerdings nur im Ausnahmefall sehr einfacher Systeme und Konfigurationen möglich.

Für die Modellentwicklung ist das Verständnis des Gesamtprozesses wichtig, da man mit einem vereinfachten Modell letztlich nur die Prozesse beschreiben möchte, die charakteristisch für das globale Verhalten des Gesamtsystems sind. Details sollen nur dann aufgelöst werden, wenn sie den Gesamtprozeß entscheidend beeinflussen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die chemische Kinetik von Verbrennungsprozessen unter Verwendung der Methode der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten (ILD M = *intrinsic low dimensional manifold*) automatisch vereinfacht. Dabei werden detaillierte Reaktionsmechanismen mit mehreren hundert Reaktionen und Spezies auf Systeme mit nur wenigen (1-4) Reaktionsfortschrittsvariablen reduziert. Bei der Simulation einer reaktiven Strömung muß für jede Spezies eine Erhaltungsgleichung gelöst werden, das bedeutet im Falle reduzierter Kinetik, daß nur noch für wenige Reaktionsfortschrittsvariablen eine Erhaltungsgleichung gelöst werden muß. Dies führt zu einer großen Einsparung an Rechenzeit.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit werden grundlegende dynamische Eigenschaften reagierender Strömungen vorgestellt. Diese Grundprinzipien werden in dem verwendeten Verfahren der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten (ILD M) ausgenutzt.

Im zweiten Kapitel wird zuerst das Grundprinzip der ILDM-Methode erklärt und die mathematische Formulierung vorgestellt. Daran schließt sich dann die numerische Umsetzung an, d.h. es wird ein geeignetes, dafür entwickeltes numerisches Verfahren vorgestellt. Die Lösungen, die ILDMs, werden dann tabelliert um sie in Simulationen einsetzen zu können. Abschließend werden noch typische Beispiele gezeigt.

Im dritten Kapitel wird näher auf komplexe Brennstoffe eingegangen. Es wird das typische Verhalten der Kinetik höherer Kohlenwasserstoffe untersucht. Das wichtigste Ergebnis wird die hierarchische Struktur der Reaktionsmechanismen sein, die dann zu einer Erweiterung des Algorithmus des ILDM-Verfahrens führt.

Die Implementierung der ILDMs in CFD-Programme (*Computational Fluid Dynamics*) wird im vierten Kapitel vorgestellt. Es wird sowohl die direkte Verwendung der tabellierten ILDMs als auch die Erzeugung und Verwendung von sogenannten Lookup-Tabellen gezeigt.

Im fünften Kapitel wird die Wechselwirkung zwischen chemischer Kinetik und physikalischen Prozessen behandelt. Die Teilmodelle und ihre Kopplung werden für den allgemeinen Fall vorgestellt. Als spezielle Beispiele werden dann im sechsten und siebten Kapitel laminare und turbulente reaktive Strömungen behandelt.

KAPITEL 1

Dynamik reagierender Strömungen

1.1. Zeitskalen reagierender Strömungen. In reagierenden Strömungen treten chemische und physikalische Prozesse gleichermaßen auf und wechselwirken miteinander. Man kann hierbei in kinetische Prozesse, Strömungsprozesse, Mischungs- und Transportprozesse unterscheiden. Die chemische Kinetik stellt dabei ein dynamisches System dar, das durch unterschiedlich schnelle Prozesse beschrieben wird. Man findet eine große Bandbreite an chemischen Zeitskalen, beginnend mit sehr langsamen Prozessen (wie z.B. der NO-Bildung) bis zu sehr schnellen Prozessen (wie Spezies im quasi-stationären Zuständen oder Reaktionen im partiellen Gleichgewicht). Demgegenüber findet man üblicherweise nur eine kleine Spanne der Zeitskalen an physikalischen Prozessen wie Turbulenz, molekularer Transport, etc. (siehe Abb. 1.1) [52]. Um Verbrennungsvorgänge zuverlässig

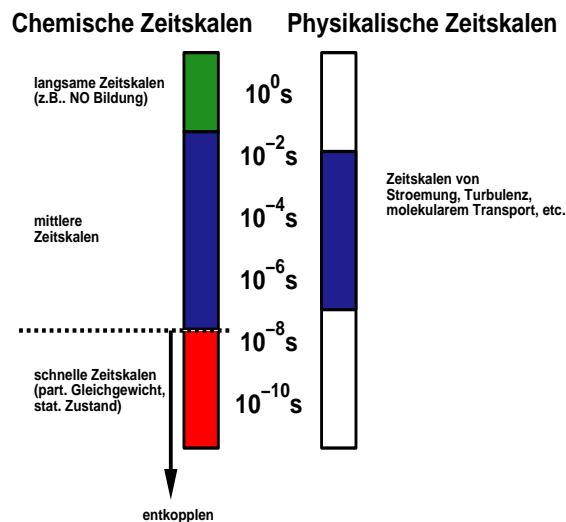


ABBILDUNG 1.1. Zeitskalen in Verbrennungsprozessen

beschreiben zu können, muß die Wechselwirkung zwischen Kinetik und physikalischen Prozessen berücksichtigt werden. Dies ist nur möglich, wenn die wenigen chemischen Zeitskalen noch aufgelöst werden, die in derselben Größenordnung liegen wie die der physikalischen Prozesse. Demzufolge können sehr langsame chemische

Prozesse oft als eingefroren angesehen werden, da sie nicht auf das Strömungsfeld bzw. die physikalischen Prozesse rückwirken. Die sehr schnellen Prozesse können entkoppelt werden. Die Entkopplung bedeutet, daß in dieser Beschreibung die schnellen Prozesse in ein lokales partielles Gleichgewicht relaxiert sind bzw. einen quasi-stationären Zustand erreicht haben. Da in Verbrennungssystemen die überwiegende Anzahl an chemischen Prozessen viel schneller ablaufen als die physikalischen Prozesse, können fast alle chemischen Moden des Systems als lokal relaxiert angesehen werden. Die Folge ist, daß das System mit nur wenigen Parametern (= (1-4) Reaktionsfortschrittsvariablen) ausreichend genau beschrieben werden kann.

1.2. Die Dynamik reagierender Strömungen im Zustandsraum. Die Dynamik reagierender Strömungen soll hier an einem typischen Beispiel aufskizziert werden. Hierzu soll die direkte numerische Simulation (DNS) einer zweidimensionalen turbulenten nicht-vorgemischten Flamme eines Wasserstoff-Luft Systems betrachtet werden. Es handelt sich hierbei um eine detaillierte Simulation der Wechselwirkung eines turbulenten Strömungsfeldes mit einer Flammenzone. Das unverbrannte Wasserstoff-Luft-Gemisch hat eine Temperatur von 298 K bei atmosphärischem Druck. Der Brennstoff setzt sich aus 25 Vol.% H_2 und 75 Vol.% N_2 zusammen. Der verwendete Reaktionsmechanismus des Wasserstoff-Luft Systems beinhaltet 9 Spezies und 38 Elementarreaktionen [33]. In Abb. 1.2 ist

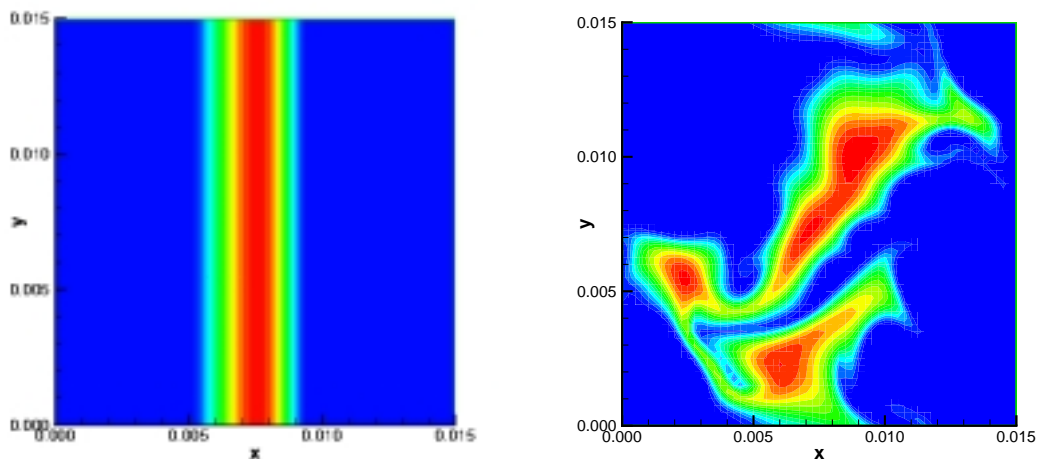


ABBILDUNG 1.2. DNS-Ergebnisse einer turbulenten Wasserstoffflamme [33]: Das Temperaturfeld ist im Ortsraum dargestellt (Kontur). Links: Anfangsbedingungen bei $t = 0$; Rechts: Lösung bei $t = 1.2$ ms nach Einwirkung des Turbulenzfeldes.

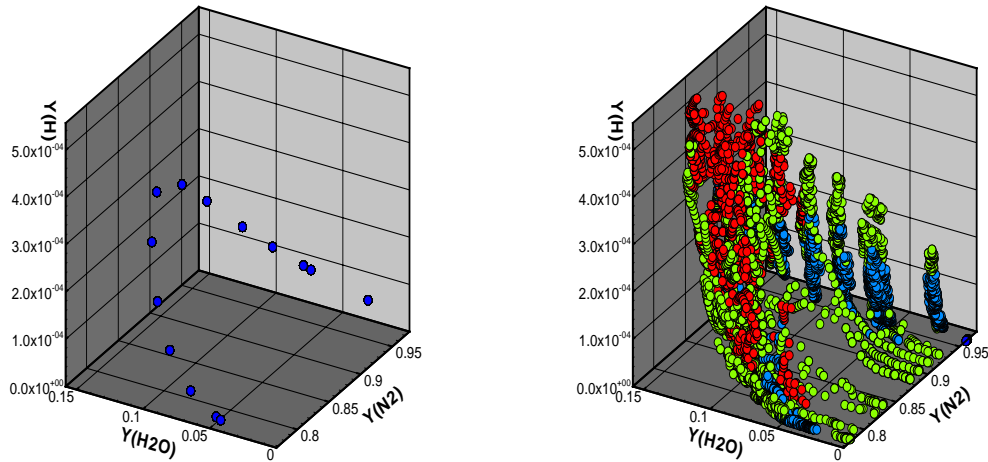


ABBILDUNG 1.3. Die DNS-Ergebnisse der obigen turbulenten Wasserstoffflamme sind hier im Zustandsraum aufgetragen [33]. Rechts: Die Farben der Symbole bezeichnen die Dimension der Hyperfläche um einen Fehler kleiner als 1.5% gegenüber der Rechnung mit voller Dimension (detailliertes Modell) zu erreichen (blau: 2D, grün: 3D, rot: 4D). Links: 1D Hyperfläche. Die Einheiten der Spezieskonzentrationen sind $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$.

die Temperaturverteilung der DNS im Ortsraum aufgetragen. Man erkennt deutlich, wie die Flamme durch das turbulente Strömungsfeld gestreckt und gekrümmt wird, was zu einer sehr komplexen räumlichen Struktur führt. Die dabei realisierten Zustände sind in Abb. 1.3 im Zustandsraum dargestellt, wobei der Unterraum, der durch die Massenbrüche der Spezies $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O-H}$ aufgespannt wird, ausgewählt ist. Im linken Diagramm sind alle DNS-Zustände bei $t = 0$ aufgetragen. Man erhält eine einfache Kurve im Zustandsraum, d.h. eine eindimensionale Struktur. Die DNS beginnt mit einer vorgegebenen eindimensionalen nicht-vorgemischten Flamme, so daß alle Spezieskonzentrationen eindeutige Funktionen des Mischungsbruchs sind, was hier gleichbedeutend mit der N_2 -Abhängigkeit ist. Davon ausgehend wird ein Turbulenzfeld überlagert. Das Verhalten ändert sich komplett mit der zeitlichen Entwicklung des Systems. Die Streuung der Punkte im Zustandsraum wird wesentlich breiter (siehe Abb. 1.3 (rechts)). Trotzdem erkennt man eindeutig eine Anhäufung von Zuständen auf mehrdimensionalen Hyperflächen, die sogenannte Attraktoren darstellen, auf welche das System relaxiert.

Bei der näheren Betrachtung von Abb. 1.3 (rechts) erkennt man deutliche Strukturen. Der Bereich der realisierten Zustände ist relativ klein im Vergleich zum

gesamten Zustandsraum. Es ist ein Beleg dafür, daß die schnellen chemischen Prozesse auf eine ILDM relaxieren, deren lokale Dimension abhängig von der physikalischen Störung und der chemischen Kinetik ist. Dabei gilt, daß je kleiner die Zeitskala der physikalischen Prozesse (wie Diffusion, Wärmeleitung, etc.) ist, desto weniger chemische Prozesse können als relaxiert oder in einem lokalen Gleichgewicht betrachtet werden und können somit auch entkoppelt werden. Untersucht man welcher lokalen Dimension der ILDM die einzelnen Zustände entsprechen, so erhält man die mit Farben gekennzeichneten Ergebnisse [33]. Mit anderen Worten es ist untersucht worden, wieviele chemische Prozesse berücksichtigt werden müssen um das System hinreichend genau zu beschreiben.

KAPITEL 2

Automatische Reduktion von Reaktionsmechanismen

1. Prinzip der ILDM Methode

In diesem Abschnitt wird das Grundprinzip vorgestellt, das bei der Methode der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten (kurz: ILDM) Anwendung findet. Es basiert auf den stark unterschiedlichen Zeitskalen, die bei typischen Verbrennungsprozessen auftreten. Wie in Kapitel 1 bereits ausgeführt, variieren einerseits die chemischen Zeitskalen über einen Bereich von mehreren Größenordnungen und auf der anderen Seite umfassen die physikalischen Zeitskalen typischerweise nur einen vergleichsweise kleinen Bereich (siehe Abb. 1.1). Die sehr schnellen chemischen Prozesse können folglich als relaxiert betrachtet werden und können daher vom System entkoppelt werden. Es stellt sich heraus, daß sehr viele chemische Prozesse so schnell ablaufen, daß sie in diesem Sinne als Gleichgewichtsprozess betrachtet werden können, d.h. Spezies sind in quasi-stationären Zuständen und Reaktionen befinden sich in partiellen Gleichgewichten.

Zur weiteren Illustration ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt wie die schnellen chemischen Prozesse auf einen eindimensionalen Attraktor, eine ILDM, relaxieren. Wenn man die langsamen und schnellen Prozesse identifizieren kann, dann können die schnellen Prozesse entkoppelt werden. Das gesamte kinetische System wird dann nur noch durch langsame Bewegungen auf der ILDM beschrieben, die von langsamen chemischen Prozessen herrühren. Die Folge ist, daß die wenigen noch zu lösenden Erhaltungsgleichungen auf den langsamen Unterraum projiziert werden können.

2. Mathematisches Modell

Das zuvor aufskizzierte ILDM-Prinzip muß mathematisch formuliert werden, bevor es in einen numerischen Algorithmus umgesetzt werden kann. Doch zuvor sollen noch ein paar Begriffe kurz erläutert werden, wobei nicht der Anspruch einer Vollständigkeit erhoben wird. Untersucht man dynamischen Systeme wie

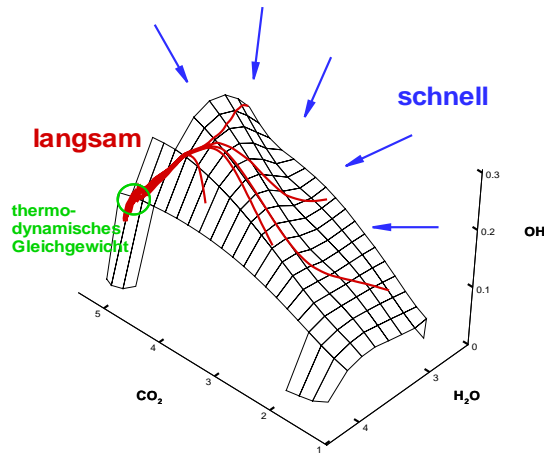


ABBILDUNG 2.1. Relaxation der schnellen Prozesse auf eine ILDM, die durch die langsamen Prozesse bestimmt ist. (Die Darstellung ist im Zustandsraum in den Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$.)

chemische Reaktionssysteme, so betrachtet man diese oft im Zustandsraum, weil dort das Verhalten der Systeme einfacher zu beschreiben ist. Der Übergang vom realen Raum (z.B. Ortsraum) in den Zustandsraum erhält man dadurch, daß ein Zustand des Systems durch einen Punkt im Zustandsraum beschrieben wird. Damit ist eine Kurve (auch als Trajektorie bezeichnet) im Zustandsraum die Abfolge von Zuständen, die den Reaktionsfortschritt einer speziellen Konfiguration (z.B. einer Flamme) beschreibt. Analoges gilt für Flächen im 2-dimensionalen bis n -dimensionalen Fall, weshalb man auch von Hyperflächen spricht. Diese Hyperflächen beschreiben im Kontext der ILDM, die möglichen Zustände in Abhängigkeit von den n Reaktionsfortschrittsvariablen, die durch die Kinetik bestimmt sind. Betrachtet man die Dynamik eines Systems, so stellt man fest, daß die zeitliche Entwicklung der Zustände, d.h. der Reaktionsfortschritt auf niedrigdimensionale Strukturen relaxieren. Man könnte auch sagen, daß sie von diesen angezogen werden und spricht daher von Attraktoren. Der einfachste Fall ist der Gleichgewichtspunkt des Systems, der einem 0-dimensionalen Attraktor entspricht, da das System, sofern es genügend Zeit hat, in diesen Punkt relaxiert. Diese Begriffe werden im folgenden für kinetische Systeme im Kontext der ILDM formuliert und verwendet.

In diesem Abschnitt soll das ILDM-Prinzip mathematisch formuliert werden, um die detaillierten kinetischen Systeme zu vereinfachen. Dazu betrachtet man ein reaktives System wie z.B. eine Flamme, das durch orts- und zeitabhängige thermokinetische Zustände $\boldsymbol{\psi}(\mathbf{r}, t) = (h, p, w_1, w_2, \dots, w_{n_s})^T$ definiert ist, wobei h die spezifische Enthalpie, p der Druck und w_i die Massenbrüche der einzelnen Spezies sind. Das Konzept der ILDM besteht darin, daß Korrelationen, die zwischen den thermokinetischen Variablen existieren, identifiziert werden und daß die schnellsten n_f chemischen Zeitskalen entkoppelt werden können. Dabei wird vorausgesetzt, daß die entkoppelten Zeitskalen viel kleiner sind als die charakteristischen physikalischen Zeitskalen; d.h. die zugehörigen physikalischen Prozesse wie beispielsweise molekularer Transport oder turbulentes Mischen sind viel langsamer als die entkoppelten Prozesse. Die charakteristischen physikalischen Zeitskalen können üblicherweise bei Kenntnis der reaktiven Strömungen im voraus abgeschätzt werden (z.B. durch die Bestimmung der Damköhlerzahl) [8, 38]. Im Rahmen der Reduktion von Reaktionsmechanismen wird im folgenden nur die reine Kinetik betrachtet. Nun stellt sich die Frage: Wie entwickeln sich zeitlich die thermokinetischen Zustände eines gegebenen Systems? Dazu müssen die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Enthalpie und Spezies gelöst werden. Die chemische Kinetik in detaillierter Formulierung wird durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) \quad (2.1)$$

wobei $\mathbf{F}(\boldsymbol{\psi})$ die chemischen Quellterme beinhaltet [24]. Nimmt man an, daß die n_f schnellsten Zeitskalen unendlich schnell sind (d.h. die n_f schnellsten Zeitskalen sind stets auf die lokalen ILDMs relaxiert), so kann der relaxierte Zustand über Gleichung (2.1) berechnet werden. Um die schnellen und langsamen Prozesse identifizieren zu können wird die lokale Jacobimatrix des Systems verwendet. Die Jacobimatrix $\mathbf{F}_{\boldsymbol{\psi}}$ wird in zwei invariante Unterräume zerlegt [18]

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_s \\ \tilde{\mathbf{Z}}_f \end{pmatrix} \mathbf{F}_{\boldsymbol{\psi}} \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_s & \mathbf{Z}_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{N}_s & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{N}_f \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

mit

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_s \\ \tilde{\mathbf{Z}}_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_s & \mathbf{Z}_f \end{pmatrix}^{-1} . \quad (2.3)$$

Die obigen Matrizen \mathbf{Z} spannen den rechten Eigenvektorraum und die Matrizen $\tilde{\mathbf{Z}}$ den linken Eigenvektorraum der Jakobimatrix auf. Die Zerlegung erfolgt dabei so, daß für die Eigenwertspektren von \mathbf{N}_s und \mathbf{N}_f gilt: $\lambda^{real}(\mathbf{N}_s) > \lambda^{real}(\mathbf{N}_f)$. Die Aufteilung der Unterräume entspricht einer Sortierung der Eigenwerte nach ihrer

Größe, was gleichbedeutend ist mit einer Sortierung der $n(= n_s + n_f)$ Prozesse nach ihren Zeitskalen. Die Matrix \mathbf{N}_s ist eine $(n_s \times n_s)$ -Matrix und die Matrix \mathbf{N}_f ist eine $(n_f \times n_f)$ -Matrix. Diese Matrixzerlegung in einen *schnellen* und einen *langsamen* Unterraum kann mittels Standardmethoden berechnet werden [18, 27].

Die $(n \times n_f)$ -Matrix \mathbf{Z}_f spannt den Unterraum der n_f schnellsten chemischen Prozesse auf, im folgenden auch als schneller Unterraum bezeichnet. Der Zusammenhang mit den Zeitskalen ist durch die Eigenwerte gegeben, die bekanntlich umgekehrt proportional dem Betrag der zugehörigen Zeitskalen sind. Analoges gilt für die $(n \times n_s)$ -Matrix \mathbf{Z}_s , die den Unterraum der n_s langsamsten chemischen Prozesse aufspannt und im folgenden als langsamer Unterraum bezeichnet wird. Die Matrizen \mathbf{Z} hängen also nur von $\boldsymbol{\psi}$ ab, jedoch nicht mehr explizit von der Zeit, weil das Gleichungssystem (2.1) autonom ist. Somit ändert sich \mathbf{Z} während der zeitlichen Entwicklung des chemischen Systems nur weil das System verschiedene thermokinetische Zustände $\boldsymbol{\psi}(t)$ annimmt. Eine genauere Abhandlung über die Zerlegung in invariante Unterräume findet sich in [31, 27].

Im nächsten Schritt werden die Zustände berechnet, die nach der Relaxation der schnellen Prozesse, d.h. entsprechend der kleinen Zeitskalen erreicht werden. Wendet man dafür die Definition der invarianten Unterräume (Gleichung (2.2) auf Gleichung (2.1)) an, so erhält man als Evolutionsgleichung

$$\frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_s & \mathbf{Z}_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_s \\ \tilde{\mathbf{Z}}_f \end{pmatrix} \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) \quad (2.4)$$

wobei die Prozesse im langsamen Unterraum \mathbf{Z}_s festgehalten sind. Das System kann sich somit nur noch mit den schnell relaxierenden Zeitskalen verändern und zwar solange bis es einen stationären Zustand erreicht hat. Die Lösung dieses gewöhnlichen Differentialgleichungssystems kann z.B. durch eine implizites Extrapolationsmethode [13, 12] erreicht werden. Das Ziel jedoch ist die stationäre Lösung für $(t \rightarrow \infty)$. Wendet man dies auf Gleichung (2.4) an, so erhält man

$$\mathbf{0} = \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_s & \mathbf{Z}_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_s \\ \tilde{\mathbf{Z}}_f \end{pmatrix} \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) \quad . \quad (2.5)$$

Damit ist die Mannigfaltigkeit durch das n_f -dimensionale Gleichungssystem (2.6) mit n Unbekannten

$$\tilde{\mathbf{Z}}_f(\boldsymbol{\psi}) \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) = \mathbf{0} \quad (2.6)$$

definiert. Bei der Lösung dieses Gleichungssystems treten jedoch einige Schwierigkeiten auf:

- Es ist ein n_f -dimensionales unterbestimmtes Gleichungssystem für n Unbekannte, daher müssen für die numerische Lösung noch Parametergleichungen hinzugefügt werden.
- Es ist ein kompliziertes nicht-lineares Gleichungssystem, indem sowohl $\tilde{\mathbf{Z}}_f$ als auch \mathbf{F} nicht-linear von $\boldsymbol{\psi}$ anhängen.
- Der thermokinetische Zustand $\boldsymbol{\psi}$ ist zusätzlich durch physikalische Randbedingungen wie z.B. eine positive Temperatur oder nicht negative Spezieskonzentrationen eingeschränkt.

Fügt man eine passende Parametrisierung hinzu, so ist die ILDM durch das Gleichungssystem (2.7) bestimmt.

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{P}}(\boldsymbol{\psi}) &= \mathbf{0} \\ \tilde{\mathbf{Z}}_f(\boldsymbol{\psi}) \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) &= \mathbf{0}\end{aligned}\tag{2.7}$$

wobei $\boldsymbol{\psi}$ im Unterraum R^n sein muß, der nur die erlaubten Zustände beinhaltet. Durch das Gleichungssystem (2.7) ist die ILDM vollständig definiert. Allerdings ist dieses Problem i.a. nicht mehr analytisch lösbar. Das numerische Verfahren hierfür wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

3. Mehrdimensionales Fortsetzungsverfahren

Es wird ein geeignetes numerisches Verfahren benötigt um die ILDMs zu berechnen und anschließend tabellieren zu können. Dazu müssen die ILDM-Gleichungen (2.7) gelöst werden, die eine n_s -dimensionale Mannigfaltigkeit im Zustandsraum durch das n_f -dimensionale Gleichungssystem

$$\tilde{\mathbf{Z}}_f(\mathbf{F}_\psi(\psi)) \cdot \mathbf{F}_\psi(\psi) = \mathbf{0} \quad (2.8)$$

beschreiben. Es handelt sich um ein unterbestimmtes n_f -dimensionales Gleichungssystem mit n Unbekannten ($n = n_f + n_s$). Damit dieses Gleichungssystem numerisch gelöst werden kann, sind zusätzliche Parametrisierungsgleichungen

$$\tilde{\mathbf{P}}(\psi) = \mathbf{0} \quad (2.9)$$

notwendig. Für die Wahl dieser Parametrisierung gibt es nun verschiedene Möglichkeiten. Wählt man beispielsweise eine konstante Parametrisierung über den gesamten Tabellierungsbereich [45], so kann man immer sicherstellen, daß die Tabellierungskordinaten eine physikalische Bedeutung haben. Die Vorteile sind:

- Eine anschauliche Bedeutung der Tabellierung und daher leichte Überprüfbarkeit,
- eine triviale Parametrisierungsgleichung mit einer konstanten vorgegebenen Parametrisierungsmatrix,
- die so erzeugte Tabelle läßt sich direkt in CFD-Programme implementieren.

Demgegenüber treten Probleme auf:

- In Teilbereichen der ILDM kann die fixe Parametrisierung schlecht konditioniert sein.
- Die Ränder der Mannigfaltigkeiten sind nicht automatisch bestimmbar.
- Die Auswahl der Tabellierungskordinaten muß vor der Berechnung erfolgen, dazu ist eine gute Kenntnis der Dynamik des Systems nötig, welche nicht immer vorliegt.

3.1. Fortsetzungsverfahren. Um diese Probleme zu lösen, wurde ein mehrdimensionales Fortsetzungsverfahren zur Tabellierung eingeführt. Dieses Verfahren hat den entscheidenden Vorteil anderen Strategien gegenüber, daß es eine lokal angepaßte Parametrisierung erlaubt. Die mathematische Formulierung der

Parametrisierungsgleichung hat dann folgende Form:

$$\mathbf{P}^p[\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\psi}_p] - \zeta \mathbf{d} = \mathbf{0} \quad (2.10)$$

wobei \mathbf{P}^p die lokale Parametrisierungsmatrix, \mathbf{d} ist ein Vektor der die Skalare der rechten Seite der Parametrisierung beinhaltet und ζ der lokale Fortsetzungsparameter ist. Die obige Parametrisierung geht dabei von einem Zustand $\boldsymbol{\psi}_p$ auf der Mannigfaltigkeit aus. Darauf aufbauend werden die weiteren Mannigfaltigkeitspunkte $\boldsymbol{\psi}$ durch eine lokale Parametrisierung bestimmt. Das hat zur Folge, daß die Parametrisierung lokal angepaßt werden kann, dem entspricht eine Richtungsanpassung des Parametrisierungsgitters. Gleichzeitig kann der Fortsetzungsparameter lokal verändert werden, was einer Schrittweitenanpassung entspricht. Das Pa-

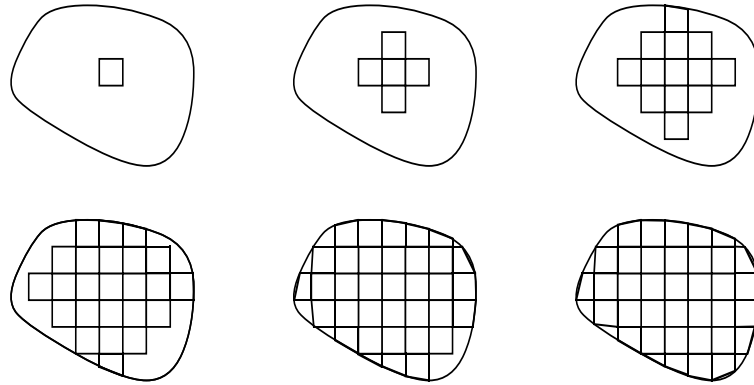


ABBILDUNG 2.2. Schematische Darstellung des sukzessiven Aufbaus des Parametrisierungsgitters.

rametrisierungsgitter wird somit sukzessive aufgebaut (siehe Abb. 2.2), wobei die Schrittweite und die Anbauart neuer Zellen der ILDM von Schritt zu Schritt ständig kontrolliert und angepaßt wird, wodurch ein nahezu optimal angepaßtes Gitter entsteht. Eine Voraussetzung dieser Methode ist, daß die Startzelle auf der Mannigfaltigkeit liegt. Sie kann beispielsweise das thermodynamische Gleichgewicht sein. Die Grenzen der Mannigfaltigkeiten können so automatisch bestimmt werden. Dieses Verfahren erlaubt zudem die Reduzierung des Tabellierungsbereichs auf das Gebiet, dessen Zustände in einer Anwendung auch tatsächlich auftreten können. Ebenso können zusätzliche Grenzen des Anwenders berücksichtigt werden.

Als numerisches Verfahren wird hier ein mehrdimensionales Fortsetzungsverfahren verwendet, das aus zwei grundlegenden Schritten besteht, dem 'predictor step' und dem 'corrector step'. Gestartet wird mit einem zuvor bestimmten oder vorgegebenen Punkt, der auf der Mannigfaltigkeit liegt. Im ersten Schritt wird dann

ein neuer Punkt im Zustandsraum vorhergesagt, indem die vorhandene Parametrisierung und Schrittweite verwendet wird. Dazu können Standardmethoden wie Tangenten- oder Sekantenverfahren verwendet werden [50]. Andernfalls verwendet man die explizite Eigenvektorinformation. Der vorhergesagte Zustand wird dabei durch die Bedingung

$$\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}_p + \zeta \mathbf{Z}_s \left[\mathbf{P}^p \mathbf{Z}_s \right]^{-1} \mathbf{d} \quad (2.11)$$

bestimmt. Da dieser Zustand i.a. nicht genau auf der ILDM liegt, muß sich eine Korrektur anschließen. Der Korrekturschritt kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Man kann dazu beispielsweise eine Pseudo-Zeit-Relaxation verwenden [31]. Es kann auch ein Newton-Verfahren mit vereinfachter analytischer Jakobimatrix zur Lösung verwendet werden, wobei auf eine skalierungsinvariante Formulierung der Mannigfaltigkeitsgleichungen geachtet werden muß [24, 25]. Um sich nicht von vornherein einschränken zu müssen, welchem Verfahren man den Vorzug gibt, können diese Verfahren kombiniert werden [27].

$$\eta \frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \begin{pmatrix} \mathbf{P}^p \\ \tilde{\mathbf{Z}}_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta \mathbf{d} - \mathbf{P}^p \left[\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\psi}_p \right] \\ \mathbf{C} \tilde{\mathbf{Z}}_f \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) \end{pmatrix} = \mathbf{G}(\boldsymbol{\psi}) \quad (2.12)$$

wobei \mathbf{C} eine $(n_f \times n_f)$ -Matrix ist. Dabei wird sowohl der vorhergesagte Zustand auf die Mannigfaltigkeit relaxiert als auch gleichzeitig die Parametrisierung anpaßt. Für $\eta = 0$ handelt es sich um ein nicht lineares Gleichungssystem, das mit einem Newtonverfahren gelöst werden kann und für $\eta = 1$ ist es die Pseudo-Zeit-Relaxation. Hier sei noch anzumerken, daß sich für $\mathbf{C} = -\mathbf{N}_f^{-1}$ leicht zeigen läßt, daß die genäherte Jakobimatrix $\mathbf{G}_{\boldsymbol{\psi}}$ gleich der negativen Einheitsmatrix ($\mathbf{G}_{\boldsymbol{\psi}} \approx -\mathbf{I}$) ist, d.h. die Steifheit des Gleichungssystems wird stark reduziert. Für den Sonderfall $\eta = 1$, $\mathbf{C} = \mathbf{I}$ und $\mathbf{P}^p = \tilde{\mathbf{Z}}_s$ geht das Gleichungssystem über in die Form

$$\frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) + \mathbf{Z}_s \mathbf{x}(\boldsymbol{\psi}) \quad . \quad (2.13)$$

Bei dieser Formulierung wird nur der vorhergesagte Zustand in den langsamen Unterraum projiziert.

In Abb. 2.3 ist der sukzessive Zellaufbau an einem Synthesegas-Luft System schematisch illustriert. Deutlich zu erkennen ist das lokal angepaßte Gitter. Sowohl die Zellgröße als auch die Richtungsvektoren der Zellen sind unterschiedlich von Zelle zu Zelle.

Zum Vergleich sei hier nochmals auf die Problematik einer konstanten Parametrisierung hingewiesen, bei der das Gitter über das gesamte Tabellierungsgebiet

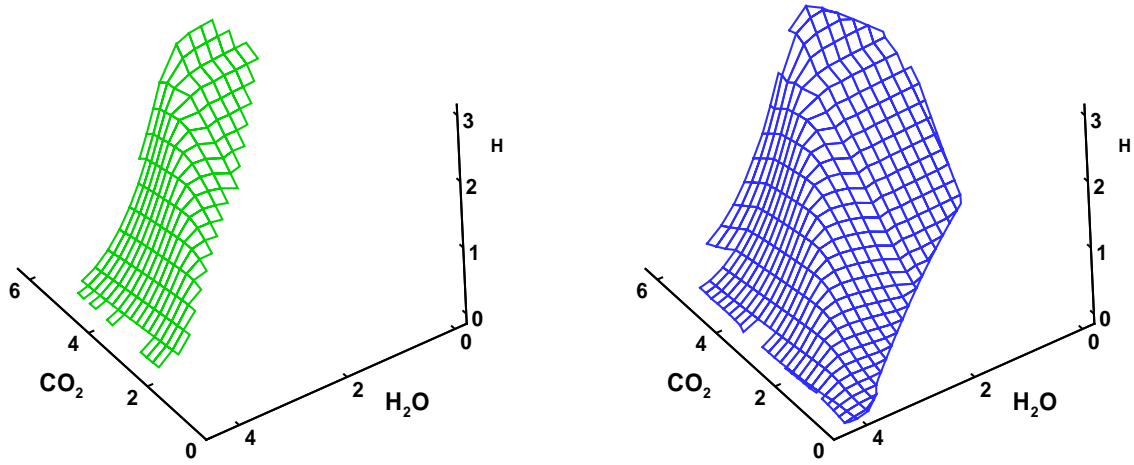


ABBILDUNG 2.3. Sukzessiver Gitteraufbau eines Synthesegas-Luft ILDM (Darstellung des Fortsetzungsverfahrens). Die 2D ILDMs sind im Unterraum ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-H}$) des Zustandsraums in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ dargestellt.

gleiche Zellen hätte. Die Darstellung (Abb. 2.3) illustriert nochmals wie sich die Parametrisierung anpaßt, was sich an dem verändernden Gitter zeigt. Außerdem kann man in Abb. 2.3 (rechts) erkennen wie gut der Rand der Mannigfaltigkeit parametrisiert ist. Bereits an dieser Stelle kann man sich vorstellen, welche Probleme bei einer konstanten Parametrisierung auftreten können. Die Bereiche, in denen sich die lokal angepaßte Parametrisierung stark ändert, z.B. an den Rändern der ILDM, sind bei konstanter Parametrisierung meist schlecht konditioniert oder sogar uneindeutig.

3.2. Identifizierung des Randes der Mannigfaltigkeit. Der Rand der Mannigfaltigkeit ist eine $(n_s - 1)$ -dimensionale Hyperfläche. Diese wird durch die Parametrisierungsgleichungen, die Mannigfaltigkeitgleichungen und eine zusätzliche Nebenbedingung bestimmt.

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathbf{Z}}_f(\mathbf{F}_\psi(\boldsymbol{\psi})) \cdot \mathbf{F}_\psi(\boldsymbol{\psi}) &= \mathbf{0} \\
 \mathbf{P}^p[\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\psi}_p] - \zeta \mathbf{d} &= \mathbf{0} \\
 \mathbf{T}[\boldsymbol{\psi}] &= \mathbf{0}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Die ersten beiden Gleichungssysteme beschreiben die Mannigfaltigkeit, das letzte Gleichungssystem beinhaltet die Nebenbedingungen. In das Gleichungssystem

$\mathbf{T}[\boldsymbol{\psi}]$ gehen z.B. physikalische Nebenbedingungen (wie $T > 0$, $w_i \geq 0$, etc.) ein. Als weitere Nebenbedingung lassen sich Konvexitätskriterien formulieren, die Tabellierungsbereiche ausschließen, in denen die Chemie vernachlässigbar ist oder Zustände auftreten die in einer Anwendung nicht realisierbar sind (siehe nächster Abschnitt 3.3). Genauso können zusätzliche Einschränkungen vom Anwender vorgegeben werden.

3.3. Festlegung der Dimension der ILDM. Bisher wurde stillschweigend über die genaue Festlegung der Dimension der ILDM, d.h. die Anzahl der berücksichtigten langsamen chemischen Prozesse hinweg gesehen. Für eine tabellierte ILDM ist es aber oft vorteilhaft, wenn mit einer konstanten Dimension gearbeitet wird. Der Grund liegt in der einfacheren Implementierung in CFD-Programmen (siehe Kapitel 4). Bei der Verwendung einer lokal angepaßten Dimension der ILDM wird auch die Tabellierungsstrategie aufwendiger, wobei es sich hier lediglich um ein Problem der Datenverwaltung handelt. Die optimale Dimension der ILDM ist gegeben durch Berücksichtigung folgender Anforderungen:

- die Dimension soll so klein als möglich sein (Ziel: CPU-Zeit und Speicher sparen) und
- gleichzeitig soll jedoch die Dimension groß genug sein um die nötige Genauigkeit zu gewährleisten.

Im Prinzip kann also die optimale Dimension auf drei Arten definiert werden:

- Die Mannigfaltigkeit kann eine feste Dimension über den gesamten Zustandsraum haben, die durch eine globale Zeitskala der reaktiven Strömung definiert ist und zwar so, daß nur die chemischen Zeitskalen entkoppelt sind, die schneller sind als die schnellsten physikalischen Zeitskalen. Dies ist keine sehr elegante Lösung, da sich die lokale Dimension der Mannigfaltigkeit über das physikalische Gebiet hinweg ändern kann. Beispielweise sind nahe dem chemischen Gleichgewicht i.a. mehr Moden relaxiert als in der Vorwärmzone einer Flamme.
- Die lokale Dimensionen der Mannigfaltigkeiten können unter Berücksichtigung der physikalischen Zeitskalen, wie z.B. Zeitskalen des molekularen Transports, bestimmt werden. Die Dimension der Mannigfaltigkeit ist begrenzt durch die langsamste chemische Zeitskala $\lambda_i^{\text{real}} > 1/\tau_{\text{phys}}$, die entkoppelt werden kann, wobei τ_{phys} die schnellste physikalische Zeitskala ist.

- Durch eine lokale Fehleranalyse kann die lokale Dimension der Mannigfaltigkeiten bestimmt werden. Sei ψ^0 ein beliebiger gegebener Zustand und ψ^{Mani} der zugehörige Punkt auf der lokalen Mannigfaltigkeit, der dadurch definiert ist, daß alle $n_f = n - n_s$ schnellsten Zeitskalen relaxiert sind. Damit definiert das minimale n_c die optimale lokale Dimension, wobei $\|\psi^{\text{Mani}} - \psi^0\| < \epsilon$ gilt. In diesem Fall muß keine physikalische Zeitskala ausgewählt werden, da die Dimension der Mannigfaltigkeit alleine vom lokalen Fehler ϵ abhängt. Falls z.B. die Diffusion schneller wird und dadurch mit chemischen Prozessen, die als relaxiert angenommen sind, koppelt, dann unterscheidet sich dieser Punkt ψ^0 von dem auf der Mannigfaltigkeit ψ^{Mani} . In diesem Fall wird die Dimension solange erhöht bis die Differenz kleiner als ϵ ist.

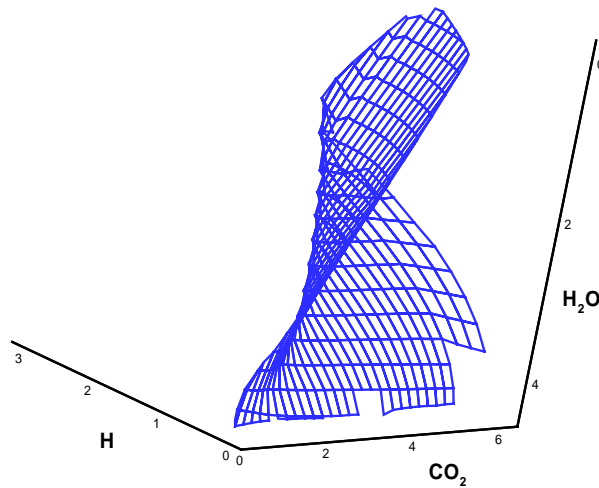


ABBILDUNG 2.4. Tabellierung eines 'turning points' (dargestellt im Zustandsraums in Einheiten $[\frac{w_i}{M_i}] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$).

3.4. Zusammenfassung des numerischen Verfahrens. Das oben beschriebene numerische Verfahren ist sehr robust. Es hat den Vorteil, daß selbst sogenannte 'turning points' (siehe Abb. 2.4) tabelliert werden können, da sich die Parametrisierung ständig anpaßt. Das Fortsetzungsverfahren beginnt immer mit einer Zelle, die Lösung der ILDM ist und definitionsgemäß wird diese Lösung nicht verlassen. Tritt nun ein weiterer Lösungsast auf, d.h. eine Bifurkation (siehe Abb. 2.5), so kann die zweite Lösung ebenfalls bestimmt werden. Das Verfahren hat auch keine prinzipiellen Einschränkungen bezüglich der Dimension der ILDMs (siehe Abb. 2.6, in der ein 3D Schnitt aus einer 5D Synthesegas ILDM dargestellt

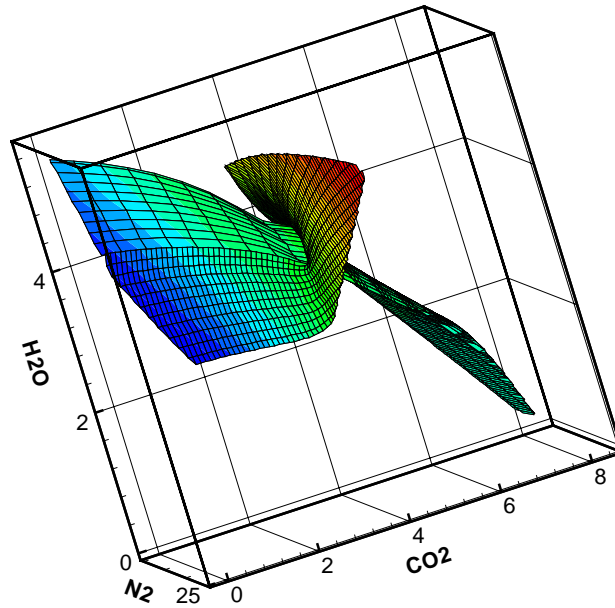


ABBILDUNG 2.5. ILDM mit Bifurkation [33] (dargestellt im Zustandsraums in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$).

ist). Im Grenzfall, daß die Dimension der Tabelle gleich der Modenzahl des Gesamtsystems wird, geht die ILDM in die exakte Lösung über, d.h. wird gleich der detaillierten Kinetik. Desweiteren ist die Gesamtdimension des Systems, in unserem Fall die Spezieszahl, prinzipiell nicht begrenzt. Mit anderen Worten auch komplexe Brennstoffe wie beispielsweise höhere Kohlenwasserstoffe lassen sich reduzieren (siehe Abb. 2.7). Das Verfahren ist soweit allgemein gehalten, daß es auch auf andere dynamische Systeme nicht nur auf Reaktionsmechanismen anwendbar ist. Im nächsten Kapitel wird auf die Nebenbedingungen eingegangen, die den realisierten Bereich einschränken.

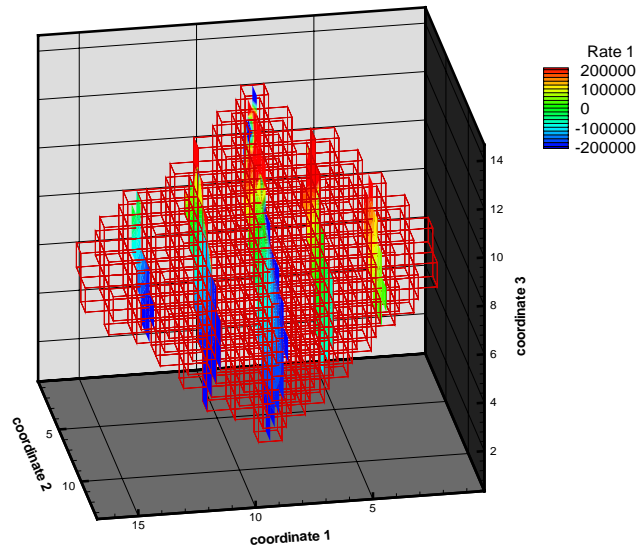


ABBILDUNG 2.6. 3D Projektion aus einer 5D ILDM eines Synthesegas-Luft Systems (dargestellt im Zustandsraum in generalisierten Koordinaten (ganzzahlige Reaktionsfortschrittsvariablen) in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$; Kontur: chemische Quellterme einer Reaktionsfortschrittsvariablen in Einheiten $\left[\frac{\dot{w}_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}\cdot\text{s}}$)

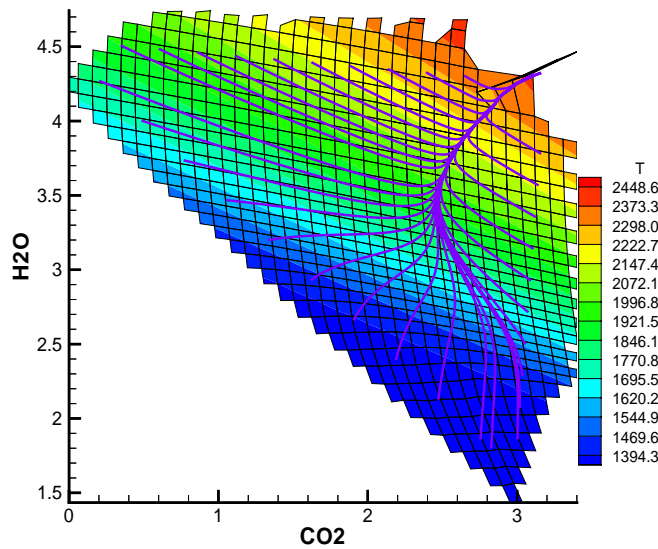


ABBILDUNG 2.7. 2D ILDM eines Dodekan-Luft Systems (dargestellt im Zustandsraum in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$; Kontur: Temperatur T in K).

4. Realisierbare und erreichte Zustände

Für die Tabellierung der ILDMs ist ein relativ großer Speicherbedarf notwendig. Dies kommt besonders zum Tragen, wenn man zu höherdimensionalen Tabellen oder Tabellen für komplexere Brennstoffe übergeht. Sollen beispielsweise Zündprozesse simuliert werden, so muß man höher dimensionale ILDMs verwenden.

Auf der anderen Seite ist bekannt, daß der Bereich im Zustandsraum, der tatsächlich bei einer typischen Anwendung auftritt, sich auf einen kleinen Ausschnitt des gesamten Zustandsraums begrenzt [33, 5, 46]. Somit kann der Speicherbedarf enorm reduziert werden, falls nur das Gebiet tabelliert wird, dessen Zustände auch tatsächlich in einem chemisch-physikalischen System auftreten. Dazu müssen diese Zustände während der Berechnung der ILDM identifiziert werden, so daß nur dieser Unterraum des gesamten Zustandsraums gespeichert wird.

Bereits bei den am Anfang gezeigten DNS-Ergebnisse haben die realisierten Zustände nur einen sehr kleinen Bereich des gesamten Zustandsraums eingenommen. Auf Grund ausführlicher Untersuchungen kann man festhalten, daß bei typischen Verbrennungsprozessen auftretende Zustände nur einen kleinen Unterraum des gesamten Zustandsraums ausmachen. In diesem Abschnitt werden Beispiele von ILDMs gezeigt, bei denen der Unterschied zwischen den physikalisch-chemisch erlaubten Zuständen und den in typischen Anwendungen realisierten Zuständen deutlich werden soll. In Abb. 2.8 wird dieser Sachverhalt erkennbar, darin sind Flammenprofile von laminaren vorgemischten Methan-Luft Flammenrechnungen mit unterschiedlichen Streckungsraten in einen 2-dimensionalen Unterraum des Zustandsraums projiziert worden. Es handelt sich dabei um ein Flameletregime, d.h. es wurde eine Bibliothek von laminaren Flammen in unterschiedlichsten Szenarien berechnet, die dann zur Beschreibung der Kinetik verwendet werden können. Die dargestellten Trajektorien entsprechen den eingenommenen Zuständen während des Reaktionsfortschritts der gestreckten und ungestreckten Flammen [32, 49]. Im $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Unterraum ist zusätzlich zu den Flammentrajektorien die Trajektorie der unendlich schnellen Mischung von unverbrannter und verbrannter Zusammensetzung eingezeichnet (gestrichelte Linie). Praktisch relevante Anwendungen können nur Zustände annehmen, die innerhalb dieses beschränkten Gebiets liegen, das alle Profile beinhaltet. Es ist folglich nicht notwendig für eine Anwendung den gesamten Zustandsraum zu beschreiben und zu tabellieren. Auch nicht alle physikalisch sinnvollen Zustände müssen tabelliert werden, sondern nur kleine Gebiete, die in der Anwendung tatsächlich auftretende

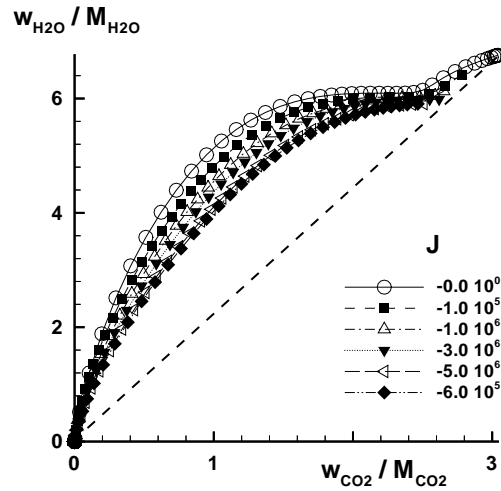


ABBILDUNG 2.8. Projektion der Trajektorien einer stöchiometrischen Methan-Luft Flamme im Zustandsraum auf die $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Ebene (in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$), wobei zur Berechnung ein detailliertes Transportmodell verwendet wurde ($Le \neq 1$ für alle Spezies).

Zustände beinhaltet [5]. Im nächsten Abschnitt wird ein Verfahren vorgestellt, das die Grenzen dieses Gebiet automatisch identifiziert.

4.1. Automatische Identifizierung der realisierten Bereiche. Im folgenden soll das Gebiet Ω der ILDM als *konvex* bezeichnet werden, falls keine chemischen und keine physikalischen Prozesse zu einer Bewegung im Zustandsraum führen, die das Gebiet der Mannigfaltigkeit verlassen. Mit anderen Worten alle möglichen Bildungsgeschwindigkeiten der beteiligten Prozesse sind auf dem Rand $\partial\Omega$ dieses Gebiets gleich Null oder in das Gebiet Ω gerichtet (siehe Abb. 2.9). Die auftretenden chemischen Prozesse sind durch die Kinetik gegeben. Die physikalischen Prozesse sind Konvektion, Diffusion und turbulente Mischungsprozesse. Eine einfache Betrachtung zeigt, daß dies in fast allen Fällen gegeben ist, wenn Ω konvex im geometrischem Sinne ist (im lokalen Tangentialraum der ILDM) und die chemische Reaktion auf dem Rand $\partial\Omega$ in das Gebiet gerichtet ist [7]. Wenn das konvexe Gebiet bestimmt ist, dann ist sichergestellt, daß alle Punkte des Zustandsraums, die zu Zuständen gehören, die auch chemisch-physikalisch auftreten können, innerhalb des konvexen Gebiets liegen. Dies bedeutet, daß während der Berechnung der Mannigfaltigkeit von Anfang an kontinuierlich alle Prozesse an den Rändern überprüft werden müssen. Falls sowohl die chemischen als auch die physikalischen Prozesse am Rand $\partial\Omega$ in das Gebiet Ω zeigen, dann besteht kein Grund das Gebiet Ω über diesen Rand hinaus zu vergrößern. Falls aber chemische

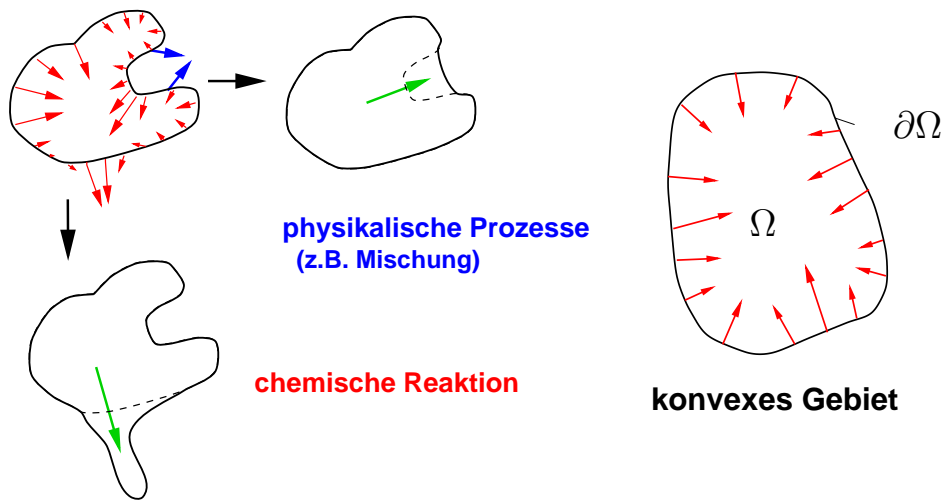


ABBILDUNG 2.9. Links: Schematische Darstellung der Auswirkungen der physikalischen und chemischen Prozesse auf den Gitteraufbau. Rechts: Konvexität der ILDMs.

oder physikalische Prozesse am Rand $\partial\Omega$ aus dem Gebiet Ω zeigen, dann muß das Gebiet Ω in dieser Richtung über den Rand hinaus vergrößert werden. Das Ergebnis des Verfahrens ist ein konvexes Gebiet (siehe Abb. 2.9 (rechts)) bei dem alle Prozesse am Rand des Gebiets in das Gebiet gerichtet sind oder verschwinden.

Die Quellterme der chemischen Kinetik sind eindeutige Funktionen der Zusammensetzung, d.h. sie sind explizit auf der Randzone $\partial\Omega$ bekannt. Die Gradienten der physikalischen Prozesse wie Diffusion, molekularer Transport, turbulentes Mischen, etc. sind abhängig von der Konfiguration des untersuchten Systems und müssen daher basierend auf den Eigenschaften des betrachteten Systems bestimmt werden. Im Falle eines turbulenten Mischungsprozesses, z.B. bei PDF (= *probability density function*)-Rechnungen, erhält man die Richtung des Mischungsprozesses zwischen zwei Punkten auf der Mannigfaltigkeit durch Projizieren der Mischungsvektoren ($\Psi^1 - \Psi^2$) auf die Mannigfaltigkeit (näheres hierzu siehe Kapitel 7).

Das Verfahren zum Aufbau einer konvexen Mannigfaltigkeit wurde in das mehrdimensionale Fortsetzungsverfahren implementiert um den konvexen chemisch-physikalischen Unterraum zu bestimmen. Bei diesem Verfahren wird das Parametrisierungsgitter sukzessive durch hinzufügen von Zellen aufgebaut (siehe Abschnitt 3) [28]. Um die Konvexität der Mannigfaltigkeit zu gewährleisten, muß jede Zelle mehrere Kriterien erfüllen bevor sie angebaut werden darf [7]. Die Richtungen, in die Zellen angebaut werden dürfen, ist durch Mischungsprozesse (z.B.

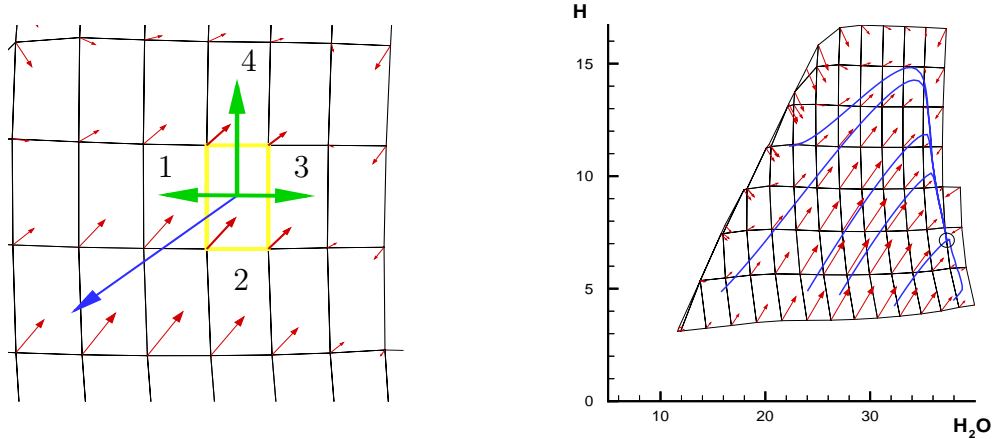


ABBILDUNG 2.10. Links: Schematische Darstellung des Zellaufbaus; physikalische Richtung (blauer Pfeil), chemische Richtungen (rote Pfeile) und die resultierenden Richtungen für den Zellenanbau (grüne Pfeile). Rechts: Resultierende konvexe ILDM im Zustandsraum (in Einheiten $[\frac{w_i}{M_i}] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$); Trajektorien (blaue Kurven) entsprechen dem Reaktionsfortschritt.

Mischung zwischen benachbarten Zellen, Mischung mit dem unverbrannten Gemisch, diffusive Prozesse, etc.) und durch chemische Reaktionsprozesse bestimmt. Der Zellaufbau ist schematisch in Abb. 2.10 (links) dargestellt. Der blaue Pfeil bezeichnet die Richtung der physikalischen Störung. Zusätzlich werden an jeder Ecke einer Zelle die chemischen Richtungen, d.h. die Richtungen des Reaktionsfortschritts (rote Pfeile), bestimmt. Zeigt einer dieser Prozesse aus der Zelle heraus, so muß in dieser Richtung eine weitere Zelle angebaut werden. Die resultierenden Anbaurichtungen (grüne Pfeile) ergeben sich so automatisch. Bei der verwendeten Parametrisierungsstrategie werden Zellen nur sukzessive angebaut, falls ein resultierender Vektor (grüne Pfeile) aus der Zelle hinaus zeigt. In Abb. 2.10 ist ein Beispiel dargestellt, in dem die Zellen 1,3 und 4 angebaut werden, wohingegen die Zelle 2 nicht hinzugefügt wird. In Abb. 2.11 wird diese Vorgehensweise exemplarisch an einem H₂-O₂ System gezeigt, der Zellaufbau erfolgt durch das Fortsetzungsverfahren unter Berücksichtigung der Konvexität. Auf diese Art und Weise erhält man ein konvexes Gebiet (Abb. 2.10 rechts), in dem alle Richtungsvektoren (Pfeile) auf dem Rand $\partial\Omega$ in das Gebiet Ω gerichtet sind.

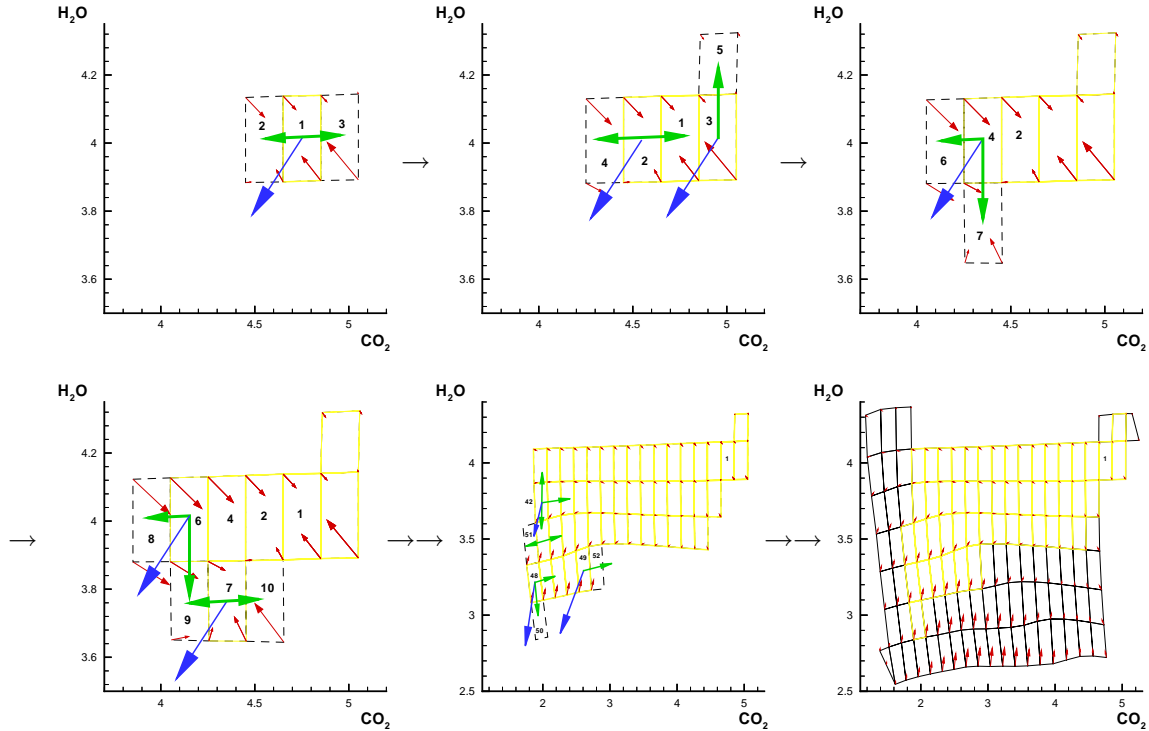


ABBILDUNG 2.11. Automatische Identifikation der Grenzen der ILDM (dargestellt im Zustandsraum in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$).

Angesichts der Tatsache, daß der physikalisch-chemisch relevante Bereich nur ein kleines Teilgebiet des gesamten Zustandsraum ist, steigt der Speicherbedarf mit steigender Dimension lange nicht so extrem an wie es mit herkömmlichen Tabellierungsstrategien (2^{dim}) der Fall wäre. Dies ist von besonderer Bedeutung im Falle von höherdimensionalen Tabellen, weil damit der Speicherbedarf für eine CFD-Anwendung um ein beträchtliches Maß sinkt. Gleichzeitig ist die Einschränkung auf den physikalisch-chemisch relevanten Bereich in keinsten Weise eine zusätzliche Vereinfachung des chemischen Systems, es ist lediglich eine Reduzierung des Tabellierungsgebietes im Hinblick auf den wirklich relevanten Unterraum. In Abb. 2.12 ist eine 3D ILDM eines Erdgas-Luft Systems in dem Unterraum der Reaktionsfortschrittsvariablen gezeigt. Es sind zwei Reaktionsfortschrittsvariablen und der Mischungsbruch als Tabellierungskoordinaten berücksichtigt. Besonders auffällig ist der kleine Bereich den die ILDM in Anspruch nimmt im Vergleich zum maximal möglichen Tabellierungsgebiet (siehe Abb. 2.12 (oben)). Der Grund dafür wird deutlich, wenn man sich die Verlöschungsgrenzen und die entsprechenden Luftzahlen berechnet, innerhalb der eine Flamme stabil brennen kann. In dem

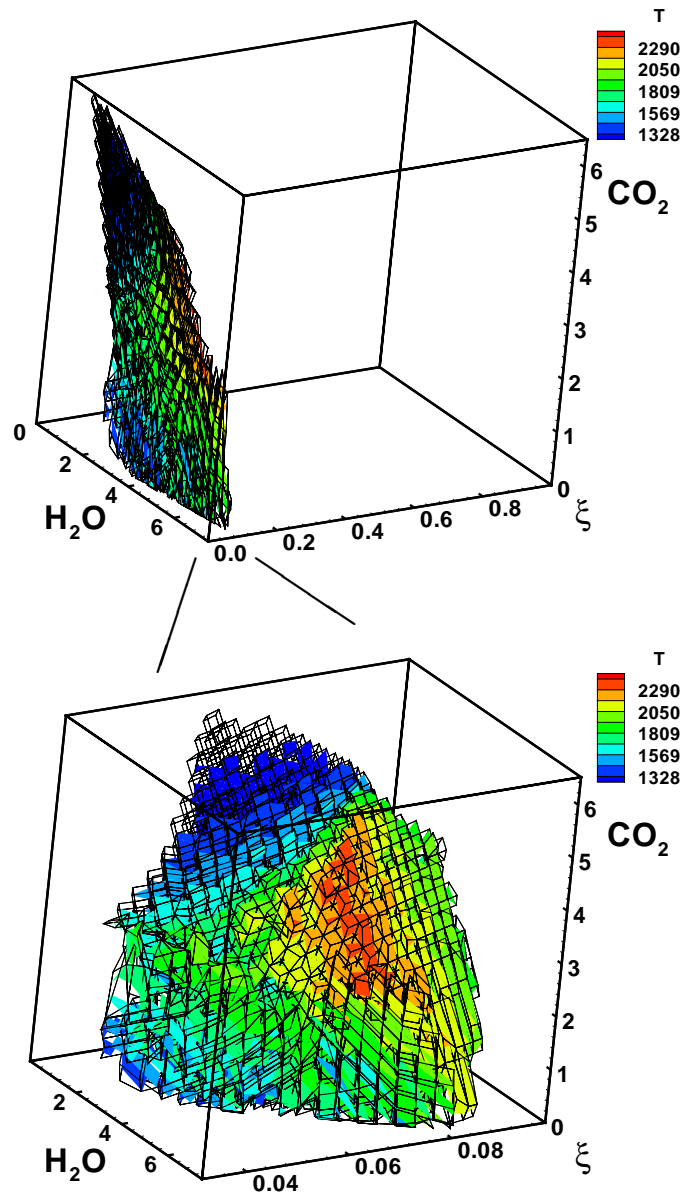


ABBILDUNG 2.12. Realisierter Tabellenbereich einer 3D ILDM eines Erdgas-Luft System, dabei wurde ein C_4 -Reaktionsmechanismus reduziert. Die Auftragung ist im $(\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Mischungsbruch) Unterraum des Zustandsraums in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$.

unteren Diagramm ist das Reaktionsgebiet, d.h. die ILDM nochmals vergrößert dargestellt. Der notwendige Speicherbedarf beträgt für dieses Beispiel nur ungefähr 5 % verglichen mit dem Speicherbedarf für den gesamten Zustandsraum.

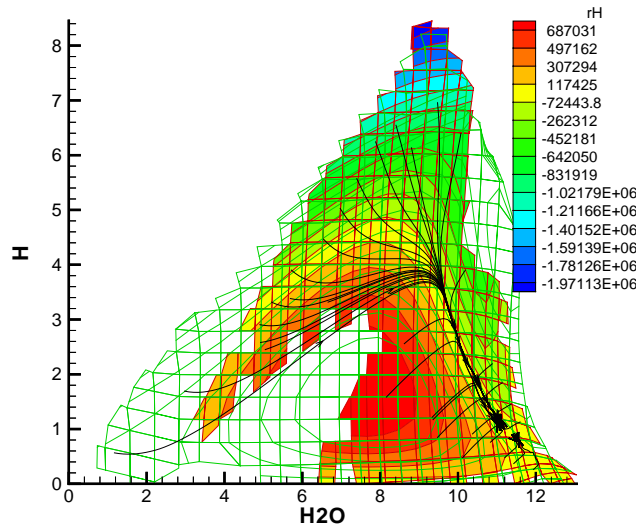


ABBILDUNG 2.13. 2D ILDM eines Wasserstoff-Luft Systems aufgetragen in der (H_2O - H) Ebene des Zustandsraums in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$; Kontur: $r\text{H}$ sind die chemischen Quellterme der Spezies H (in Einheiten $\left[\frac{\dot{w}_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}\cdot\text{s}}$).

In Abb. 2.13 ist eine 2D ILDM eines Wasserstoff-Luft Systems aufgetragen. Die Kontur und die Trajektorien geben den Reaktionsfortschritt wieder. Das Gitter entspricht einem erweiterten Tabellierungsbereich, in dem formal eine ILDM existiert, in dem jedoch nicht überall die Nebenbedingungen für ein physikalisch-chemisch sinnvolles Gebiet erfüllt sind. Das Konturgebiet ist das realisierbare Gebiet, d.h. der wirklich relevante Unterraum. Untersucht man beispielsweise eine turbulente Flamme, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem kleineren Konturgebiet und den entsprechenden DNS-Ergebnissen. Das scheinbare 'Loch' in der Tabelle stellt sich dabei als Zone nicht realisierter Zustände heraus.

Die oben vorgestellte Methode erlaubt es, die Grenzen einer konvexen ILDM automatisch zu bestimmen und zwar unabhängig von der spezifischen Anwendung [7]. Für die Tabellierungsmethode ist nur der detaillierte Reaktionsmechanismus und die gewünschte Dimension des vereinfachten Systems einzugeben. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist die Verringerung des Speicherbedarfs ohne irgendeines Informationsverlustes im tabellierten Bereich und ohne irgendeine weitere Vereinfachung des chemischen Systems. Dies erlaubt es, höher dimensionale Tabellen für die reduzierte Kinetik mit vertretbarem Speicherbedarf als Look-up-Tabellen von ILDMs zu generieren. Dabei haben höherdimensionale Mannigfaltigkeiten einen

kaum größeren Speicherbedarf als Mannigfaltigkeiten mit einer niedrigeren Dimension. Im Gegensatz zum gesamten Zustandsraum, bei dem jede Dimension gleich einer Raumdimension eingeht. Mit höherdimensionalen Mannigfaltigkeiten kann oft eine höhere Genauigkeit bzgl. der chemischen Kinetik erreicht werden, d.h. es dürfen auch schnellere physikalische Prozesse auftreten, wie dies bei der Simulation von Zündprozessen der Fall ist.

5. Beispiele

5.1. ILDMs des Methan-Luft Systems. In diesem Abschnitt werden Beispiele von intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten im Zustandsraum gezeigt. Das einfachste chemische Modell ist 'gemischt gleich verbrannt', d.h. eine 0-Schritt- bzw. Gleichgewichtschemie. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind alle chemischen Prozesse per Definition relaxiert, es ist also unabhängig von chemischen Prozessen. Der Gleichgewichtszustand ist damit durch die Enthalpie, den Druck und die Elementzusammensetzung (was gleichbedeutend mit dem Mischungsbruch ist) des Systems festgelegt. Exemplarisch sind in Abb. 2.14 die jeweiligen thermokinetischen Gleichgewichte eines Methan-Luft Systems in Abhängigkeit vom Mischungsbruch, der linear von der Spezieskonzentration N_2 abhängt (da diese im System nicht reagiert) aufgetragen. Das betrachtete Methan-Luft

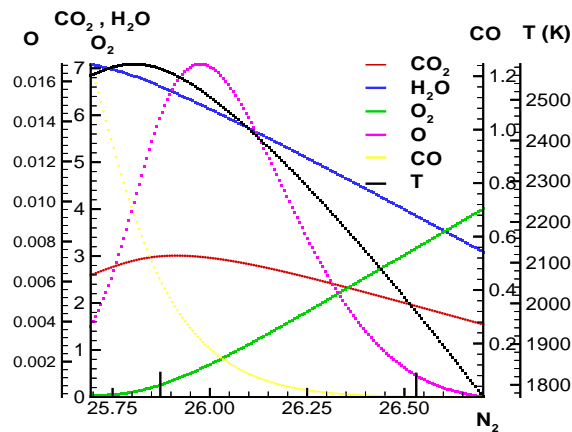


ABBILDUNG 2.14. Die thermokinetischen Gleichgewichtszustände sind in Abhängigkeit von dem Speziesmassenbruch N_2 in Einheiten von $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ aufgetragen.

System besteht aus 34 chemischen Spezies und 295 Elementarreaktionen [52]. Diese 0D ILDM beschreibt nur den Gleichgewichtszustand, chemische Prozesse werden als unendlich schnell angenommen. Als nächstes sollen nun zwei langsame chemische Prozesse berücksichtigt werden. Die Haupteigenschaften des Verbrennungssystems wie Wärmefreisetzung, Hauptspezies, etc. können mit nur zwei Reaktionsfortschrittsvariablen gut beschrieben werden. In Abb. 2.15 ist die Kinetik unter Berücksichtigung zweier chemischer Prozesse abgebildet. Man sieht die Abhängigkeit der ILDM von den Reaktionsfortschrittsvariablen CO_2 und H_2O

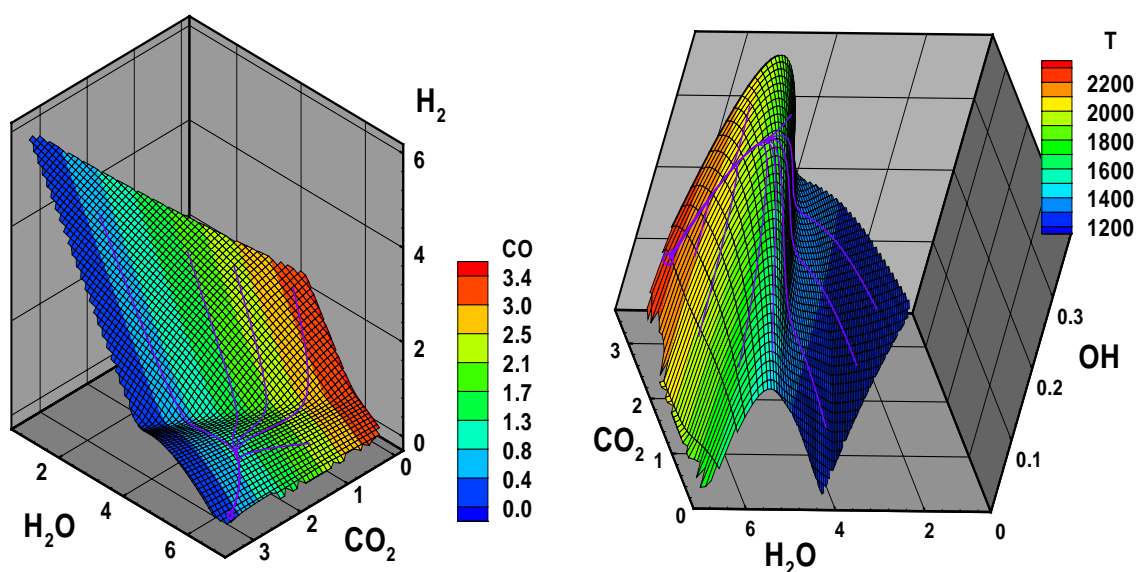


ABBILDUNG 2.15. Kinetik eines Methan-Luft Systems unter Berücksichtigung von zwei chemischen Prozessen: Das unverbrannte Gemisch hat eine Temperatur von 298 K bei einem Druck von 1 bar. Die Konzentrationen sind in Einheiten von Massenbrüche durch Molmassen [Mol/kg] und die Temperatur in K aufgetragen.

und der Temperatur (Abb. 2.15 (links)) und der Spezies OH (rechts). Diese Hyperflächen stellen das tabellierte vereinfachte chemische System dar. Bei einer näheren Betrachtung läßt sich bereits bei diesen einfachen Schaubildern eine Korrelation zwischen der Temperatur und der OH-Konzentration erkennen. Der Anstieg der OH-Konzentration geht einher mit einem Temperaturanstieg (Kontur). Vom Verständnis her ist das nicht weiter verwunderlich, da die OH-Konzentration ein Maximum in der Flammenfront besitzt und daher auch oft als Indikator für selbige verwendet wird. In dem Bereich des Zustandsraums ohne Gitter reichen zwei chemische Prozesse zur Beschreibung nicht mehr aus, es sind mehr als zwei langsame Prozesse dort zu berücksichtigen. Wenn man außerdem noch an Zwischenprodukten und Radikalen wie z.B. O-Atome, die bei der NO-Bildung eine Hauptrolle spielen, interessiert ist, dann werden mindestens 3 Reaktionsfortschrittsvariablen benötigt, da hier zusätzliche schnellere chemische Prozesse eine große Rolle spielen.

In Schaubild Abb. 2.16 ist eine 2-dimensionale Mannigfaltigkeit dargestellt. Auf der linken Seite ist der gesamte erlaubte Bereich im Zustandsraum tabelliert, d.h.

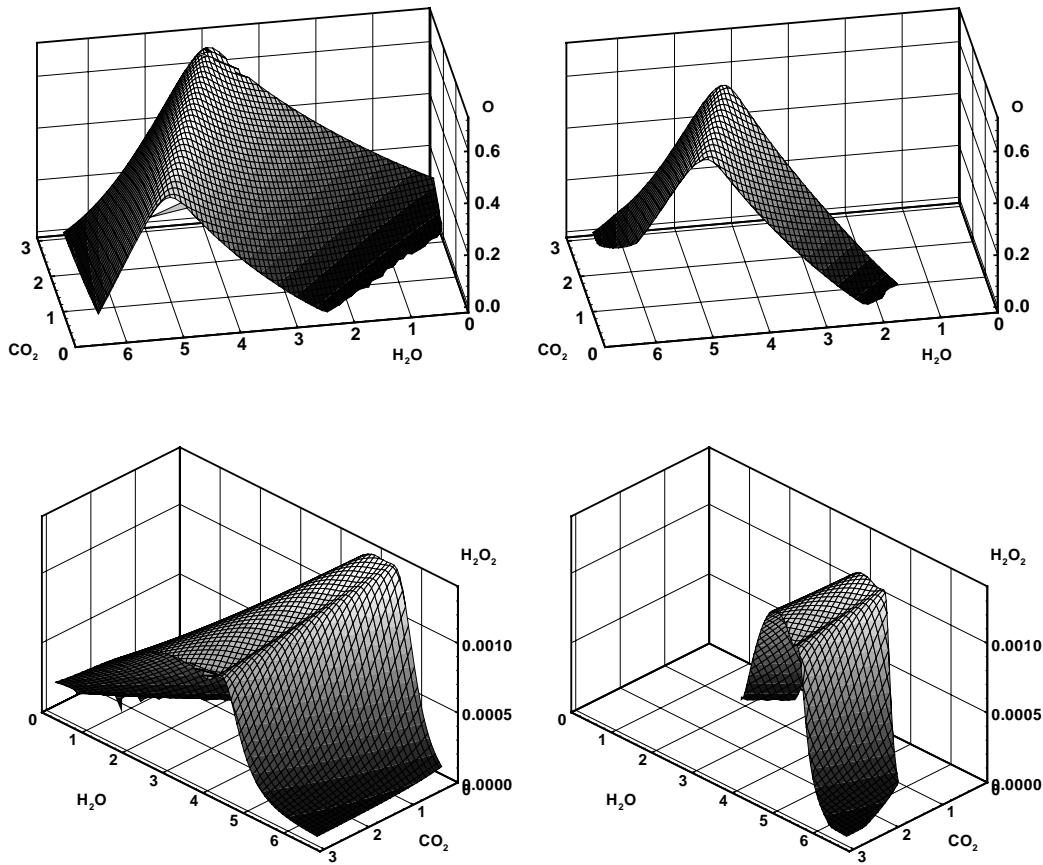


ABBILDUNG 2.16. 2-dimensionale Mannigfaltigkeit eines stöchiometrischen Methan-Luft Systems. Links: Erlaubter Bereich; Rechts: Erreichter Bereich; (Speziesmassenbrüche sind in Einheiten von $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ aufgetragen).

die chemisch-physikalisch zulässigen Zustände. Diese Mannigfaltigkeiten entsprechen den Flamelets in Abb. 2.8. Dem ist auf der rechten Seite eine Mannigfaltigkeit gegenüber gestellt, bei der der Tabellierungsbereich durch vorgegebene Grenzen des Anwenders eingeschränkt ist. Dies ist die einfachste Möglichkeit den Tabellierungsbereich einzuschränken um möglichst nur Zustände zu speichern, die in typischen Flammenrechnungen auch auftreten. Mit dieser Vorgehensweise kann sehr viel Speicherbedarf und Rechenzeit eingespart werden, was besonders an Bedeutung gewinnt, wenn man an höherdimensionale Mannigfaltigkeiten denkt. Letztere sind z.B. unumgänglich für Simulationen von Zündprozessen um eine hohe Genauigkeit gewährleisten zu können.

Die Verwendung der ILDMs als chemisches Teilmodell bei der Simulation hat den Vorteil, daß sich die ILDMs an die jeweilige Dynamik der Kinetik automatisch lokal anpassen. Somit kann ein detaillierter Reaktionsmechanismus herangezogen werden, der über einen großen Parameterbereich validiert ist um reduzierte Mechanismen für spezielle Parameter, beispielsweise für hohen Druck, zu erhalten. Es werden außer dem detaillierten Reaktionsmechanismus keine weiteren chemischen Informationen in das Reduktionsverfahren hineingesteckt. Das heißt, daß kein weiteres detailliertes Verständnis der Chemie ist notwendig.

Zur Illustration sind unten reduzierte Reaktionsmechanismen einer Methan-Luft Verbrennung bei hohen Drücken gezeigt und deren Dynamik mit der von chemischen Systemen bei atmosphärischem Druck verglichen. In Abb. 2.17 sind

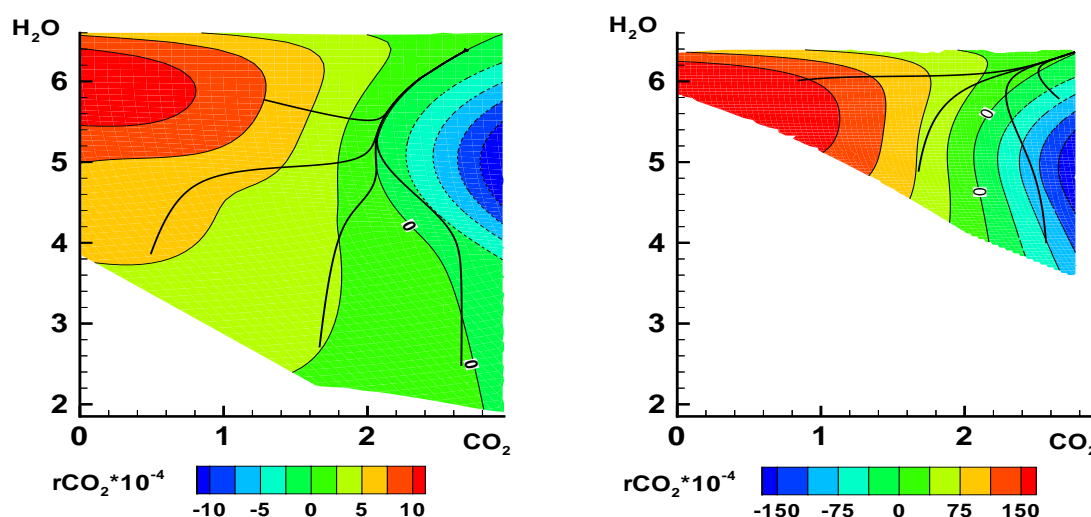


ABBILDUNG 2.17. 2-dimensionale Tabelle mit $w_{\text{CO}_2}/M_{\text{CO}_2}$ und $w_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}$ (in Einheiten von Mol/kg) als Tabellierungskoordinaten (Reaktionsfortschrittsvariablen). Die Kontur r_{CO_2} bezeichnet die Bildungsrate von CO_2 (in Einheiten $[\frac{\dot{w}_i}{M_i}] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}\cdot\text{s}}$) für verschiedene Drücke: 1 bar (links) und 20 bar (rechts). Die Trajektorien stellen den Reaktionsfortschritt dar, der im chemischen Gleichgewichtszustand endet.

die 2-dimensionale Mannigfaltigkeiten für eine stöchiometrische Methan-Luft Mischung bei 1 bar (links) und 20 bar (rechts) aufgetragen. Die Konturen stellen die Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeiten der Reaktionsfortschrittsvariablen ω_{CO_2} dar. Man kann leicht sehen, daß bei hohem Druck die chemischen Quellterme viel größer sind und somit die chemischen Prozesse schneller ablaufen. Auf der anderen Seite ist das Tabellierungsgebiet, in dem eine 2D ILDM existiert bei hohem

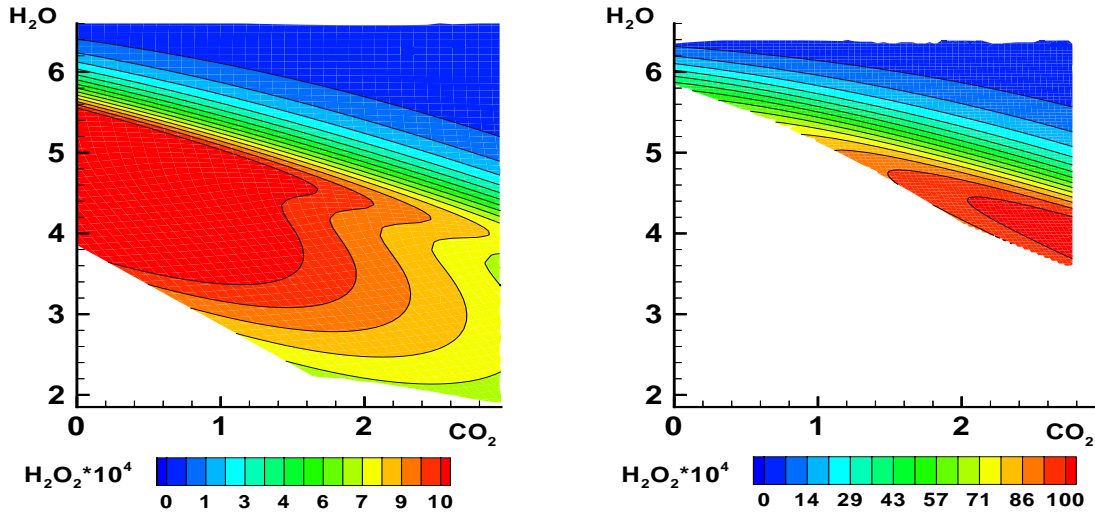
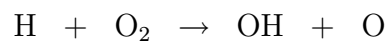


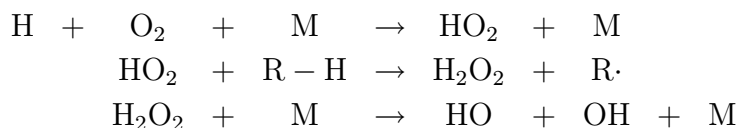
ABBILDUNG 2.18. Zwei-dimensionale ILDMs mit $w_{\text{CO}_2}/M_{\text{CO}_2}$ und $w_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}$ (in Einheiten von Mol/kg) als Tabellierungskoordinaten (Reaktionsfortschrittsvariablen). Die Kontur bezeichnet die Spezieskonzentration von $w_{\text{H}_2\text{O}_2}/M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ für verschiedene Drücke: 1 bar (links) und 20 bar (rechts).

Druck viel kleiner als bei niedrigerem Druck. Das bedeutet, daß die Dynamik der Kinetik bei hohem Druck viel schneller ist, sich aber zu einem großen Teil auf einen kleineren Bereich im Zustandsraum beschränkt. Die Trajektorien in Abb. 2.17 stellen den Reaktionsfortschritt dar, beginnend an unterschiedlichen Punkten auf der 2-dimensionalen Mannigfaltigkeit. Alle Trajektorien relaxieren zunächst auf eine Attraktorkurve (entsprechend einer 1-dimensionalen Mannigfaltigkeit) und enden schließlich im thermodynamischen Gleichgewichtspunkt (entsprechend einer 0-dimensionalen Mannigfaltigkeit). Im Niederdruckfall (1 bar) erscheint der 1-dimensionale Attraktor weit vor dem Gleichgewichtszustand, d.h. die Chemie kann durch eine 1-dimensionalen Mannigfaltigkeit über einen relativ großen Bereich im CO₂-H₂O Raum beschrieben werden. Im Gegensatz dazu ist im Hochdruckfall (20 bar) die 1-dimensionale Mannigfaltigkeit sehr viel kleiner. Dies bedeutet, daß bei hohem Druck zumindest zwei Reaktionsfortschrittsvariablen benötigt werden um die chemische Kinetik vernünftig zu beschreiben.

Es ist bekannt [52], daß bei hohem Druck neben der Reaktion



ein weiterer Kettenverzweigungsmechanismus von großer Bedeutung ist:



Die ILDM-Methode ist in der Lage, diesen Wechsel in der Charakteristik des chemischen Systems unter verschiedenen Bedingungen wiederzugeben, weil eine lokale Analyse des Reaktionsmechanismus durchgeführt wird. In Abb. 2.18 kann man die Änderung in der Kinetik gut erkennen, dazu ist die Spezieskonzentration von H_2O_2 als Kontur über den Reaktionsfortschrittsvariablen aufgetragen. Bei 20 bar (rechts) ist die Konzentration von H_2O_2 in den meisten Bereichen des Zustandsraums etwa um den Faktor 10 größer als bei 1 bar (links) [2].

5.2. ILDMs des iso-Oktan-Luft Systems. Als Beispiel eines komplexeren Systems ist in Abb. 2.19 ein iso-Oktan-Luft System abhängig von zwei chemischen Prozessen aufgetragen. Der detaillierte Reaktionsmechanismus des iso-Oktan Sy-

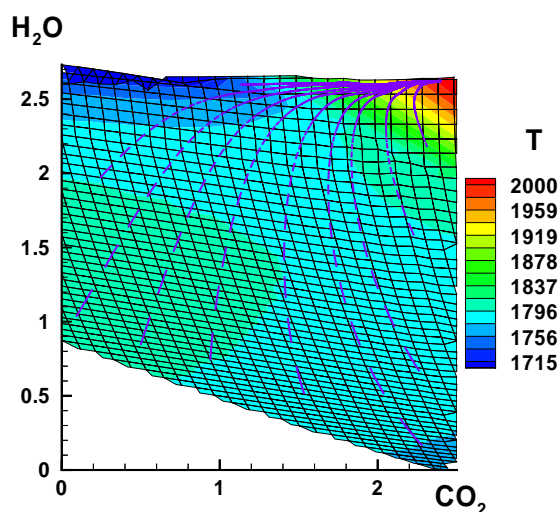


ABBILDUNG 2.19. Kinetik eines iso-Oktan-Luft Systems unter Berücksichtigung von zwei langsamen chemischen Prozessen. Die Spezies sind in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ und die Temperatur in K (Kontur) aufgetragen.

stems umfaßt 66 Spezies und 588 Elementareaktionen [44]. Es handelt sich hierbei um einen Modellkraftstoff für Benzin, der in der motorischen Verbrennung seine Anwendung findet [43].

KAPITEL 3

Die hierarchische Struktur reduzierter Reaktionsmechanismen

Typische technische Brennstoffe sind komplizierte Gemische von unterschiedlichen höheren Kohlenwasserstoffen. Erdgas beispielsweise beinhaltet neben der Hauptkomponente Methan verschieden große Anteile höherer Kohlenwasserstoffe und andere Komponenten wie Stickstoff. Im Falle von flüssigen Brennstoffen wie Otto- oder Dieselkraftstoffe oder Kerosin sind noch kompliziertere Gemische zu finden. Bei der Reduzierung durch die ILDM-Methode ergeben sich folgende Probleme, deren Lösung in diesem Abschnitt gezeigt werden soll:

- Die große Anzahl an Spezies führt zu sehr großen Gleichungssystemen, was den Rechenaufwand für die Berechnung und Tabellierung der ILDMs sehr groß macht.
- Die Komplexität der verwendeten Brennstoffe kann dazu führen, daß eine große Anzahl an Reaktionsfortschrittsvariablen zur Charakterisierung der Kinetik benötigt wird und damit die Dimension der ILDMs gegebenenfalls sehr groß wird.

Es ist also von großem Interesse festzustellen, ob diese ILDM-Methode in der Lage ist die Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe und deren Mischungen zu beschreiben. Die Schwierigkeit, die bei höheren Kohlenwasserstoffen auftreten könnte, wäre eine größere Zahl an langsamen chemischen Prozessen, die das System beschreiben. Dies würde bedeuten, daß auch eine größere Zahl an Reaktionsfortschrittsvariablen im reduzierten System notwendig wird. Günstigerweise ist dies nicht der Fall wie man in Abb. 3.1 sieht, in der die Struktur von Propan-Luft Flammen über einer radialen Koordinate aufgetragen ist. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung bei der Verwendung von 3 Reaktionsfortschrittsvariablen mit der detaillierten Kinetik. Dies bestätigt also das Verhalten, das für Methan-Luft Flammen bereits festgestellt wurde. Warum wenige (2 und 3) Reaktionsfortschrittsvariablen auch bei der Beschreibung der Kinetik höherer Kohlenwasserstoffe befriedigende Ergebnisse liefern, soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

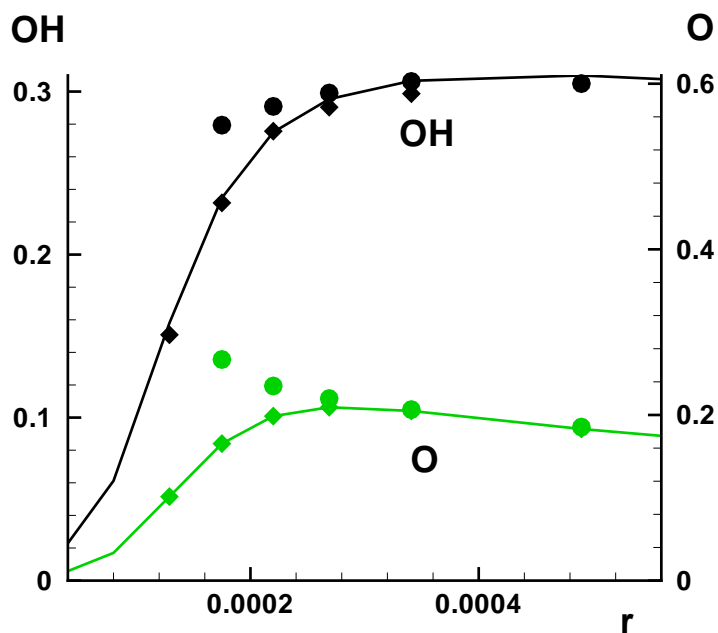


ABBILDUNG 3.1. Räumliche Flammenprofile einer stöchiometrischen laminaren freien Propan-Luft Flamme (nur die Flammenfront, die Hauptzone ist gezeigt). Linien: detaillierter Reaktionsmechanismus, Kreise: 2D ILDM und Rauten: 3D ILDM. Das unverbrannte Gemisch hat eine Temperatur von 300 K bei einem Druck von 1 bar. Die Konzentrationen sind als Massenbrüche durch Molmassen [Mol/kg] und r in m aufgetragen.

1. Hierarchische Struktur der Kinetik höherer Kohlenwasserstoffe

In diesem Abschnitt soll kurz auf die Struktur detaillierter Reaktionsmechanismen von Kohlenwasserstoffen eingegangen werden. Die Verbrennungsmechanismen höherer Kohlenwasserstoffe werden für die Hochtemperaturkinetik folgendermaßen konstruiert: Man geht von Mechanismen wie der H₂-, CO- und C₁-C₄-Oxidation aus und fügt die Reaktionen für den Zerfall von höheren Kohlenwasserstoffen hinzu (siehe Abb. 3.2). Es ist dabei allgemein bekannt, daß die Verbrennung höherer

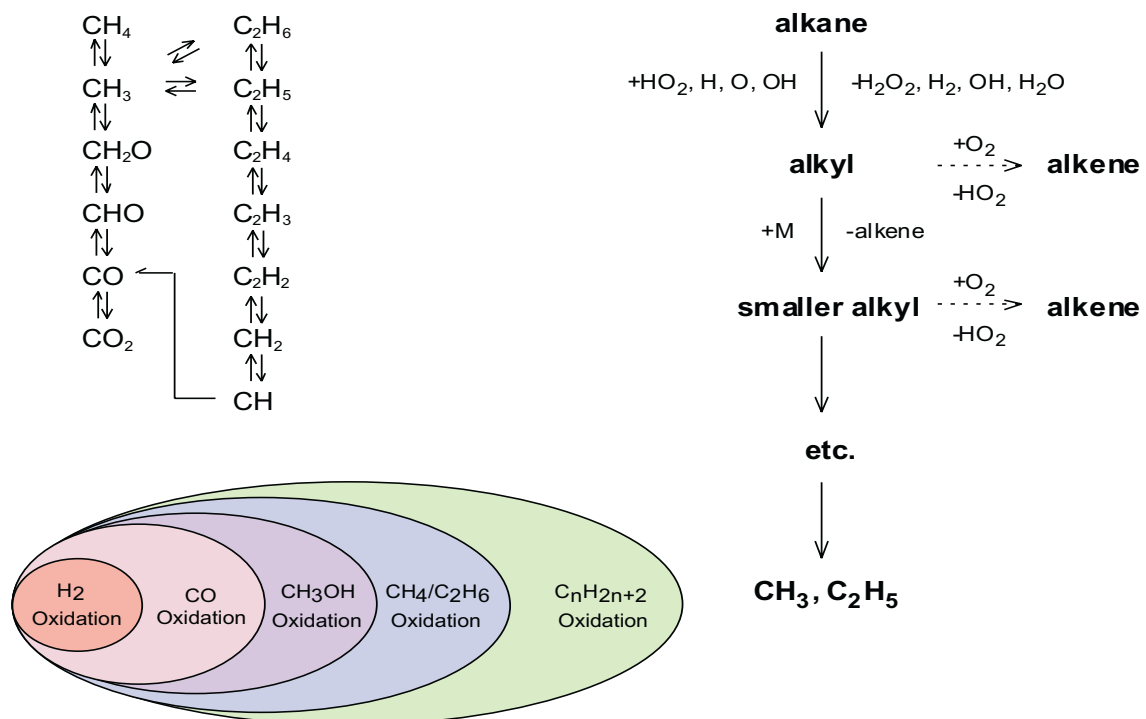


ABBILDUNG 3.2. Aufbau detaillierter chemischer Reaktionsmechanismen (nach [52]).

Kohlenwasserstoffe hierarchischen Strukturen unterliegt [51, 52], die sich in den detaillierten Mechanismen wiederfinden lassen. Beispielsweise beinhaltet ein Oktanverbrennungsmechanismus immer auch den Methanverbrennungsmechanismus, der wiederum den CO-Mechanismus beinhaltet, etc..

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, daß sich die hierarchische Struktur im vereinfachten chemischen Modell, das auf den intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten (ILDMS) basiert, wiederfindet [4]. Die Konsequenz ist, daß die ILDMs höherer Kohlenwasserstoffe ausgehend von bereits vorhandenen ILDMs

konstruiert werden können, die zu viel einfacheren Reaktionsmechanismen wie der C₁-C₂ oder C₁-C₄ Chemie gehören.

2. Problematik komplexer Brennstoffe

Detaillierte Reaktionsmechanismen der Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe beinhalten teilweise mehr als 1000 Spezies, die in mehreren Tausend Reaktionen reagieren. In homogenen Reaktoren oder laminaren Flammensimulationen ist deren Anwendung möglich, nicht jedoch in allgemeinen 3-dimensionalen turbulenten reaktiven Strömungen, da der Rechenaufwand viel zu hoch wäre. Daher muß man vereinfachte kinetische Modelle verwenden, die die Dynamik des Systems mit nur einer kleinen Anzahl (2-4) an Reaktionsfortschrittsvariablen beschreiben.

Auf den ersten Blick würde man erwarten, daß jedes chemische System, z.B. Methan-, Oktan-Verbrennung, usw., einen spezifischen reduzierten Reaktionsmechanismus benötigt. Auf der anderen Seite ist bekannt, daß das chemische Gleichgewicht nur eine Funktion der Enthalpie h , des Druckes p und der Elementzusammensetzung χ ist. Anders gesagt, falls zwei Systeme beispielsweise ein CO/H₂/O₂/N₂ System und ein C₈H₁₈/O₂/N₂ System die selben Erhaltungsgrößen $(h, p, \chi)^T$ haben und sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, so können sie sich nicht mehr an ihren Anfangszustand 'erinnern', die Systeme haben dasselbe chemische Gleichgewicht.

Wie weiter oben beschrieben wurde, erlaubt die Methode der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten eine Vereinfachung der chemischen Kinetiken, wobei angenommen wird, daß eine große Zahl an chemischen Prozessen schnell genug sind, daß diese vom System entkoppelt werden können. Das heißt also, daß eine 0-dimensionale ILDM dem Gleichgewichtspunkt entspricht, der wie oben erläutert nur von $(h, p, \chi)^T$ abhängt und nicht vom Anfangszustand oder von der genauen Struktur des Brennstoffs. Eine 1-dimensionale ILDM entspricht einem System, bei dem alle chemischen Prozesse bis auf einen in ein Gleichgewicht relaxiert sind und entsprechend sind es zwei chemische Prozesse bei einer 2-dimensionalen ILDM usw. In diesem Sinne ist es also von Interesse, ob z.B. eine 1-dimensionale ILDM vom spezifischen betrachteten System abhängt oder ob sie ähnlich dem Gleichgewichtswert unabhängig ist, das würde heißen, daß sie z.B. für ein CH₄- oder ein C₈H₁₈-System (mit gleichen Erhaltungsgrößen $(h, p, \chi)^T$) gleich ist.

Die Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe beginnt beispielsweise mit der Bildung von Alkylnradikalen durch H-Atomabstraktion. Diese Alkylnradikale zerfallen

dann sehr schnell in kleinere Fragmente. Dieser Kettenzerfall liefert dann die Ausgangsstoffe für kleinere Systeme wie die C_1 – C_4 -Oxidation [51, 52], welche dann über CH_2O und CO zu CO_2 reagieren (siehe Abb. 3.2). Die detaillierten Reaktionsmechanismen höherer Kohlenwasserstoffe werden dann wie folgt aufgebaut: Man verwendet z.B. einen C_1 - C_4 -Reaktionsmechanismus, welcher bereits das H_2 , CO , CH_3OH Teilsystem [52]) beinhaltet und fügt Reaktionen hinzu, die spezifisch für das betrachtete System sind [51, 9]. Mechanismen die auf diese Weise entwickelt worden sind, erlauben die Anwendbarkeit auch bei Teilsystemen, d.h. ein C_8H_{18} Verbrennungsmechanismus kann genauso für die Berechnung von CH_4 -Flammen verwendet werden. Dabei werden dann die zusätzlichen C_5 – C_8 -Reaktionen überflüssig und die Konzentrationen der C_5 – C_8 -Spezies sind praktisch gleich Null.

Die oben aufgeführten Beobachtungen führen zu den folgenden Fragen:

- Wird die hierarchische Struktur der detaillierten chemischen Kinetik in der Struktur der ILDMs wiedergegeben?
- Bis zu welcher Dimension der ILDMs für verschiedene Brennstoffe unterscheiden sich diese nicht, wenn die Enthalpie, der Druck und die Elementzusammensetzung vorgegeben sind?
- Ist es möglich, ein Verfahren zu entwickeln, das eine a priori Abschätzung erlaubt, ob ein Satz an Reaktionen hinzugefügt werden muß oder nicht, ohne daß sich die m -dimensionale Mannigfaltigkeit ändert?
- Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für die praktische Implementierung der ILDMs?

Im folgenden wird gezeigt, wie diese Fragen beantwortet werden können. Zunächst wird die Methode allgemein entwickelt. Zur weiteren Veranschaulichung werden Beispiele der Verbrennung von CO , CH_4 , i - C_8H_{18} und n - $C_{12}H_{26}$ Systemen gezeigt.

3. Dynamik der Kinetik bei der Oxidation höherer Kohlenwasserstoffe

Die Dynamik der Kohlenwasserstoffverbrennung ist anhand etlicher homogener Reaktorenrechnungen für verschiedene Brennstoffe und der entsprechenden ILDMs untersucht worden. Die Berechnungen basieren auf dem CO Oxidationsmechanismus [34] und dem C_1 - C_4 Mechanismus von Warnatz [52]. Für höherer Kohlenwasserstoffe sind Startreaktionen, die Radikale erzeugen und Kettenreaktionen, die einen β -Zerfall bewirken, hinzugefügt worden [9, 44, 39]. In Tabelle 3.1 sind die Charakteristika der verwendeten Reaktionsmechanismen aufgelistet. In den

Detaillierte Mechanismen und ILDMs						
Brennstoff		# Elemente	# Spezies	# Reaktionen	Dimension der ILDM	ref.
Dodekan	C_{12}	4	90	888	1D – 3D	[39]
iso-Oktan	C_8	4	66	588	1D – 4D	[44]
Methan	C_2	4	34	295	1D – 3D	[52]
Synthesegas	C_1	4	13	67	1D – 4D	[34]

TABELLE 3.1. Eigenschaften der verwendeten detaillierten Reaktionsmechanismen und die Dimension der verwendeten ILDMs.

Abbildungen 3.3 und 3.4 ist die 1D ILDM (Linie mit quadratischen Symbolen) und die 2D ILDM (Gitter) eines iso-Oktan-Luft Systems im Zustandsraum gezeigt. Die Trajektorien (farbige Linien) sind Berechnungen von homogenen Reaktoren mit sehr unterschiedlichen Brennstoffzusammensetzungen, die von Synthesegas (C_1) bis n-Dodekan (C_{12}) reichen. Eine Zusammenstellung der verwendeten Brennstoffe und Reaktionsmechanismen findet sich in Tabelle 3.2. Einige Brennstoffe beinhalten CO_2 und H_2O um sicherzustellen, daß alle Brennstoffe die selbe Elementzusammensetzung haben wie iso-Oktan. Alle Berechnungen wurden für eine Enthalpie von $h = 5.0 \cdot 10^5$ J/kg, einen Druck von $p = 1$ bar und den molaren Verhältnissen $C/O = 0.320$, $C/H = 0.444$ und $C/N = 0.085$ durchgeführt um den selben Gleichgewichtspunkt zu erreichen.

Die Berechnungen der homogenen Reaktoren sind alle mit detaillierten Reaktionsmechanismen durchgeführt worden entsprechend der Aufstellung in Tabelle 3.2. Die Ergebnisse der homogenen Reaktoren sind mit den entsprechenden ILDMs verglichen worden, die für die verschiedenen Reaktionsmechanismen berechnet wurden. Beispielsweise heißt das, daß der homogene Reaktor für ein Methan–Luft System sowohl mit einem Methan (C_1 – C_2) als auch mit einem iso-Oktan Mechanismus berechnet wurde und daß die Ergebnisse sowohl mit einer ILDM für das Methan–Luft System als auch mit einer ILDM für das iso-Oktan–Luft System verglichen wurde. Als Ergebnis ist festzuhalten, daß für ILDMs gleicher Dimension keine nennenswerte Unterschiede für alle verwendeten Systeme zu beobachten sind. In Abb. 3.3 und 3.4 sind einige Ergebnisse beispielhaft dargestellt.

Der Reaktionsfortschritt beginnt zunächst mit der Bildung von Radikalen, gefolgt von sehr schnellen chemischen Prozessen, die dann auf die niedrigdimensionalen

Homogener Reaktor	Reaktionsmechanismus			
	Dodekan	iso-Oktan	Methan	Synthesegas
Brennstoffzusammensetzung				
$C_{12}H_{26} + 0.4 CO_2$	x			
C_8H_{18}		x		
$C_8H_{16} + 2 C_3H_8 + C_2H_4$		x		
$C_6H_{10} + 2 CH_4$		x		
$C_4H_{10} + C_4H_8$		x		
$2 C_4H_{10} + C_3H_6 + 1.4 CO_2$	x	o		
$C_4H_{10} + C_3H_4 + CH_4$	o	x		
$C_4H_{10} + 2 C_2H_4$	o	x		
$C_4H_8 + C_3H_6 + CH_4$		x		
$C_4H_2 + 2 C_3H_8 + C_2H_4 + 0.4 CO_2$	x			
$C_3H_6 + C_2H_6 + C_2H_2 + CH_4$	o	x		
$C_3H_6 + 2 C_2H_4 + CH_4$	o	x		
$C_3H_4 + C_2H_2 + 3 CH_4$	o	x		
$C_3H_4 + C_2H_2 + 4 H_2O$	o	x		
$C_3H_3 + CH_4 + H_2$	o	x		
$2 C_3H_3 + C_2H_6 + 3 H_2O$	o	x		
$2 C_3H_3 + C_2H_4 + 4 H_2O$	o	x		
$C_2H_6 + 2 C_2H_2 + 2 CH_4$	o	x	x	
$2 C_2H_5 + 4 C_2H_2 + 4 CH_4 + H_2$	o	x	o	
$C_2H_4 + 2 C_2H_2 + 2 CH_4 + H_2$	o	x	o	
$C_2H_4 + 3 C_2H_2 + 4 CH_4 + 0.4 CO_2$	x	o		
$3 C_2H_2 + 2 CH_4 + 2 H_2O$	o	x	o	
$2 C_2H_2 + 3 CH_4 + H_2 + CO_2$	o	x	o	
$C_2H_2 + 4 CH_4 + 2 CO_2$	o	x	o	
$9 CH_4 + 7 CO$	o	x	o	
$9 CH_4 + 7 CO_2$	o	x	x	
$5 CH_3 + 3 CHO$	o	x	x	
$8 CO + 9 H_2$	o	x	x	x

TABELLE 3.2. Brennstoffzusammensetzung der verschiedenen homogenen Reaktoren und die verwendeten detaillierten Reaktionsmechanismen für die ILDMs. Bei allen chemischen Systemen ist die Elementzusammensetzung, der Druck ($p = 1\text{bar}$) und die Enthalpie ($h = 5.0 \times 10^5 J/kg$) die selbe. Die verwendete Luftzusammensetzung ist $N_2 = 79\%$, $O_2 = 21\%$. Die Berechnungen der homogenen Reaktoren, die mit dem Symbol 'x' gekennzeichnet sind, sind in Abb. 3.3 und Abb. 3.4 aufgetragen, die anderen, die mit dem Symbol 'o' gekennzeichnet sind, sind der Übersichtlichkeit halber in den Abbildungen nicht abgebildet.

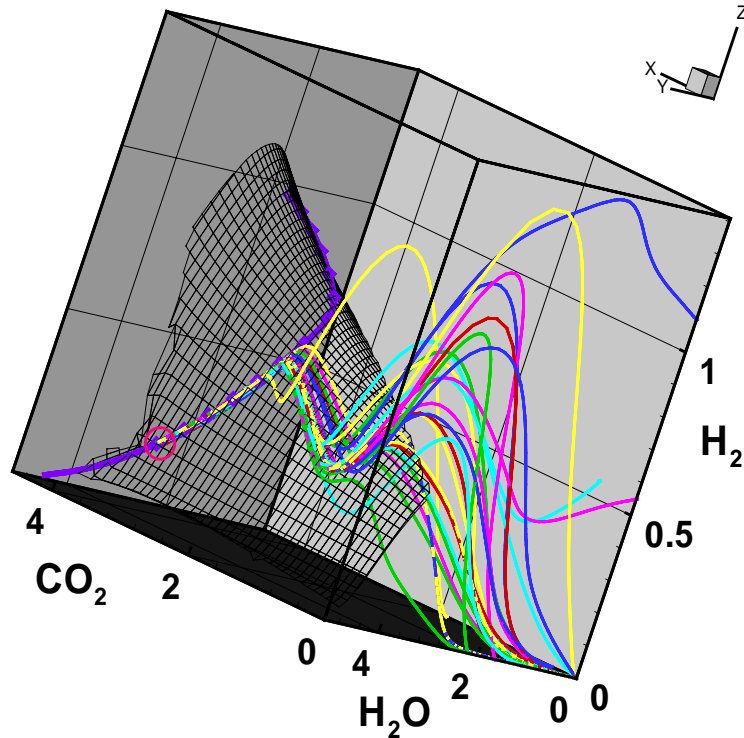


ABBILDUNG 3.3. 2D ILDM (schwarzes Gitter), 1D ILDM (lila Linie mit Symbolen), 0D ILDM (Gleichgewichtspunkt, roter Kreis) eines iso-Oktan-Luft Systems, die in der Projektion im Zustandsraum in den Koordinaten $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ aufgetragen sind. Die farbigen Linien sind Berechnungen des homogenen Reaktors für verschiedene Brennstoffe und mit verschiedenen verwendeten Reaktionsmechanismen (siehe Tabelle 3.1). Die Spezieskonzentrationen haben die Einheit $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$.

Mannigfaltigkeiten relaxieren, welche selbst durch langsame chemische Prozesse bestimmt sind. Die Trajektorien des Reaktionsfortschritts für die verschiedenen Anfangszustände treten schrittweise in die ILDMs mit abnehmender Dimension ein, d.h. zuerst in die 3D ILDM, danach in die 2D ILDM, die ihrerseits in der 3D ILDM enthalten ist, danach in die 1D ILDM, bis sie schließlich das thermodynamische Gleichgewicht (das der 0D ILDM entspricht) erreicht haben. Dieses typische Verhalten ist in Übereinstimmung mit der Theorie der ILDM-Methode [31]. Dieses Verhalten ist außerdem unabhängig vom Startpunkt im Zustandsraum, d.h. von der Brennstoffzusammensetzung, die durch vorgegebene Werte der Erhaltungsgrößen bestimmt ist (siehe [31]). Lediglich die Zustände (Punkte im Zustandsraum), wo die verschiedenen Trajektorien auf die ILDMs relaxieren, sind

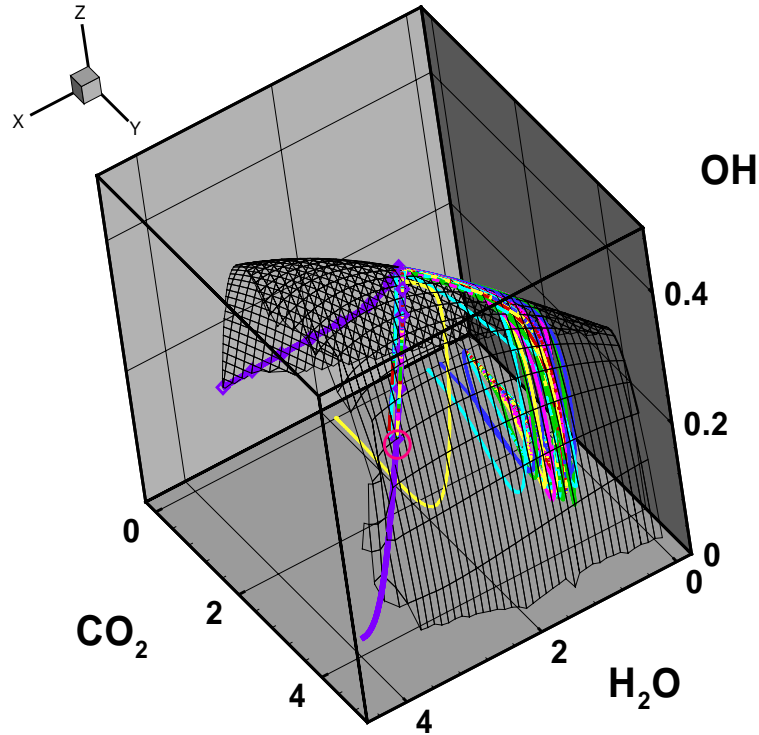


ABBILDUNG 3.4. 2D ILDM (schwarzes Gitter), 1D ILDM (lila Linie mit Symbolen), 0D ILDM (Gleichgewichtspunkt, roter Kreis) eines iso-Oktan-Luft Systems, die in der Projektion im Zustandsraum in den Koordinaten $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ aufgetragen sind. Die farbigen Linien sind Berechnungen des homogenen Reaktors für verschiedene Brennstoffe und mit verschiedenen verwendeten Reaktionsmechanismen (siehe Tabelle 3.1). Die Spezieskonzentrationen haben die Einheit $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$.

verschieden. Die ILDMs stellen also Attraktoren bezüglich der Dynamik der Verbrennungsprozesse dar. In obigen Abbildungen ist erst die Relaxation auf eine 2D Mannigfaltigkeit und dann auf eine 1D Mannigfaltigkeit und schließlich auf die 0D Mannigfaltigkeit gezeigt. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen sind beschränkt auf den ersten Teil des Reaktionsfortschritts, in dem schnelle Prozesse noch nicht relaxiert sind, d.h. während der Zündprozesse.

Die Berechnungen des homogenen Reaktors mit detaillierten chemischen Reaktionsmechanismen zeigen einerseits die Relaxation auf die Mannigfaltigkeiten und geben andererseits einen Eindruck der Genauigkeit wieder, die Berechnungen mit

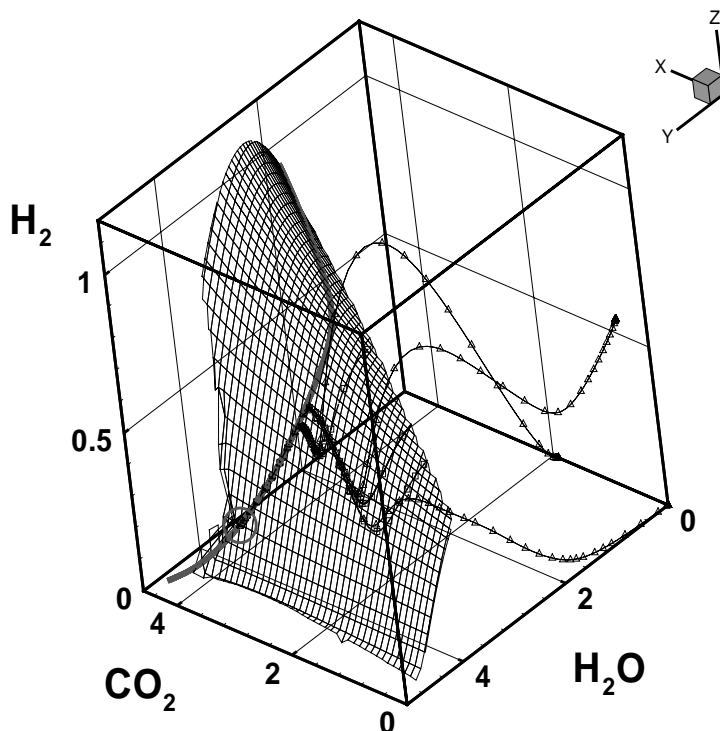


ABBILDUNG 3.5. Die Ergebnisse dreier exemplarischer Berechnungen des homogenen Reaktors ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, und $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}_2$; Linien mit Dreiecken) sind in einer Projektion des Zustandsraumes in den Koordinaten $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ aufgetragen (vgl. Abb. 3.3 und 3.4). Die zugehörigen Trajektorien des Reaktionsfortschritts (Linien mit Quadraten) sind auf einer 2D iso-Oktan-Luft ILDM (Gitter) abgebildet. Alle Trajektorien relaxieren zunächst auf der 2D ILDM, dann auf der 1D ILDM (durchgezogene Linie) und schließlich im Gleichgewichtspunkt (Kreis). (Die Spezieskonzentrationen haben die Einheit $[\frac{w_i}{M_i}] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$.)

reduziertem Mechanismus der entsprechenden Dimension haben. Eine mehr quantitative Aussage kann erhalten werden, wenn Trajektorien der detaillierten Kinetik mit entsprechenden Zuständen verglichen werden, die die ILDM vorhersagen würde. Dieser Vergleich ist in Abb. 3.5 und Abb. 3.6 dargestellt, wobei die Trajektorien der detaillierten Kinetik (Linien mit Dreiecken) mit Werten der tabellierten 2D ILDM (Linien mit Quadraten) im Zustandsraum verglichen werden. Die Abweichung zwischen den Mannigfaltigkeitswerten von denen der detaillierten Kinetik ist einerseits abhängig von der Dimension der Mannigfaltigkeit und gleichzeitig abhängig vom Reaktionsfortschritt. Im allgemeinen steigt die Genauigkeit

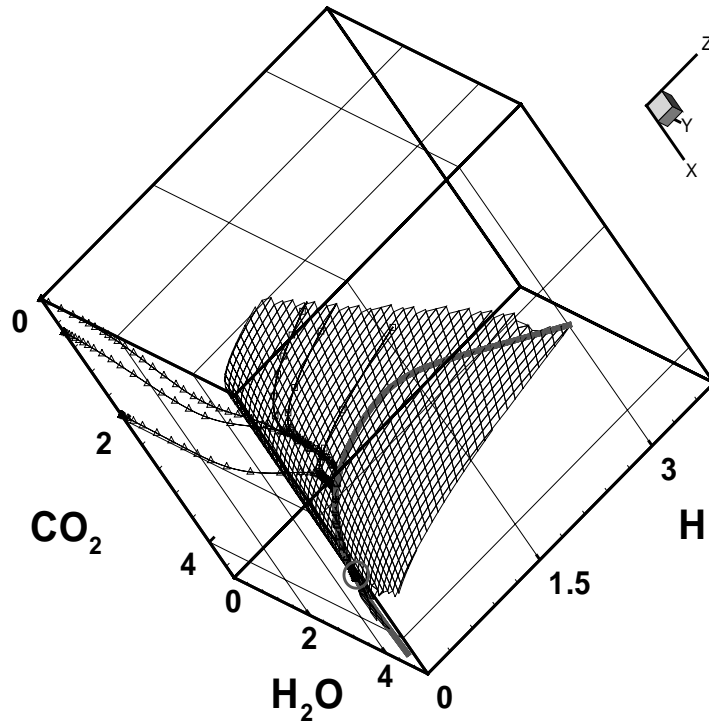


ABBILDUNG 3.6. Die Ergebnisse dreier exemplarischer Berechnungen des homogenen Reaktors ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, und $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}_2$; Linien mit Dreiecken) sind in einer Projektion des Zustandsraumes in den Koordinaten $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}$ aufgetragen (vgl. Abb. 3.3 und 3.4). (Die Speziesmassenbrüche sind in Einheit $[\frac{w_i}{M_i}] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$.) Die zugehörigen Trajektorien des Reaktionsfortschritts (Linien mit Quadraten) sind auf einer 2D iso-Oktan-Luft ILDM (Gitter) abgebildet. Alle Trajektorien relaxieren zunächst auf der 2D ILDM, dann auf der 1D ILDM (durchgezogene Linie) und schließlich im Gleichgewichtspunkt (Kreis).

mit zunehmender Dimension der ILDMs. Außerdem nimmt die Abweichung mit sinkendem Abstand zum chemischen Gleichgewicht im Zustandsraum ab. Dieses Verhalten zeigt sich bei allen verschiedenen Brennstoffen in der gleichen Weise. Die Ergebnisse unterscheiden sich nur in den unterschiedlichen Zustandspunkten, bei denen die Trajektorien mit den jeweiligen ILDMs zusammen fallen. Diese Zustandspunkte sind abhängig von den jeweiligen Brennstoffen. In den Bereichen, in denen die Chemie durch langsame Bewegungen entlang der Mannigfaltigkeit bestimmt ist, ist keine erkennbare Abweichung zwischen der reduzierten und der detaillierten Kinetik vorhanden. Unterschiede treten nur während der Relaxation

auf die ILDMs auf. Im nächsten Abschnitt soll dieses Verhalten, d.h. die hierarchische Struktur bei den ILDMs untersucht werden.

4. Hierarchische Struktur der ILDMs

Weiter oben wurde gezeigt, daß die detaillierten chemischen Reaktionsmechanismen eine hierarchische Struktur aufweisen. Daraus ergeben sich die folgenden Fragen an die ILDMs, die in diesem Abschnitt behandelt werden:

- Spiegelt sich die Hierarchie der Kinetik auch in den ILDMs wieder?
- Lassen sich komplexe reduzierte Kinetiken aus reduzierte Kinetiken kleinerer Systeme aufbauen?
- Wie stark steigt die notwendige Dimension an um eine vergleichbare Genauigkeit wie bei kleineren Systemen zu erreichen?
- Wie stark steigt der Speicherbedarf der ILDMs und die Rechenzeit zur Berechnung der ILDMs gegenüber kleineren Systemen an?

Es ist nun naheliegend zu untersuchen wie die hierarchische Struktur der chemischen Kinetik im Rahmen der ILDM-Methode wiedergegeben wird, d.h. wie es im Falle der vereinfachten chemischen Kinetik aussieht. Um dies genauer zu untersuchen, betrachtet man das Gleichungssystem (2.1), für den Reaktionsfortschritt der chemischen Kinetik

$$\frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) = \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}(\boldsymbol{\psi}) \quad \boldsymbol{\psi} = (\psi_1, \dots, \psi_n)^T, \quad (3.1)$$

wobei \mathbf{R} die $(n \times n_r)$ -Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten und \mathbf{r} der n_r dimensionale Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten ist. Diese Gleichung soll ein kleineres System beschreiben, d.h. es soll ein chemisches Untermodell (z. Bsp. einer Verbrennung im C_1 - C_4 System) darstellen. Die ILDM für dieses System ist durch $\tilde{Z}_f F(\boldsymbol{\psi}) = \mathbf{0}$ definiert, wobei \tilde{Z}_f den linken invarianten Unterraum bezeichnet, der zu den n_f Eigenwerten der Jacobimatrix $F_{\boldsymbol{\psi}}$ gehört, die negativ sind und die betragsmäßig die größten Werte haben (siehe oben).

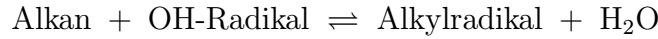
Wenn man nun annimmt, daß eine weitere Gruppe an Reaktionen hinzukommt, bestehend aus n_r^a Reaktionen und n^a Spezies (z.B. zusätzliche Reaktionen zum C_1 - C_4 -System um ein iso-Oktan-System zu beschreiben), dann wird das Gesamtsystem durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) + \mathbf{G}(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}) = \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}(\boldsymbol{\psi}) + \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}^a(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{\eta}}{\partial t} = \mathbf{H}(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}) = \mathbf{T} \cdot \mathbf{r}^a(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}), \quad (3.3)$$

wobei $\mathbf{r}^a(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta})$ der n_r^a -dimensionale Vektor, der Vektor der hinzugefügten Reaktionsgeschwindigkeiten ist, \mathbf{S} ist die $(n \times n_r^a)$ dimensionale Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten der Variablen $\boldsymbol{\psi}$ und \mathbf{T} ist die $(n^a \times n_r^a)$ dimensionale Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten der Variablen $\boldsymbol{\eta}$. Im allgemeinen wird dieses Gleichungssystem ein anderes dynamisches Verhalten aufweisen als das ursprüngliche System. Dagegen wird das erweiterte System unter speziellen Bedingungen daselbe dynamische Verhalten wie das ursprüngliche System zeigen.

In diesem Abschnitt sollen die zusätzlichen Reaktionen, die in das System eingefügt wurden etwas genauer betrachtet werden. Bei typischen Anwendungen beschreiben diese hinzugefügten Reaktionen z.B. den Zerfall der höheren Kohlenwasserstoffe. Eine mögliche Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen aus kleinen Kettenbruchstücken ist im System nicht enthalten oder wird zumindest als ein sehr unwahrscheinlicher Prozess betrachtet. Bei einer H-Atomabstraktion beispielsweise



die mit der Gleichung

$$\frac{\partial[\text{Alkan}]}{\partial t} = k [\text{Alkan}] [\text{OH}]$$

beschrieben wird, führt dies mit $\boldsymbol{\eta}_i = [\text{Alkan}]$ und $\boldsymbol{\psi}_j = [\text{OH}]$ zu der Reaktionsgleichung

$$\frac{\partial \boldsymbol{\eta}_i}{\partial t} = k \boldsymbol{\eta}_i \boldsymbol{\psi}_j = \mathbf{F}_i(\boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\psi}) \quad .$$

Es gilt $\frac{\partial \mathbf{F}_i}{\partial \boldsymbol{\psi}_j} = 0$ für $\boldsymbol{\eta}_i = 0$. Außerdem wird $\mathbf{F}_i = 0$ für $\boldsymbol{\eta}_i = 0$. Im allgemeinen Fall gilt für den Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten $\mathbf{r}^a(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta})$, daß $\mathbf{r}^a(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}) \propto \prod_{k=1}^{n_a} \boldsymbol{\eta}^{\nu_{k,j}}$, wobei $\sum_{k=1}^{n_a} \nu_{k,j} \neq 0$. Somit folgt, daß typischerweise $\mathbf{r}^a(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$ und $\mathbf{r}_{\boldsymbol{\psi}}^a(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$, wobei $\mathbf{r}_{\boldsymbol{\psi}}^a$ die Matrix der partiellen Ableitungen von \mathbf{r}^a nach $\boldsymbol{\psi}$ bezeichnet. Verwendet man diesen Zusammenhang, so kann für das betrachtete Gleichungssystem gezeigt werden, daß unter gewissen Zusatzbedingungen (siehe Anhang A) die $(n_s + n_a)$ -dimensionale Mannigfaltigkeit des erweiterten Systems gegeben ist durch

$$\tilde{Z}_f F(\boldsymbol{\psi}) = \mathbf{0} \quad \wedge \quad \boldsymbol{\eta} = \mathbf{0} \quad (3.4)$$

Dies wiederum bedeutet, daß das ursprüngliche und das erweiterte System die gleiche Mannigfaltigkeit im Zusammensetzungsraum haben, der durch $\boldsymbol{\psi}$ aufgespannt wird. Die zusätzlichen Bedingungen im erweiterten Raum sind durch $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{0}$ gegeben.

Dieses Verhalten führt zu einer hierarchischen Struktur der ILDMs. Fügt man neue Sätze an Reaktionen hinzu, die die oben angegebenen Bedingungen ($\mathbf{r}_\psi^a(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$, $\mathbf{r}^a(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$) erfüllen, so wird das Verhalten der ILDM, das im $\boldsymbol{\psi}$ -Raum bestimmt wurde, nicht verändert, solange die Zeitskalen der eingeführten zusätzlichen Gleichungen schneller sind als die entkoppelten Zeitskalen des ursprünglichen Systems ($\lambda^{\text{real}}(\mathbf{N}_s) > \lambda^{\text{real}}(\mathbf{H}_\eta)$). In diesem Fall werden sehr schnell relaxierende Reaktionen hinzugefügt, die im langsamen Unterraum nicht berücksichtigt werden müssen.

4.1. Ergebnisse und Diskussion. Aus den vorigen Untersuchungen geht hervor, daß die ILDMs für die Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe eine hierarchische Struktur aufweisen. Es wurde gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen die Hinzunahme eines Satzes an Reaktionen (beispielsweise der schnelle chemische Zerfall von C_8 nach C_5 Molekülen) die ILDM des Reaktionssystems nicht ändert. Dies erkennt man leicht in Abb. 3.7, wo die ILDMs des Synthesegas-, Methan-, iso-Oktan- und Dodekan-Systems als Projektion in die Koordinaten H_2O_2 , H_2O und CO_2 im Zustandsraum dargestellt sind.

Der Unterschied zwischen der Synthesegas-, Methan-, iso-Oktan- und Dodekan-Luft-2D-Mannigfaltigkeit ist kaum sichtbar. Die verschiedenen 1D und 2D ILDMs liegen aufeinander. Genauso zeigt der Reaktionsfortschritt (dargestellt durch seine Trajektorien, gestrichelte gelbe Linien in Abb. 3.7) dasselbe Verhalten für alle verschiedenen Systeme. Mit anderen Worten, die ILDMs von C_1 bis C_n ($n \geq 1$) für einen gegebenen Satz an Erhaltungsgrößen: Enthalpie, Druck und Elementzusammensetzung sind nahezu gleich. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß diese Analyse auf andere Sätze an Erhaltungsgrößen erweitert werden kann. Das hat lediglich zur Folge, daß die ausgewählten Erhaltungsgrößen als zusätzliche Tabellierungskordinaten in die ILDM eingehen.

Das unterschiedliche dynamische Verhalten der verschiedenen chemischen Systeme verschwindet in den niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten. Es ist jedoch interessant festzustellen, daß die 2D Synthesegas- (C_1 -) und die 2D Methan- (C_2 -) ILDMs einen größeren Bereich im Zustandsraum überdecken als die von C_8 (iso-Oktan) und C_{12} (n-Dodekan). Dies rührt von der Tatsache, daß weit entfernt vom Gleichgewicht Reaktionen der höheren Kohlenwasserstoffe sehr langsam werden können und somit das Entkoppeln der zusätzlichen Reaktionen nicht mehr länger möglich ist.

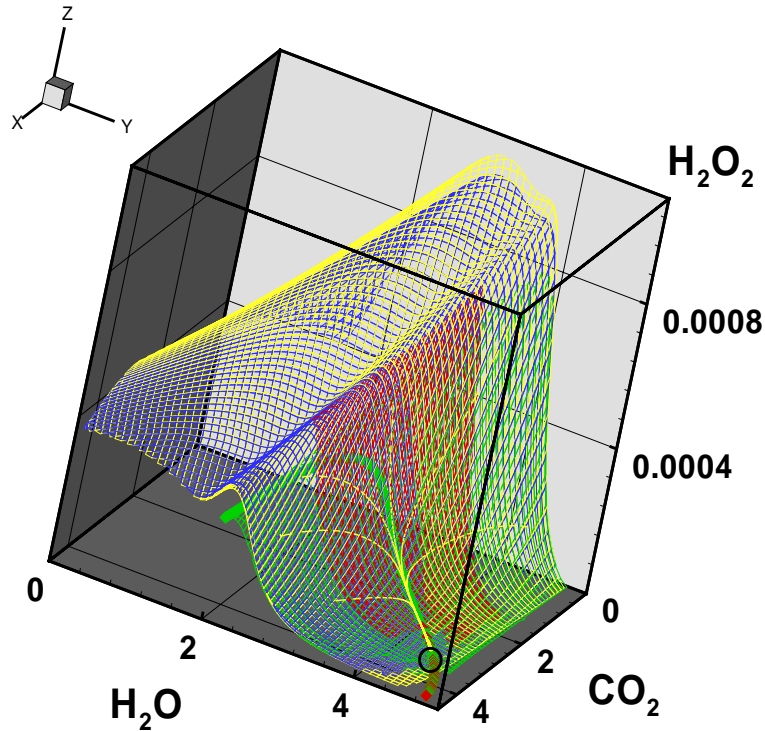


ABBILDUNG 3.7. Abb. 5: Die aufgetragenen 1D (Linien) und 2D (Gitter) ILDMs unterschiedlicher Reaktionsmechanismen (Synthesegas (gelb), Methan (blau), iso-Oktan (grün) und n-Dodekan (rot)) für eine vorgegebene Enthalpie ($h = 5.0 \cdot 10^5 J/kg$), Druck ($p = 1$ bar) und Elementzusammensetzung liegen aufeinander. Die Trajektorien des Reaktionsfortschritts (gelb gestrichelte Linien) relaxieren auf die 1D ILDMs (Symbole) und enden im chemischen Gleichgewicht (schwarzer Kreis). Die Speziesmassenbrüche sind in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ gegeben.

Auf Grund der obigen Ergebnisse und Diskussionen kann man festhalten, daß die Unterschiede in der Dynamik von Verbrennungsprozessen zwei wesentliche Ursachen haben:

- Unterschiedliche chemische Systeme können unterschiedliche ILDMs haben. Dieses Verhalten kann zumindest in der Verbrennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur bei höher dimensionalen Mannigfaltigkeiten beobachtet werden, weil die langsamsten chemischen Prozesse, die die Dynamik der niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten bestimmen, nicht brennstoffspezifisch sind.

- Unterschiedliche chemische Systeme können ein unterschiedliches Relaxationsverhalten auf die ILDM aufweisen. Dies bedeutet, daß die anfängliche Brennstoffzusammensetzung festlegt, wo die Trajektorien des Reaktionsfortschritts auf die niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit treffen. Außerdem können sich unterschiedliche Brennstoffzusammensetzungen in unterschiedlichen Relaxationszeiten auf die ILDM bemerkbar machen.

Der zweite Punkt kann sehr schön in den Abbildungen 3.3 und 3.4 erkannt werden. Die Trajektorien treffen an unterschiedlichen Positionen auf die 2-dimensionale Mannigfaltigkeit. Der Zustand, der nach der Relaxation erreicht wird, ist sicherlich abhängig von brennstoffspezifischen Reaktionen. Aber sobald der Zustand auf der 2-dimensionalen Mannigfaltigkeit ist, sind die nachfolgenden Reaktionen, die die Dynamik auf der Mannigfaltigkeit bestimmen, nicht mehr vom Brennstoff abhängig. Desweiteren ist in den Abbildungen 3.3 und 3.4 zu erkennen, daß nach der Relaxation auf die 2D ILDM eine Relaxation auf die 1D ILDM erfolgt und wiederum ist die spezielle Brennstoffzusammensetzung nur dafür verantwortlich, wo die Zustände auf die Mannigfaltigkeit treffen. Das selbe Bild zeigt sich auch bei höher dimensionalen Mannigfaltigkeiten.

Bei allen obigen Ergebnissen kann die hierarchische Eigenschaft der ILDMs höherer Kohlenwasserstoffe beobachtet werden. Es ist nun lohnenswert zu untersuchen wie dieses Verhalten bei der Erzeugung und Implementierung von ILDMs ausgenutzt werden kann. Es ist leicht einzusehen, daß dieses Verhalten die Berechnung von ILDMs beträchtlich vereinfacht. Hat man bereits eine ILDM beispielsweise für die C₁-C₄-Chemie berechnet und möchte die ILDM mittels dieser Methode erweitern, so daß die C₈-Chemie mit enthalten ist, dann muß man einfach nur das erweiterte Reaktionssystem untersuchen. Auf diese Weise kann man ausgehend von einer C₁-ILDM sukzessive die ILDM gegebener Dimension hin zu höheren Kohlenwasserstoffen aufbauen. Dazu führt man eine Eigenwertzerlegung von H_η durch, die die zusätzlichen Zeitskalen liefert, welche noch in das bestehende System eingefügt werden müssen. Hier sei noch angemerkt, daß H_η eine viel kleinere Dimension hat als das Gesamtsystem, was wiederum den numerischen Rechenaufwand stark reduziert. Falls die Prozesse der hinzugekommenen Zeitskalen relaxieren und zwar schneller als die langsamen Prozesse der bereits erhaltenen n_s Zeitskalen des ursprünglichen Systems, ist von der Theorie her bekannt, daß diese neuen Zeitskalen bzw. die dazugehörigen dynamischen Prozesse auch vom System entkoppelt werden können. Falls außerdem die folgenden Bedingungen $H_\psi(\psi, \mathbf{0}) \approx \mathbf{0}$, $G_\psi(\psi, \mathbf{0}) \approx \mathbf{0}$ und $G(\psi, \mathbf{0}) \approx \mathbf{0}$ näherungsweise gut erfüllt sind,

dann kann die ILDM des erweiterten Systems ausgehend von der ursprünglichen ILDM konstruiert werden, indem einfach die zusätzlichen Bedingungen $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{0}$ spezifiziert werden. Es können Schwierigkeiten auftreten, falls die zuvor aufgeführten Näherungen a priori nicht gelten. In diesem Fall kann jedoch der Einfluß auf das erweiterte System mittels Störungstheorie invarianter Unterräume [18] abgeschätzt werden.

Ausgehend von den obigen Betrachtungen des erweiterten Systems, können auch 'überflüssige' Reaktionen in den detaillierten Mechanismen gefunden werden. Sogenannte 'überflüssige' Spezies in einem detaillierten Mechanismus, z.B. $C_{12}H_{25}$ in einem Methan-Oxidations-Mechanismus, können zu 'künstlichen' langsamen Zeitskalen führen (da diese Radikale Konzentrationen gleich Null haben), die die gesamt betrachtete Kinetik überhaupt nicht beeinflussen, aber die Identifikation der ILDM komplizierter machen. Eine Analyse des erweiterten Systems erlaubt es, solche redundanten Spezies zu identifizieren und dann vom System zu eliminieren.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen haben gezeigt, daß detaillierte Kinetik und ILDMs höherer Kohlenwasserstoffe eine hierarchische Struktur besitzen. So unterscheiden sich 2D Mannigfaltigkeiten sehr unterschiedlicher chemischer Systeme wie die der CO, CH_4 und $i-C_8H_{18}$ Verbrennung über große Gebiete im Zustandsraum nahezu nicht. Dieses Verhalten wird beobachtet, weil die Hinzunahme schnell ablaufender Reaktionen wie beispielsweise die Bildung von Alkyldradikalen oder der β -Zerfall zu einem Anstieg schneller Relaxationsprozesse führt, die aber nicht das langsame dynamische Verhalten des chemischen Systems beeinflußt. Eine Analyse des zusätzlichen Reaktionssystems ermöglicht den Aufbau von ILDMs höherer Kohlenwasserstoffe ausgehend von zuvor berechneten ILDMs einfacherer chemischer Systeme.

KAPITEL 4

Implementierung in CFD-Programmen

1. Prinzip der Implementierung

In diesem Abschnitt soll eine effektive Implementation der ILDM Methode in CFD-Programmen vorgestellt werden. Dazu sind drei Hauptbestandteile nötig:

- Eine robuste numerische Methode zur Berechnung der ILDM (bereits in Kapitel 2 behandelt),
- eine Speicherungsstrategie, die eine einfache Implementierung in CFD-Programmen erlaubt und
- ein Modell zur Kopplung von chemischer Kinetik mit physikalischen Prozessen.

Auf diese Weise kann die vereinfachte chemische Kinetik im voraus berechnet werden und dann zur Simulation reaktiver Strömungen verwendet werden.

2. Implementierung der ILDM in CFD-Programmen

Die ILDM wird tabelliert und anschließend als Bibliothek zum ständigen Aufruf aus dem CFD-Programm heraus implementiert. Die Schnittstellen der Implementierung sind folgendermaßen festgelegt:

- Die ILDM Tabelle wird einmal für das chemische System erzeugt.
- In einem CFD-Programm muß die Tabelle einmal eingelesen werden.
- Während der CFD-Rechnung müssen die Erhaltungsgleichungen gelöst werden, durch die Verwendung der reduzierten Kinetik müssen nur wenige projizierte Spezieserhaltungsgleichungen gelöst werden.
- Mit den Reaktionsfortschrittsvariablen wird ein Tabellenaufruf in Form einer einfachen Interpolation durchgeführt und man erhält die Informationen über die gesamte Kinetik.
- Als nächster Schritt werden wieder die Erhaltungsgleichungen gelöst usw.

Es werden im folgenden verschiedene Implementierungsmöglichkeiten vorgestellt.

2.1. Implementierung in generalisierten Koordinaten. Die Tabellierung der ILDM ist optimiert bezüglich des Tabellierungsbereiches und der Parametrisierung. Es wäre wünschenswert, wenn die ILDMs direkt in CFD-Programmen implementiert werden könnten, damit diese Vorteile auch genutzt werden können (siehe Abb. 4.1). Da die ILDM in generalisierten Koordinaten tabelliert ist, müssen die projizierten Erhaltungsgleichungen der Reaktionsfortschrittsvariablen auch in den generalisierten Koordinaten der ILDM gelöst werden. Diese direkte Einbindung der ILDMs, ist meist nicht möglich, da die Reaktionsfortschrittsvariablen θ lokal angepaßte generalisierte Koordinaten sind. Mit anderen Worten die physikalische Bedeutung von θ ändert sich im Zustandsraum, dabei ist θ immer eine Linearkombination von Speziesmassenbrüchen. Die Informationen über die chemische Kinetik wie Spezieszusammensetzung, chemischen Quellterme, lokale Projektionsmatrix und Transportterme erhält man durch eine einfache Interpolation. Im CFD-Programm müssen dann nur noch die wenigen projizierten Erhaltungs-

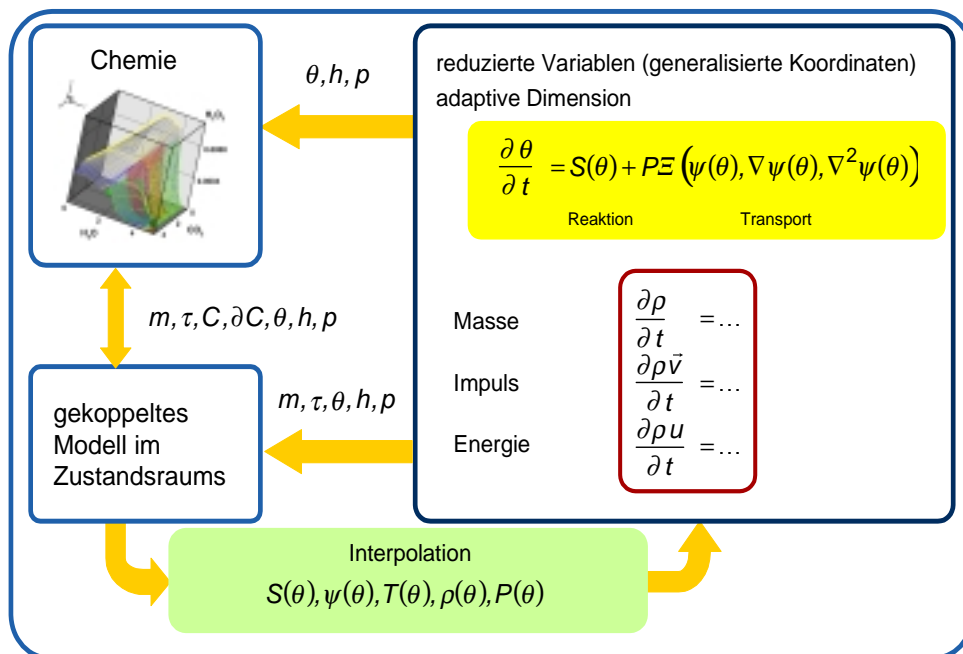


ABBILDUNG 4.1. Implementierung in generalisierten Koordinaten.

gleichungen der Reaktionsfortschrittsvariablen θ gelöst werden. Die dafür notwendige Projektion wird in Kapitel 5 vorgestellt. Dieses Verfahren hat eine weitere sehr wichtige Option. Es besteht die Möglichkeit eine ILDM zu implementieren, die eine lokal angepaßte Dimension hat. Die Entscheidung über die notwendige Dimension erfolgt im CFD-Programm über eine Zeitskalenanalyse, die von der Kopplung abhängt. Für die ILDM bedeutet es einen geringen Mehraufwand, was die Rechenzeit und den Speicherbedarf angeht, da die Erhöhung der Dimension nur zu einer geringen Erhöhung der Anzahl an ILDM-Zuständen führt. Es könnte die entwickelte effiziente Speicherstrategie verwendet werden. Außerdem wird die Genauigkeit sehr stark verbessert und Prozesse wie Zündprozesse könnten mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden. Allerdings müßten jedoch die meisten bestehenden CFD-Programme aufwendig angepaßt werden, um diese ILDMs direkt implementieren zu können.

In den meisten verwendeten CFD-Programmen erlaubt die Schnittstelle zwischen chemischem Modell und Strömungsmodell nur eine konstante Parametrisierung. Der Grund ist, daß die zu lösenden Erhaltungsgleichungen der Reaktionsfortschrittsvariablen nur für fest vorgegebene Spezieskonzentrationen vorgesehen sind. Bereits eine variable Linearkombination von Spezieskonzentrationen oder gar eine lokal veränderliche Dimension ist nicht realisiert. Folglich muß die ILDM-Tabelle an die Erfordernisse der CFD-Programme angepaßt werden wie es im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

2.2. Implementierung der ILDM mit konstanter Parametrisierung und Dimension. Die einfachste Möglichkeit eine ILDM-Tabelle zu implementieren wird in diesem Abschnitt skizziert. Es wird eine Tabelle mit konstanter Parametrisierung und konstanter Dimension verwendet. Die ILDM wird als Bibliothek bzw. Tabelle verwendet, wie dies in Abb. 4.2 schematisch dargestellt ist. Die ILDM, die zunächst in generalisierten Koordinaten tabelliert ist, wird dazu auf eine Lookup-Tabelle projiziert, die eine konstante Parametrisierung hat (siehe nächster Abschnitt). Dies ist die einfachste Implementierungsvariante. Die Tabelle muß einmal im CFD-Programm eingelesen werden. Im CFD-Programm müssen dann nur die projizierten Erhaltungsgleichungen der Tabellierungskoordinaten (= Reaktionsfortschrittsvariablen) gelöst werden anstelle der Erhaltungsgleichungen aller Spezies (Die Projektion wird in Kapitel 5 behandelt). Aus der Tabelle erhält man durch eine einfache Interpolation die Eigenschaften der ILDM wie Spezieszusammensetzung, chemischen Quellterme, lokale Projektionsmatrix und Transportterme, diese werden dann in der folgenden Rechnung verwendet [3].

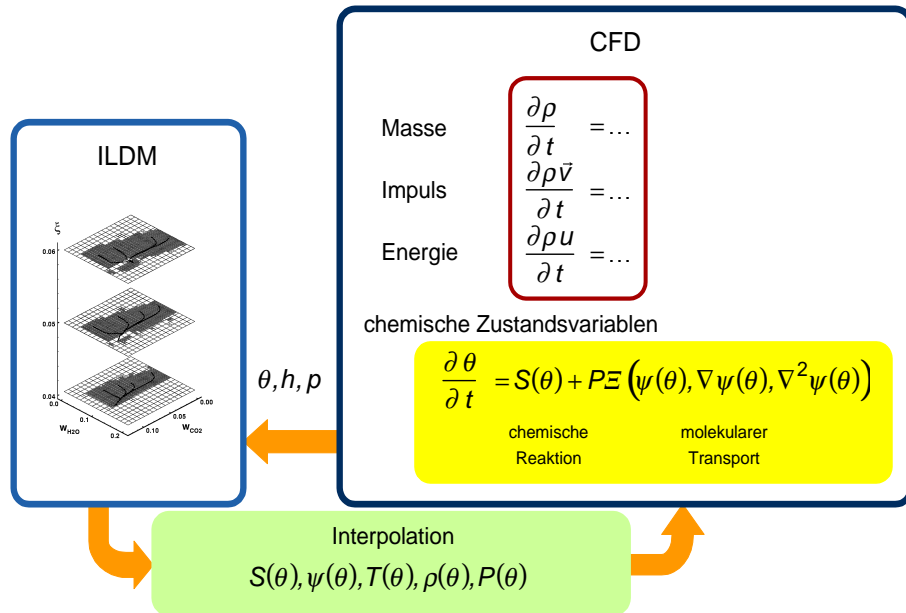


ABBILDUNG 4.2. Schematische Implementierung der ILDM-Tabellen in CFD-Programmen (vgl. [45]).

3. Projektion auf Reaktionsfortschrittsvariablen

Solange man die Implementierung nicht ausschließlich in generalisierten Koordinaten durchführt, ist es notwendig die ILDM-Tabellen zu projizieren. Das Ziel ist eine Lookup-Tabelle mit konstanter Parametrisierung, d.h. fest vorgegebenen Tabellierungskoordinaten bzw. Reaktionsfortschrittsvariablen. Die naheliegendste Wahl der Tabellierungskoordinaten sind physikalisch sinnvoll ausgewählte Variablen wie beispielsweise Massenbrüche von chemischen Spezies. Da dies einer fest-vorgegebenen konstanten Parametrisierung global über den gesamten Zustandsraum entspricht, kann auf diese Weise die ILDM auch direkt berechnet und tabelliert werden, abhängig von diesen Reaktionsfortschrittsvariablen [31, 30]. Dieser Ansatz hat abgesehen von seiner einfachen Implementierung in CFD-Programmen mehrere Nachteile: Es wird versucht, die ILDM über den gesamten Tabellierungsbereich der Reaktionsfortschrittsvariablen zu berechnen, egal ob eine Lösung der ILDM existiert oder nicht. Es gibt Bereiche im Zustandsraum, in denen keine ILDM existiert oder deren Zustände in praktischen Anwendungen nie auftreten. Desweiteren kann eine konstante Parametrisierung weder die Existenz noch die Eindeutigkeit einer Lösung garantieren, sie kann zu einem schlecht konditionierten Gleichungssystem für die Mannigfaltigkeiten führen. Daher wurde in Kapitel 2 eine neue Strategie zur Berechnung der ILDMs vorgestellt (siehe auch [26]), die auf einem robusten mehrdimensionalen Fortsetzungsverfahren basiert. Die berechneten ILDMs sind zusammen mit allen anderen Informationen wie die Kopplung mit Diffusionsprozessen gespeichert um in CFD-Programmen verwendet werden zu können. Um nun eine Tabelle zu erzeugen, die sich in bestehende CFD-Programme implementieren läßt, wird ein Satz an Tabellierungskoordinaten ausgewählt, der eine konstante und eindeutige Parametrisierung garantiert, d.h. die neuen Parametrisierungskoordinaten θ müssen so ausgewählt werden, daß $\theta \rightarrow \psi(\theta)$ eine eindeutige Abbildung darstellt. Die ILDM wird dann auf dieses neue Parametrisierungsgitter projiziert. Es ist beispielsweise bekannt, daß die Massenbrüche der Verbrennungsprodukte (H_2O , CO_2) eine geeignete Parametrisierung einer 2D ILDM erlauben [31, 25]. Allerdings kann eine andere Linearkombination von Massenbrüchen eine ebenfalls geeignete Parametrisierung sein. Diese Projektion der ILDM besteht also aus zwei Schritten:

- Bestimmung einer Parametrisierung, die eindeutig und gut konditioniert ist
- Projektion der ILDM auf diese neuen Koordinaten.

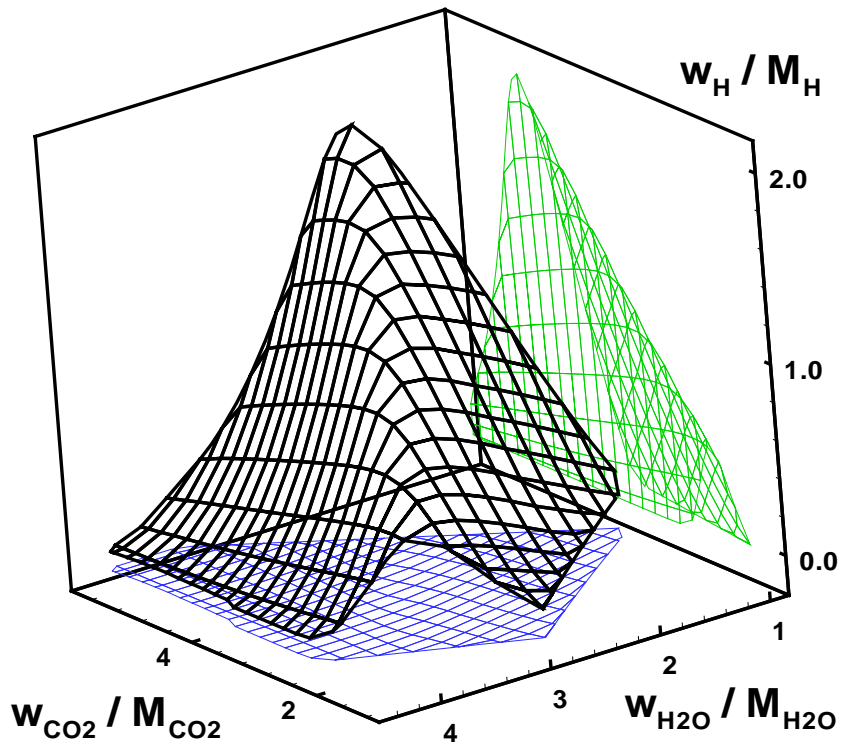


ABBILDUNG 4.3. 2-dimensionale ILDM eines Synthesegas-Luft Systems projiziert auf den $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-H}$ Unterraum. Zusätzlich ist die Mannigfaltigkeit auf die $\text{CO}_2\text{-H}$ Ebene (links) und auf die $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Ebene (unten) projiziert. (Die Speziesmassenbrüche sind in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ aufgetragen.)

Hier sei nochmals anzumerken, daß bereits alle Informationen in der ILDM in generalisierten Koordinaten enthalten sind. Die Projektion bewirkt lediglich eine Änderung der Tabellierung zur einfacheren Implementierung, wovon die Kinetik nicht beeinflusst wird.

Der erste Schritt ist die Suche nach einer n -dimensionalen Hyperfläche, die eine eindeutige Projektion erlaubt. Die Problematik kann anhand von Abb. 4.3 nachvollzogen werden. Eine Projektion der Mannigfaltigkeit in die $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Ebene ist eindeutig, wohingegen eine Projektion in die $\text{CO}_2\text{-H}$ -Ebene nicht eindeutig wäre. Folglich sind CO_2 und H_2O als Tabellierungskoordinaten brauchbar, nicht jedoch CO_2 und H . Hat man passende Koordinaten bestimmt, so kann die Projektion ausgeführt werden.

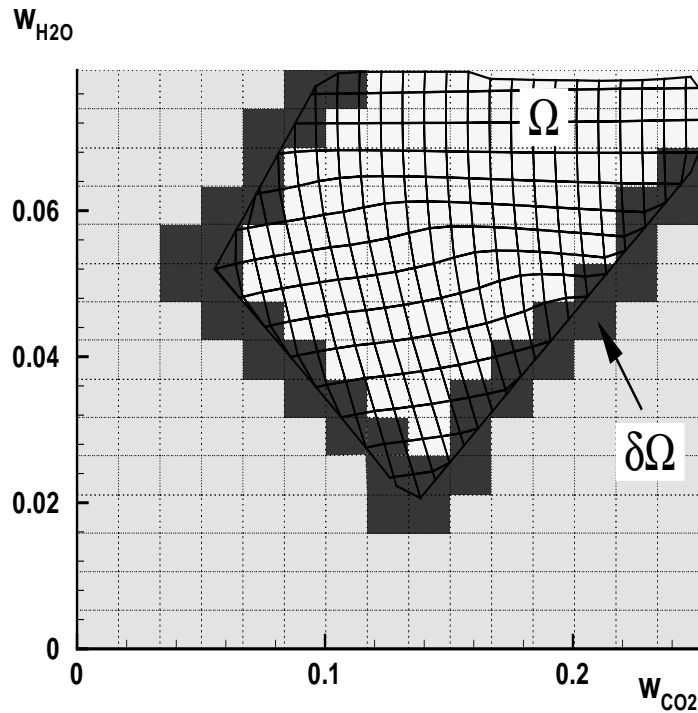


ABBILDUNG 4.4. 2-dimensionale Mannigfaltigkeit eines Synthesegas-Luft Systems projiziert auf die $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Ebene. Zusätzlich ist die interpolierte Look-up Tabelle ((15×15) Gitter (gepunktete Linien)) mit den verschiedenen Bereichen der Tabelle aufgetragen. Ω bezeichnet den Bereich, indem die ILDM existiert und $\partial\Omega$ ist die Rand zwischen der Mannigfaltigkeit und dem Bereich, der durch langsame chemische Kinetik bestimmt ist. (Die Speziesmassenbrüche sind in Einheiten $[\frac{w_i}{M_i}] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ aufgetragen.)

Die Projektion der ILDM wird aufgeteilt, in das Gebiet Ω , in dem die ILDM existiert, einen Bereich außerhalb von Ω und den Randbereich $\partial\Omega$ (siehe Abb. 4.4). Innerhalb des Gebiets Ω (siehe weiße Zellen in Abb. 4.4) wird folgendermaßen vorgegangen: Zuerst wird die Zelle der ILDM (altes unstrukturiertes Gitter) gesucht, in der sich der Punkt des neuen Gitters befindet, dann werden $(n + 1)$ Punkte der alten Zelle ausgewählt, die ein Hyperdreieck beschreiben, welches den neuen Punkt beinhaltet. Die gesuchten Eigenschaften des Punktes $\psi(\theta)$ in den Koordinaten des neuen Gitters werden durch eine mehrdimensionale Linearinterpolation bestimmt. In Abb. 4.5 (links) ist dies anhand eines 2-dimensionalen Beispiels schematisch dargestellt. Das Gebiet außerhalb von Ω (hellgraue Zellen in Abb. 4.4)

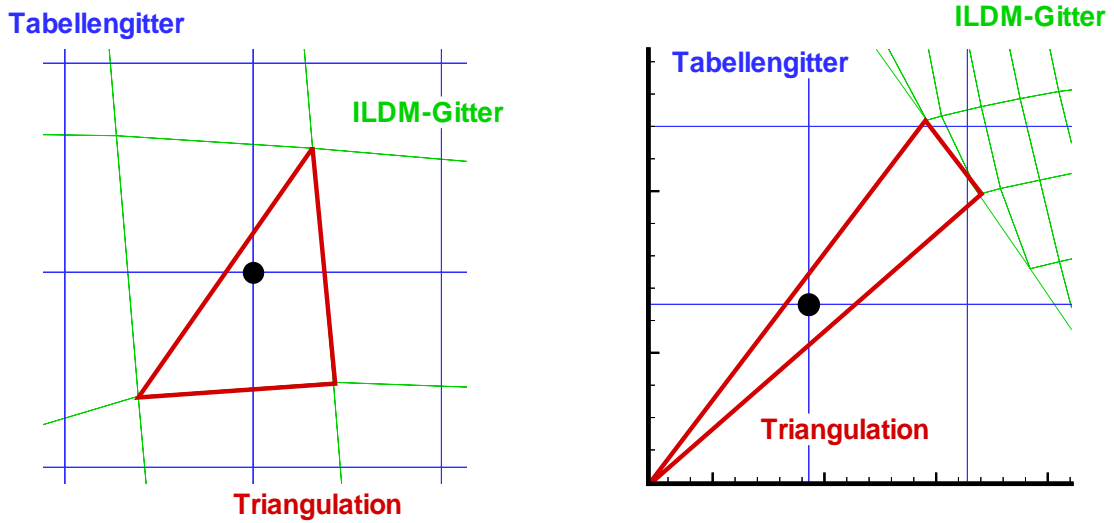


ABBILDUNG 4.5. Projektion bzw. Interpolation des unstrukturierten 2-dimensionalen Gitters auf ein kartesisches Gitter unter Verwendung von Triangulationstechniken.

ist dadurch charakterisiert, daß dort keine ILDM entsprechender Dimension existiert. Dieser Bereich ist allerdings für eine einfache Implementierung notwendig, da bei Verbrennungsvorgängen in diesem Gebiet im Zustandsraum Mischungsprozesse stattfinden. Um diesen Bereich tabellieren zu können, müssen spezielle Modelle verwendet werden, damit diese thermokinetischen Zustände bestimmt werden können. In Abb. 4.5 (rechts) ist als Beispiel eine lineare Interpolation zwischen den Zuständen der ILDM und dem unverbrannten Gemisch gezeigt.

Projiziert man nun eine ILDM wie oben beschrieben mittels Linearkombination, so erhält man eine Tabelle mit allen Eigenschaften der ILDM wie chemischer Zusammensetzung, chemischen Quelltermen, Projektionsmatirizen, etc. tabelliert in dem neuen Gitter. Auch die Transportterme, z.B. Diffusionskoeffizienten lassen sich abspeichern. Das Tabellierungsgitter hat konstante Tabellierungskordinaten (siehe z.B. ein äquidistantes (15×15) -Gitter in Abb. 4.4). Lokale Verfeinerungstechniken [30] sind natürlich auch hier anwendbar oder auch die Unterteilung in grobe Zellen in Verbindung mit einer polynomialen Abspeicherung [40], die sicher zu einer Einsparung an Speicherbedarf führt. Ein Beispiel einer solchen Projektion ist in Abb. 4.6 dargestellt, dabei wird die ILDM in generalisierten Koordinaten (links) auf eine Lookup-Tabelle (rechts) mit konstanter Parametrisierung abgebildet. Im nächsten Abschnitt werden die verschiedenen Strategien weiter behandelt, die darauf basieren, daß außerhalb von Ω die chemischen Prozesse nur langsam

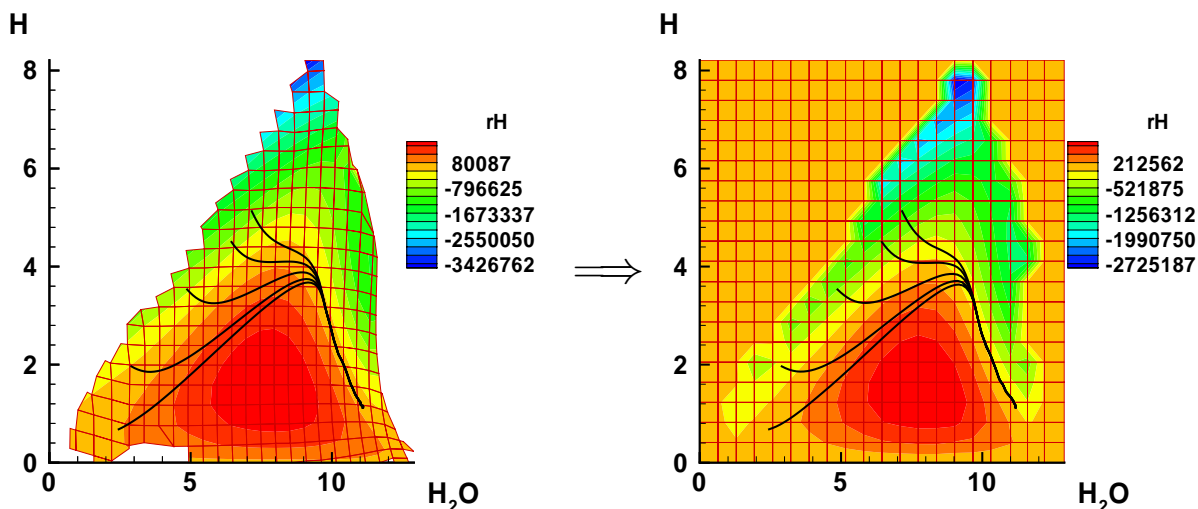


ABBILDUNG 4.6. 2-dimensionale ILDM eines Wasserstoff-Luft Systems: Links: ILDM in generalisierten Koordinaten tabelliert. Rechts: Lookup-Tabelle mit äquidistanten Parametrisierungsgitter in die H₂O-H-Ebene projiziert (in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$).

ablaufen und das System durch Mischungsprozesse bestimmt ist. Daher liegt es nahe, diesen Bereich durch ein Mischungsmodell zu beschreiben.

Abschließend ist in Abb. 4.7 eine 3D ILDM dargestellt, die auf eine Lookup-Tabelle projiziert wurde (oben). Es handelt sich um ein Erdgas-Luft System. Zur Erzeugung der ILDM wurde ein C₄-Reaktionsmechanismus verwendet. Auf der linken Seite von Abb. 4.7 befinden sich die Darstellungen der ILDM auf der rechten Seite die der projizierten Lookup-Tabelle. Als Reaktionsfortschrittsvariablen dienen die Spezies CO₂ und H₂O und der Mischungsbruch. Um die Tabellen zu überprüfen ist in den unteren Diagrammen ein exemplarischer Schnitt der ILDM und der Lookup-Tabelle für einen beliebig ausgewählten Mischungsbruch gegenüber gestellt. Zum Vergleich sind die Temperaturen (Kontur) aufgetragen, wie erwartet ist der ILDM-Bereich gut übereinstimmend. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß es sich um ein grobes Gitter der Lookup-Tabelle handelt, weshalb der Rand des ILDM-Gebiets nicht optimal aufgelöst wird. In der Lookup-Tabelle erkennt man außerdem den Außenbereich, der gesondert behandelt wurde. In diesem Beispiel wird ein Mischungsbereich mit sechs Spezies als Variablen erzeugt. Im nächsten Abschnitt wird noch näher auf den Mischungsbereich eingegangen. Diese Tabellen können für die Verwendung in laminaren und turbulenten reaktiven Strömungen einfach implementiert werden.

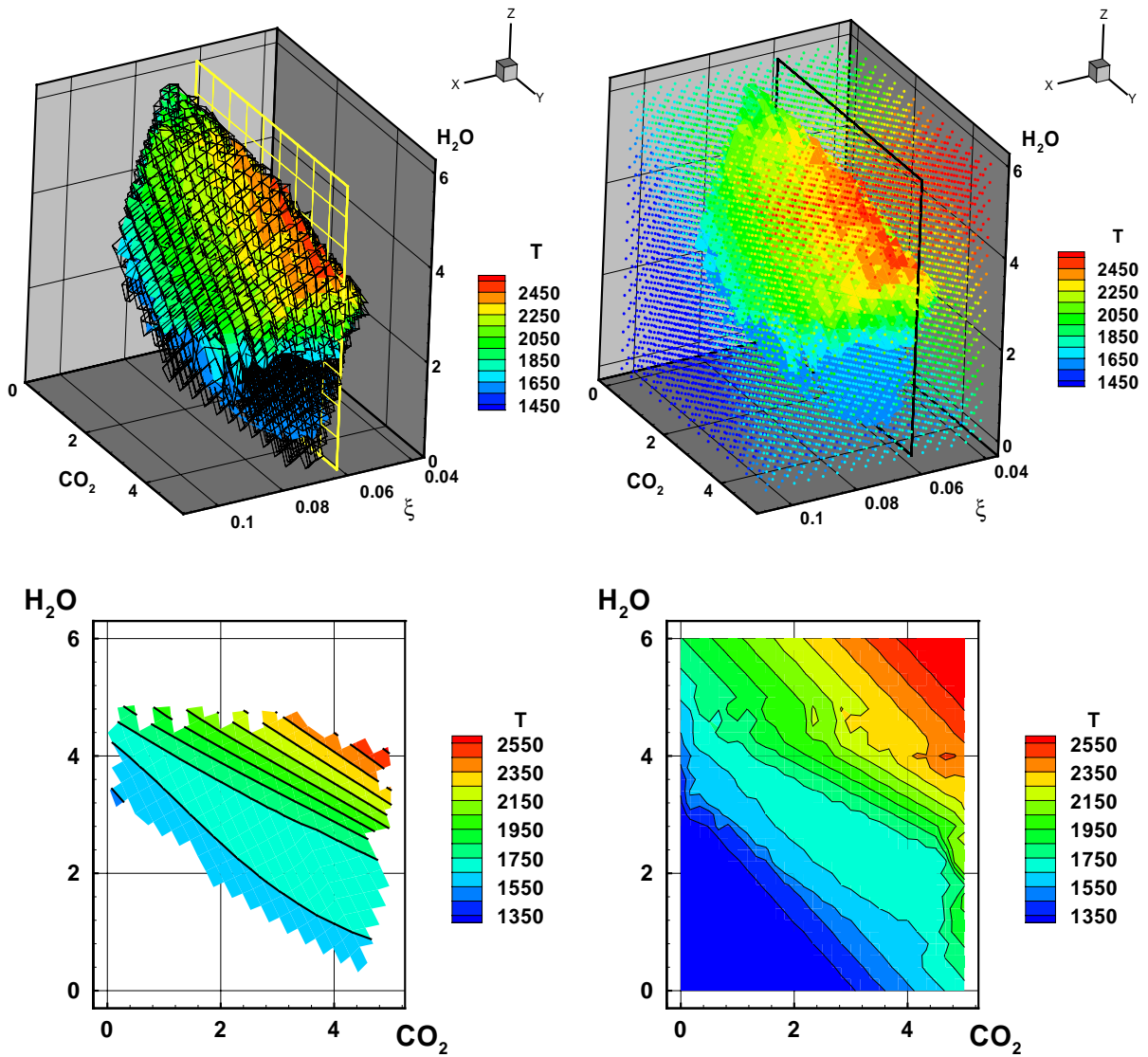


ABBILDUNG 4.7. 3D ILDM eines Erdgas-Luft Systems mit C_4 -Chemie. Links: ILDM; Rechts: Lookup-Tabelle; Oben: gesamter Tabellierungsbereich; Unten: Schnitt bei der stöchiometrischen Mischung (Mischungsbruch $\xi = 0.061$). Die Speziesmassenbrüche von CO_2 und H_2O sind in Einheiten $[\frac{w_i}{M_i}] = \frac{Mol}{kg}$ aufgetragen. (Kontur: Temperatur in K.)

4. Bereich außerhalb des ILDM-Bereiches

In diesem Abschnitt soll der Bereich behandelt werden, in dem die ILDM mit vorgegebener Dimension nicht existiert. Vom ILDM-Standpunkt aus ist dieser Bereich unwichtig, da in diesem Bereich die chemischen Prozesse langsam werden und die Mischung dominiert. Das bedeutet gleichzeitig, daß der Einfluß der Chemie durch den ILDM-Bereich wiedergegeben ist. In diesem Außenbereich rücken die schnellsten langsamen chemischen Prozesse zu dicht an die langsamsten schnellen Prozesse, wodurch ohne Dimensionserhöhung keine ILDM mehr identifiziert werden kann. Weiterhin können schnelle Prozesse langsam werden und umgekehrt. Einige chemische Prozesse verändern sich in diesem Gebiet mit der Netto-Geschwindigkeit Null, was zusätzlichen langsamen Prozessen im ILDM-Formalismus gleich kommt. Auf der anderen Seite ist dieser Bereich für eine einfachere Implementierung notwendig. In diesem Außenbereich können Mischungsprozesse verwendet werden. Dafür werden die folgenden Strategien verfolgt:

- Die thermokinetischen Zustände des Systems können näherungsweise durch eine Mischung der stabilen Spezies beschrieben werden, wobei die Konzentrationen der Radikale und reaktiven Zwischenprodukte gleich Null gesetzt werden. Dazu werden die Gleichungen für die Elementzusammensetzung ausgenutzt um die Spezieskonzentrationen bestimmen zu können. Das bedeutet, daß man einen Update für eine Anzahl an Spezies durchführen kann, die gleich der Anzahl an Elementen des Systems ist plus die Dimension der ILDM-Tabelle. Dieses unelegante Verfahren empfiehlt sich nur für die Hauptspezies und wird aber wegen seiner Einfachheit oft eingesetzt.
- Eine elegantere Variante ist die Erweiterung der ILDM, in dem man einen Mischungsprozeß mit einer vorgegebenen Zeitskala hinzufügt. Die Mischung erfolgt z.B. mit dem unverbrannten Gemisch (siehe Abb. 4.8). Ein großer Vorteil dieser Methode ist, daß alle Eigenschaften des Systems wie bei der ILDM bestimmt werden. Trotz der guten Ergebnisse ist der Nachteil, daß dieses Verfahren eine künstliche vorgegebene physikalische Zeitskala einführt und damit schlecht zu kontrollieren ist.
- Eine einfache lineare Interpolation zwischen ILDM-Zuständen und dem unverbrannten Zustand kann als linearer Mischungsprozeß im Zustandsraum verstanden werden. Durch Flammenprofile wie in Abb. 4.9 kann dieses Verfahren physikalisch begründet werden. Die Flammenprofile (oben) haben bis zu der gestrichelten Linie einen linearen Verlauf im Zustandsraum, was einem Mischungsprozeß entspricht. Betrachtet man noch die dazugehörige

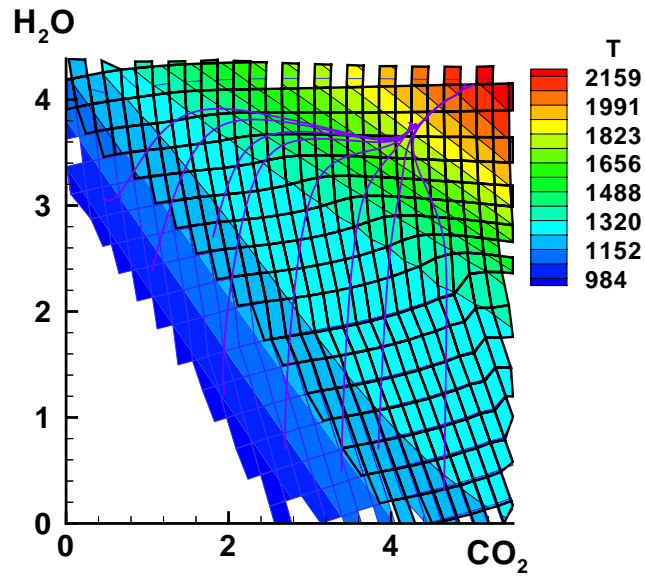


ABBILDUNG 4.8. Erweiterung des ILDM-Bereichs durch Mischen (Synthesegas). (Die Spezies CO_2 und H_2O sind in $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ und die Temperatur (Kontur) in K aufgetragen.)

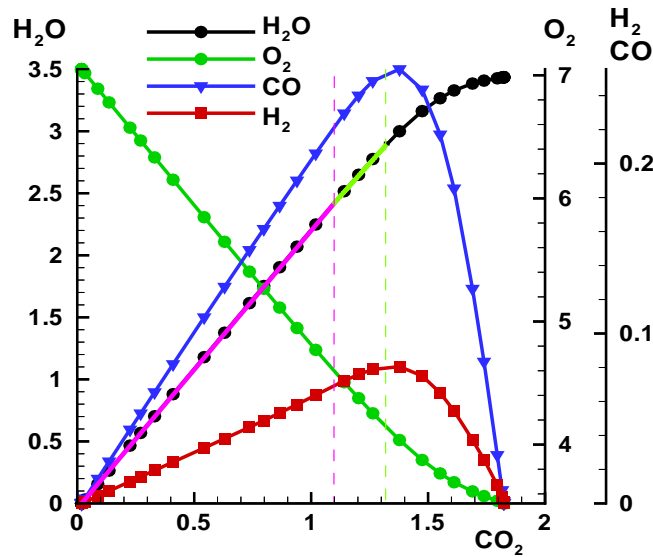


ABBILDUNG 4.9. Laminare vorgemischte Erdgas-Luft Flamme bei einem Mischungsverhältnis von $\xi = 0.032$, einer Temperatur des unverbrannten Gemisches von $T = 684$ K bei einem Druck von $p = 20$ bar. Die Einheiten der Speziesmassenbrüche sind $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$.

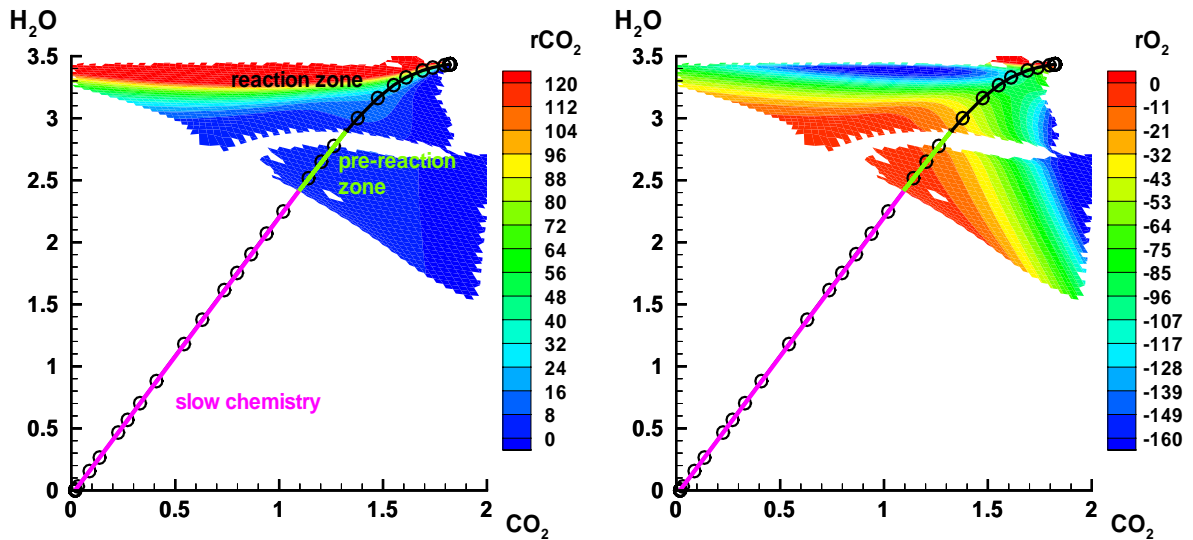


ABBILDUNG 4.10. Linearer Mischungsbereich und ILDM-Bereich (2D ILDM eines Erdgas-Luft Systems bei einem Mischungsbruch von $\xi = 0.032$, einer Temperatur des unverbrannten Gemisches von $T = 684$ K bei einem Druck von $p = 20$ bar). Die Einheiten der Speziesmassenbrüche sind $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$. Die Bildungsgeschwindigkeit r_{O_2} von O_2 und r_{CO_2} von CO_2 ist in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}\cdot\text{s}}$ als Kontur aufgetragen.

ILDM (siehe Abb. 4.10), so erkennt man daß der Reaktionsbereich gut abgedeckt ist und daß selbst ein Vorbereich, in dem die ILDM nicht immer existiert, noch durch einen Mischungsprozess gut angenähert werden kann. In Abb. 4.4 (im vorigen Abschnitt) ist die einfachste Möglichkeit der linearen Interpolation zwischen den Mannigfaltigkeitspunkten am Rand $\partial\Omega$ und dem unverbrannten Punkt (Koordinatenursprung) illustriert. In diesem Fall werden n am nächsten benachbarte Mannigfaltigkeitspunkte und der unverbrannte Punkt für eine Linearinterpolation verwendet (siehe Abb. 4.5).

- in der Übergangszone um den Rand $\partial\Omega$ (vgl. Abb. 4.4) kann eine gewichtete Interpolation verwendet werden um einen kontinuierlichen Übergang von Ω nach außerhalb zu gewährleisten. Die chemischen Quellterme müssen außerhalb des ILDM-Bereichs ebenfalls gesondert behandelt werden. Die einfachste Variante ist, die auch vom physikalischen Verständnis leicht einzusehen ist, sie einfach gleich Null zu setzen, da es sich um reine Mischungsprozesse handelt und die Chemie entsprechend langsam abläuft. Man kann auch sehr

kleine Quellterme z.B. mittels einer gewichteten Interpolation zulassen oder man verwendet besser noch einen exponentiellen Verlauf.

- Die Mischung kann auch durch die Lösung einer Diffusionsgleichung beschrieben werden. Dabei geht man von den ILDM-Zuständen aus und mischt diese sukzessive miteinander. Dadurch kann der Tabellierungsbereich in Richtung des unverbrannten Zustands erweitert werden. Mit dieser Vorgehensweise können alle Eigenschaften, die auch bei der ILDM tabelliert werden, bestimmt werden. Der Rechenaufwand ist kleiner als bei einem ILDM-Formalismus und das Verfahren ist physikalisch motiviert.

In diesem Kapitel wurde die Implementierung der ILDM-Tabellen behandelt. Im nächsten Kapitel wird auf die Kopplung zwischen der Kinetik und physikalischen Prozessen näher eingegangen.

Kopplung reduzierter Kinetiken mit Strömung und Transportprozessen

In diesem Kapitel wird die Kopplung zwischen physikalischen Prozessen und chemischer Kinetik untersucht. Dazu werden die Transportterme im laminaren Fall und die Mischungsmodelle im turbulenten Fall betrachtet. Das formale Vorgehen in beiden Fällen ist dasselbe, man projiziert die Kopplung in den reduzierten Unterraum. Hierbei ist auf einige Besonderheiten zu achten:

- Die Mischungsmodelle sind im gesamten Zustandsraum definiert. Verwendet man vereinfachte Kinetik, so muß auch das Mischungsmodell im reduzierten Unterraum definiert werden ohne daß die Einflüsse der entkoppelten schnellen Prozesse von vorn herein vernachlässigt werden.
- Die physikalische Ankopplung an die Kinetik muß in den niedrigdimensionalen Unterraum transformiert werden.
- Die Berechnung der Transportterme ist sehr aufwendig, d.h. die Diffusionskoeffizienten sollten in reduzierten Koordinaten bestimmt werden.

1. Wechselwirkung von physikalischen mit chemischen Prozessen

Bei der detaillierten Chemie wird das reaktive System durch n_s Spezies beschrieben. Die zeitliche Entwicklung des Skalarfeldes $\boldsymbol{\psi} = (h, p, \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n_s})^T$ eines Verbrennungsprozesses wird durch das $(n = n_s + 2)$ -dimensionale partielle Differentialgleichungssystem

$$\frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}(t)) + \boldsymbol{\Xi}(\boldsymbol{\psi}(t), \nabla \boldsymbol{\psi}(t), \nabla^2 \boldsymbol{\psi}(t)) \quad (5.1)$$

beschrieben, wobei \mathbf{F} den Vektor der chemischen Quellterme darstellt und $\boldsymbol{\Xi}$ den Vektor der physikalischen Prozesse wie Wärmeleitung, Transport usw., p ist der Druck, h ist die spezifische Enthalpie und $\phi_i = w_i/M_i$ die spezifische Molzahlen, definiert durch die Massenbrüche w_i und die molaren Massen M_i . Diese Überlegungen gelten sowohl für den laminaren als auch für den turbulenten Fall. In

diesem Abschnitt soll zunächst das Vorgehen im allgemeinen Fall gezeigt werden, bevor im weiteren näher auf die genannten Spezialfälle eingegangen wird.

Mittels einer lokalen Eigenwertanalyse des Gleichungssystems können die schnellen chemischen Zeitskalen identifiziert und dann entkoppelt werden. Für das Gesamtsystem bedeutet dies nichts anderes als daß nach einer kurzen Zeitrelaxation die gesamte Chemie allein durch eine Bewegung auf einer ILDM beschrieben werden kann. Somit ist der chemische Zustand des Systems gegeben durch nur wenige Variablen $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)^T$, die die Mannigfaltigkeit parametrisieren, d. h. es gilt $\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{\theta})$. Das ursprüngliche n -dimensionale Gleichungssystem kann dadurch auf den N -dimensionalen Unterraum, der durch die Mannigfaltigkeit bestimmt ist, projiziert werden. Das Gleichungssystem im reduzierten Raum ist [24, 27]

$$\frac{\partial \boldsymbol{\theta}}{\partial t} = \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta}(t)) + \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\Xi}(\boldsymbol{\psi}(t), \nabla \boldsymbol{\psi}(t), \nabla^2 \boldsymbol{\psi}(t)) \quad (5.2)$$

wobei \mathbf{S} die projizierten chemischen Quellterme sind, die nur von den reduzierten Koordinaten abhängen. Der lokale Projektionsoperator (siehe (5.2)) ist

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\Pi} \mathbf{Z}_s \tilde{\mathbf{Z}}_s \quad (5.3)$$

Der Projektionsoperator bewirkt, daß die physikalischen Prozesse in den Unterraum der langsamen chemischen Prozesse projiziert werden und daß die Dimension des Zustandsvektors auf die des Unterraums reduziert wird. Die physikali-

**Störung der
Bewegung
innerhalb der
Mannigfaltigkeit**

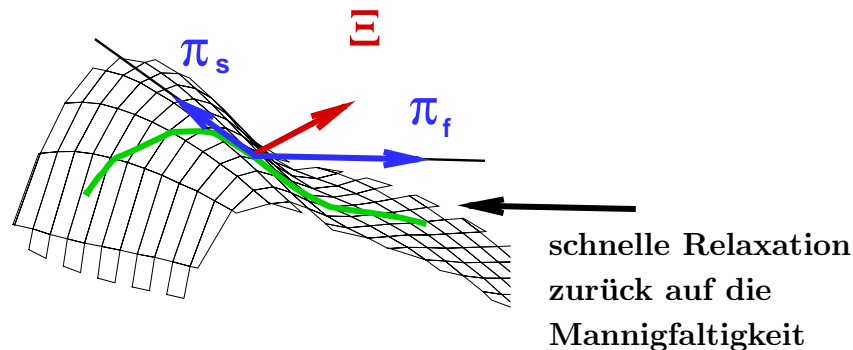


ABBILDUNG 5.1. Schematische Darstellung der Behandlung von physikalischen Prozessen im Kontext der ILDM im Zustandsraum.

schen Prozesse werden somit als Störung des chemischen Systems betrachtet. Auf Grund der schnellen chemischen Prozesse relaxiert die Störung auf die ILDM und bewirkt somit im reduzierten Unterraum nur eine Bewegung entlang der ILDM (siehe Abb. 5.1).

Bei praktischen Anwendungen werden die ILDMs im voraus berechnet und die Informationen des thermokinetischen Zustands werden in sogenannten Lookup-Tabellen gespeichert. Diese werden anschließend für Simulationen von reaktiven Strömungen genutzt.

Die ILDM Methode besteht aus drei prinzipiellen Schritten [31, 30, 32, 25]:

- Zunächst wird die ILDM berechnet, dazu bedient man sich einer Eigenwertanalyse der Jakobimatrix des chemischen Systems. Man erhält somit Informationen über die Wechselwirkung von chemischer Kinetik und molekularem Transport. Da die Berechnung der ILDM auf der Analyse der dynamischen Eigenschaften des chemischen Reaktionsmechanismus basiert, ist das Ergebnis nur abhängig vom thermokinetischen Zustand und nicht etwa von Gradienten oder Geschwindigkeiten. Somit kann derselbe reduzierte Mechanismus für verschiedene Strömungskonfigurationen verwendet werden. Mit anderen Worten eine ILDM, die für einen festgelegten Druck-, Elementzusammensetzung-, Enthalpiebereich berechnet wurde, kann für beliebige laminare oder turbulente Strömungskonfigurationen verwendet werden, vorausgesetzt daß die Parameterbereiche der ILDM eingehalten werden.
- Alle notwendigen Informationen werden gespeichert. Dazu gehören der thermokinetische Zustand $\psi(\boldsymbol{\theta}(t))$, die chemischen Quellterme $\mathbf{S}(\boldsymbol{\theta}(t))$ und der Projektionsoperator $\mathbf{P}(\boldsymbol{\theta}(t))$ in Abhängigkeit von den reduzierten Variablen. Die Projektion des molekularen Transports $\boldsymbol{\Xi} \rightarrow \boldsymbol{\Gamma}$ wird mit der lokalen $(N \times n)$ -Projektionsmatrix \mathbf{P} ausgeführt, welche eine physikalische Störung (z.B. einen Diffusionsterm) auf die Mannigfaltigkeit projiziert ($\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\Xi} = \boldsymbol{\Gamma}$) [30, 25]. Sie kann in einem Postprocessing-Schritt berechnet werden und in der Lookup-Tabelle gespeichert werden. Diese Eigenschaften stehen dann für eine Simulation einer reaktiven Strömung durch eine einfache Interpolation (Tabellen-Lookup) zur Verfügung [6].
- In einem Strömungsprogramm müssen nur noch die projizierten Erhaltungsgleichungen der reduzierten Variablen (5.2) oder auch Reaktionsfortschrittsvariablen gelöst werden. Während der Lösung des reduzierten Gleichungssystems (5.2) wird der thermokinetische Zustand des Systems $\psi(\boldsymbol{\theta}(t))$, die chemischen Quellterme $\mathbf{S}(\boldsymbol{\theta}(t))$ der Reaktionsfortschrittsvariablen und der

lokale Projektionsoperator $\mathbf{P}(\boldsymbol{\theta}(t))$ durch einen einfachen Lookup aus der Tabelle geholt. Wie oben erwähnt ist der reduzierte Mechanismus, den die ILDMs darstellen, gegeben durch die Elementzusammensetzung, die Enthalpie und den Druck, so daß das Einsatzgebiet einer vorhandenen ILDM nicht durch veränderte Strömungskonfigurationen bei unterschiedlichen Anwendungen eingeschränkt wird. Es wurde bereits gezeigt, daß dieselbe ILDM für homogene Reaktor-, laminare Flammen- und turbulente Flammenrechnungen verwendet wurde [24].

In diesem Abschnitt wurde die allgemeine Vorgehensweise zur Behandlung der Kopplung physikalischer Prozesse mit vereinfachter Kinetik vorgestellt. Dabei ist herauszustellen, daß die Entkopplung der schnell relaxierten chemischen Prozesse durch eine Projektion der Erhaltungsgleichungen berücksichtigt werden muß. In den beiden letzten Kapiteln werden nun der laminare und der turbulente Fall genauer untersucht.

KAPITEL 6

ILDMS zur Berechnung von laminaren Flammen

1. Lokale Dimension der ILDM

Es hat sich gezeigt, daß nur wenige Zeitskalen notwendig sind um einen Verbrennungsvorgang sehr genau zu beschreiben. Die lokale Dimension der ILDM, d.h. die Anzahl der langsamen chemischen Prozesse, sollte dabei an die reaktive Strömung angepaßt sein. Die schnellsten physikalischen Prozesse sollten langsamer sein als der schnellste nicht entkoppelte chemische Prozess. Dadurch kann eine sehr hohe Genauigkeit erzielt werden. Es muß also sichergestellt werden, daß die kleinste entkoppelte chemische Zeitskala viel größer ist als die kleinste physikalischen Zeitskala. Im Hinblick auf die ILDM stellt sich die Frage, wieviele Zeitskalen lokal entkoppelt werden dürfen um trotzdem die nötige Genauigkeit gewährleisten zu können? Oder anders gesagt, welche Dimensionen haben die Mannigfaltigkeiten lokal in den verschiedenen Flammenbereichen? Dazu sind die lokalen Dimensionen der Mannigfaltigkeiten mit Hilfe einer numerischen Analyse berechnet worden. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Schaubild Abb. 6.1 dargestellt. Es wurde wiederum das Methan–Luft System ausgewählt und vorgemischte Flammen in Gegenstromanordnung mit unterschiedlichen Streckungsraten von $J = 0$ bis $J = -5.0 * 10^6$ berechnet (zur numerischen Vorgehensweise siehe [46, 45, 23]). Im Schaubild sind die Massenbrüche verschiedener Spezies über dem von CO_2 aufgetragen, welches eine geeignete Koordinate für den Reaktionsfortschritt darstellt. Die Linien zeigen die Berechnungen mit detailliertem Reaktionsmechanismus und die Symbole zeigen die Ergebnisse der lokalen n_s -dimensionalen Mannigfaltigkeiten. Die Dimension n_s der Mannigfaltigkeit ist so angepaßt, daß der lokale Fehler für alle Spezies kleiner als 1% im Vergleich zur detaillierten Rechnung war. Diese kleine Fehlertoleranz ist verantwortlich für die sehr gute Übereinstimmung von reduzierter und detaillierter Chemie. (Der Grenzfall $\epsilon = 0$ ist der detaillierte Fall und die Dimension der Mannigfaltigkeit ist dann gleich der Dimension des vollständigen Zustandsraums.) Zusätzlich ist die entsprechende Zahl der Zeitskalen ('relaxed modes' in Schaubild Abb. 6.1) aufgetragen, die entkoppelt werden kann. Im thermodynamischen Gleichgewicht (Maximalwerte von CO_2) sind 30

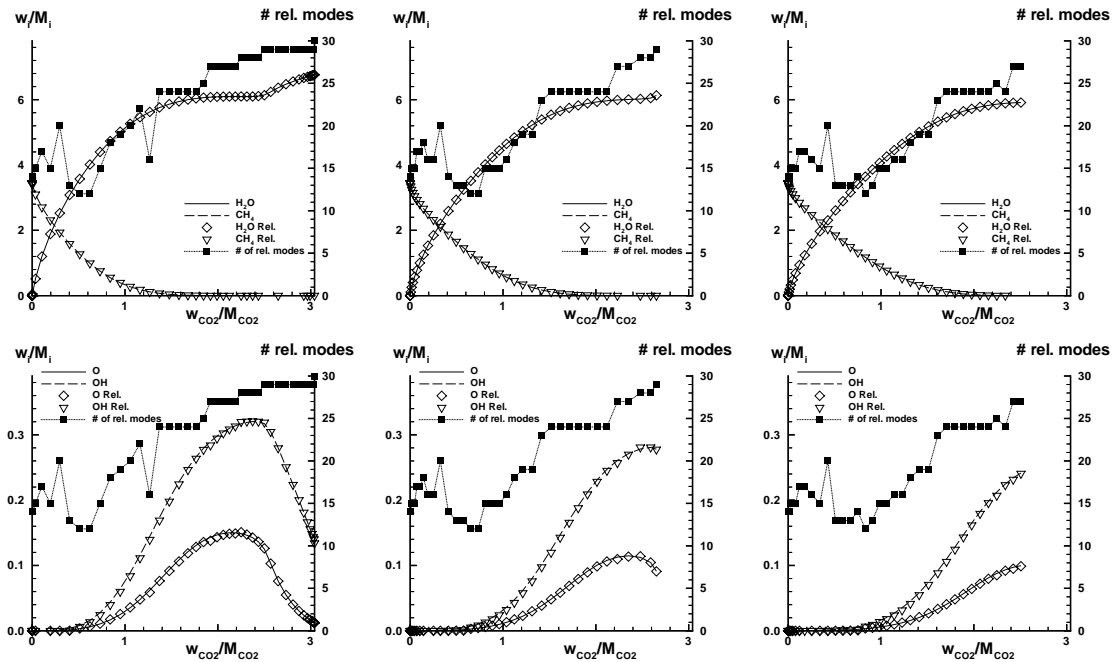


ABBILDUNG 6.1. Lokale Dimension der ILDM für gestreckte und ungestreckte vorgemischte stöchiometrische Methan-Luft Flammen. Links: ungestreckte Flamme ($J = 0$); Mitte: $J = -1.0 \cdot 10^6$; Rechts: $J = -5.0 \cdot 10^6$. (Die Einheiten der Speziesmassenbrüche sind $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}} \cdot$)

Moden relaxiert, d.h. es reicht Gleichgewichtschemie zur Beschreibung aus, was einer 0-dimensionalen ILDM im Zustandsraum entspricht. Die Gesamtdimension des Systems ist 34 (entsprechend 34 Moden), wovon 4 Zeitskalen Werte von Null aufweisen (Elementerhaltung von N, O, H, C), die restlichen 30 sind Moden, die die chemische Reaktion beschreiben. Nahe des thermodynamischen Gleichgewichts sind 29 Moden relaxiert. Dies entspricht einer 1-dimensionalen ILDM, d.h. ein langsamer chemischer Prozess muß berücksichtigt werden. Mit zunehmendem Abstand vom Gleichgewichtspunkt sinkt die Anzahl der relaxierten Moden. Aber selbst im Tieftemperaturbereich kann eine große Zahl an Zeitskalen entkoppelt werden, ohne daß dadurch der Fehler mit dem reduzierten Mechanismus auf über 1% ansteigt. Hierzu ist außerdem anzumerken, daß im Normalfall lediglich ein paar unbedeutendere Spezies wie H_2O_2 , HO_2 , etc. diesen Fehler tatsächlich haben, wohingegen der Fehler der anderen Spezies, speziell der Hauptspezies, viel kleiner ist. Erhöht man auf der anderen Seite den erlaubten Fehler, so nimmt die zur

Beschreibung benötigte Dimension ab. Dies ist wichtig für technische Anwendungen, für die aus Rechenzeitgründen der gesamte Bereich durch wenige Reaktionsfortschrittsvariablen beschrieben werden soll [24, 32]. Man kann also festhalten, daß das interessierende Flammengebiet durch Mannigfaltigkeiten mit niedriger Dimension beschrieben werden können. Aus diesem Grunde kann mit einer lokalen Anpassung der Dimension der Mannigfaltigkeit der benötigte Speicherbedarf für die Tabellierung der Mannigfaltigkeiten drastisch verringert werden.

Die ILDM-Methode wurde bereits bei Simulationen von laminaren Flammen, homogenen Reaktoren und turbulenten Flammen erfolgreich angewandt [31, 30, 32, 48, 47, 53, 37]. Ein weiterer Vorteil des Konzepts der ILDM ist, daß eine automatische Fehlerkontrolle des vereinfachten Systems garantiert werden kann und somit eine gewünschte Genauigkeit erzielt werden kann [14, 15]. Dies wird durch eine adaptive Dimension der Mannigfaltigkeit sichergestellt, so daß der Fehler, der durch das vereinfachte System entsteht, kleiner ist als eine vorgegebene Fehlertoleranz. Es hat sich gezeigt, daß eine lokale Anpassung der Dimension sowohl die Genauigkeit erhöht als auch die Speicheranforderungen für die Tabellierung des reduzierten Systems verringert.

2. Reduzierte Beschreibung der Transportprozesse im laminaren Fall

Im laminaren Fall wird die Kinetik an Strömung (Konvektion) und molekularen Transport (Diffusion, Wärmeleitung, etc.) gekoppelt. Die Berechnung dieser molekularen Transportterme ist sehr rechenintensiv. Verwendet man die ILDMs nur um die Kinetik zu vereinfachen, müssen weiterhin die Transportterme detailliert berechnet werden. Das bedeutet, daß der Rechenaufwand für den molekularen Transport vergleichbar ist wie im Falle der detaillierten Modelle. Es stellt sich daher die Frage, ob sich auch der molekulare Transport im reduzierten Unterraum beschreiben läßt? Dies ist möglich, sobald die ILDM bestimmt ist, weil dann alle dafür notwendigen Informationen bzgl. der Kopplung von Diffusion und chemischer Kinetik in der ILDM-Tabelle vorliegen. Im folgenden wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt einen Satz von Diffusionskoeffizienten für die Reaktionsfortschrittsvariablen gemeinsam mit einem Satz an chemischen Quelltermen zu tabellieren. Der Vorteil ist, daß die zeitaufwendige Berechnung der Diffusionskoeffizienten durch einen simplen Tabellenaufruf und eine effektive Berechnung der molekularen Transportterme im CFD-Programm ersetzt wird.

In den Arbeiten [30, 32, 25] wurde gezeigt, daß die Implementierung von ILDMs in reaktiven Strömungssimulationen auf der Projektion der geltenden Gleichungen des Skalarfeldes auf die ILDM basiert. Der Projektionsoperator $P(\boldsymbol{\theta})$ (vgl. Gleichung (5.3)) hängt von lokalen Charakteristiken der Mannigfaltigkeit ab. Eine physikalische Störung Ξ (ein beliebiger physikalischer Prozess) wird durch den Projektionsoperator auf die Mannigfaltigkeit projiziert. Man erhält also eine resultierende Störung Γ auf der ILDM (siehe [30]). Die zeitliche Entwicklung des Skalarfeldes ist gegeben durch

$$\frac{\partial \boldsymbol{\theta}}{\partial t} = \mathbf{S}(\boldsymbol{\theta}) + \mathbf{P}(\boldsymbol{\theta}) \Xi(\boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{\theta}), \nabla \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{\theta}), \nabla^2 \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{\theta})) . \quad (6.1)$$

In dieser Gleichung sind die molekularen Transportterme noch abhängig von allen Zustandseigenschaften $\boldsymbol{\psi}$, $\nabla \boldsymbol{\psi}$ und $\nabla^2 \boldsymbol{\psi}$, d.h. sie müssen im gesamten Zustandsraum für alle n Skalare des chemischen Systems berechnet werden und können dann erst auf den N -dimensionalen Unterraum projiziert werden. Hinzu kommt, daß weiterhin die $(n \times n)$ -dimensionalen Diffusionsmatrizen berechnet werden müssen.

Bei laminaren reaktiven Strömungen bestehen die physikalischen Prozesse und deren Kopplung auf die Chemie Ξ aus einem konvektiven Anteil und dem molekularen Transport:

$$\Xi(\psi, \nabla\psi(\theta), \nabla^2\psi) = \mathbf{v} \nabla\psi + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla\psi), \quad (6.2)$$

wobei \mathbf{v} die Strömungsgeschwindigkeit bezeichnet, ρ ist die Dichte, und \mathbf{D} die $(n \times n)$ -Matrix der Transportkoeffizienten [19, 17]. Gleichung (6.2) läßt sich unter Berücksichtigung von $\psi = \psi(\theta)$ einfach in

$$\Xi = \mathbf{v} \psi_{\theta} \nabla\theta + \frac{1}{\rho} \nabla (\mathbf{D} \psi_{\theta} \nabla\theta) = \mathbf{v} \psi_{\theta} \nabla\theta + \frac{1}{\rho} \nabla (\mathbf{D}^* \nabla\theta), \quad (6.3)$$

umformen, wobei \mathbf{D}^* und $(\psi_{\theta})_{kj}$ jeweils $(n \times N)$ -Matrizen sind, die durch $\psi_{\theta} = \partial\psi_k/\partial\theta_j$ und $\mathbf{D}^* = \mathbf{D} \psi_{\theta}$ definiert sind. Beachtet man, daß der konvektive Term durch die Projektion auf die Mannigfaltigkeit nicht verändert wird (d.h. invariant ist) [31], so erhält man die resultierende Gleichung

$$\Gamma = \mathbf{P}\Xi = \mathbf{v} \nabla\theta + \frac{1}{\rho} \mathbf{P}(\theta) \nabla (\mathbf{D}^* \nabla\theta). \quad (6.4)$$

Die Gleichung ist nur noch von den reduzierten Koordinaten θ abhängig, was die Berechnung des molekularen Transports beträchtlich vereinfacht. Die $(n \times n)$ Matrix der Transportkoeffizienten ist durch eine $(m \times n)$ Matrix der reduzierten Transportkoeffizienten ersetzt worden, wobei diese Berechnung der Transportterme immer noch sehr aufwendig ist. Allerdings kann ausgehend von obiger Formulierung die aufwendige Berechnung der Diffusionskoeffizienten im voraus durchgeführt werden und dann in der Tabelle zusammen mit den anderen Ergebnissen der ILDM abgespeichert werden, d.h. in CFD-Programmen ist nur ein schneller Tabellenaufruf auszuführen. Dazu wird der projizierte Transportterm umgeschrieben: Unter Verwendung der Differentiationsregeln kann gezeigt werden, daß der projizierte Transportvektor die folgende Form hat [6]:

$$(\mathbf{P}(\theta) \nabla (\mathbf{D}^* \nabla\theta))_i = \sum_{j=1}^N A_{ij} \nabla (\nabla\theta_j) + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N B_{ijk} (\nabla\theta_j) (\nabla\theta_k), \quad (6.5)$$

so daß die Berechnung des Diffusionsterms $\mathcal{O}(N^3)$ Rechenoperationen benötigt, das sind in typischen Anwendungen ($N < 6$, $n > 100$) deutlich weniger als bei der herkömmlichen Methode $\mathcal{O}(n^2)$. Da die Koeffizienten A und B nur von θ und nicht auch von $\nabla\theta$ abhängen, stellen diese einen Satz an reduzierten Diffusionskoeffizienten dar, die im voraus berechnet und dann in der ILDM-Tabelle mit den anderen Eigenschaften der ILDM gespeichert werden können. Auf diese Weise wird die zeitaufwendige Berechnung der Transportkoeffizienten in einem CFD-Programm

durch einen einfachen Tabellenaufruf ersetzt. Dies ist besonders im Falle direkter numerischer Simulation (DNS) von Bedeutung um deutlich Rechenzeit zu sparen.

In diesem Abschnitt wurde die Implementierung von reduzierter chemischer Kinetik mittels ILDM vorgestellt. Neue Parametrisierungs- und Speichertechniken, angewandt auf die Methode der intrinsischen niedrigdimensionalen Mannigfaltigkeiten, führen zu einer akuraten und Rechenzeit sparenden numerischen Methode für die Simulation reaktiver Strömungen.

Desweiteren wurde die Behandlung der Wechselwirkung zwischen vereinfachter Kinetik und molekularem Transport vorgestellt. Im laminaren Fall kann ein Satz an reduzierten Diffusionskoeffizienten im voraus berechnet und in der Tabelle mitabgelegt werden. Dies erlaubt eine effektivere Beschreibung der Kopplung von chemischer Kinetik und dem molekularem Transport in einer CFD-Anwendung. Der Vorteil ist eine starke Reduzierung der Rechenzeit, die für die Berechnung der Chemie und des molekularen Transports in den Erhaltungsgleichungen der Reaktionsfortschrittsvariablen nötig ist. Beispielrechnungen für laminare vorgemischte Flammen und laminare nicht vorgemischte Flammen sollen im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

3. Berechnung laminarer Flammen

In diesem Abschnitt wird die Dimension der ILDMs festgehalten und die Ergebnisse mit denen von Rechnungen unter Verwendung von detaillierter Kinetik verglichen. Es werden Beispiele von ILDMs technischer Brennstoffe im Hinblick auf ihre Genauigkeit gegenüber den detaillierten Reaktionsmechanismen untersucht. Dafür werden die Ergebnisse von Flammenrechnungen mit detaillierter Kinetik mit denen unter Verwendung von reduzierten Reaktionsmechanismen verglichen. Die Auswirkungen der Dimension der ILDM-Tabellen wurde untersucht, d.h. die Anzahl der Reaktionsfortschrittsvariablen wurde variiert. Genauso wurden verschiedene Brennstoffe von Synthesegas, Methan, Erdgas bis zu höheren Kohlenwasserstoffen wie Propan, flüssige Brennstoffe wie Benzin, Diesel und Kerosin untersucht.

Um die effiziente Parametrisierungs- und Tabellierungsmethode zu validieren wurden laminare eindimensionale vorgemischte und nicht-vorgemischte Flammen berechnet. Diese einfache Konfiguration der reaktiven Strömung erlaubt die Berechnung unter Verwendung von detaillierten chemischen Kinetiken auch höherer Kohlenwasserstoffe. Zum Vergleich werden die Berechnungen mit reduzierten Kinetiken durchgeführt. Die Ergebnisse können dann direkt verglichen werden, wobei mögliche Abweichungen zwischen den Rechnungen mit detaillierter und reduzierter Kinetik alleine auf das reduzierte System zurückzuführen sind, da alle anderen Einflußgrößen konstant gehalten werden. Außerdem sind die Transportprozesse in laminaren Flammen allgemein sehr gut bekannt, so daß keine fragwürdigen Modellannahmen einfließen wie dies im turbulenten Fall der Fall ist. Es kann also der Einfluß des reduzierten Systems isoliert und analysiert werden.

3.1. Synthesegas-Luft System. Zunächst wurde das Synthesegas-Luft System gewählt (siehe auch [31, 30]). Alle Berechnungen wurden mit der ILDM-Methode durchgeführt und dann mit Berechnungen verglichen, bei denen der detaillierte Reaktionsmechanismus verwendet wurde.

In Abb. 6.2 sind Speziesprofile und das Temperaturprofil einer eindimensionalen stöchiometrischen laminaren vorgemischten Flamme aufgetragen. Die Abszisse ist der Massenbruch von CO_2 , was eine geeignete Koordinate im Zusammenhang des Reaktionsfortschritts darstellt. Die Linien stellen die Rechnung mit detailliertem Mechanismus dar und die Symbole die mit reduziertem System. Das verwendete reduzierte System ist eine 2-dimensionale ILDM, die anschließend auf die physikalischen Reaktionsfortschrittsvariablen CO_2 und H_2O projiziert wurde. Die

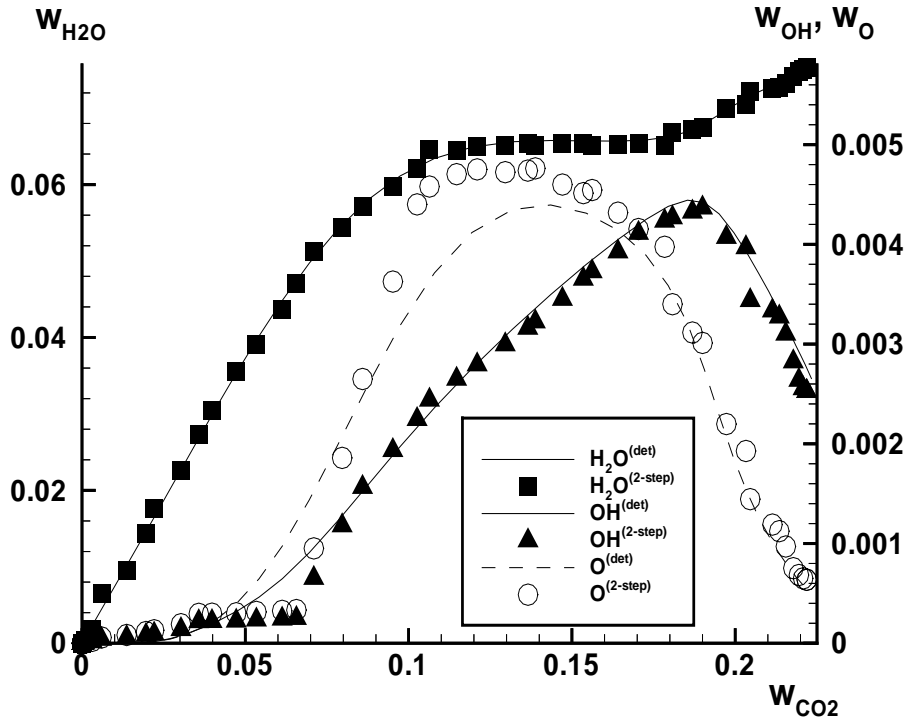


ABBILDUNG 6.2. Speziesprofile in einer laminaren 1-dimensionalen vorgemischten freien Flamme in Abhängigkeit von der Reaktionsfortschrittsvariablen CO_2 (in Massenbrüchen). Die Linien bezeichnen Ergebnisse unter Verwendung des detaillierten Reaktionsmechanismus, die Symbole kennzeichnen die Ergebnisse mit 2-Schritt Chemie, dabei wurde die verwendete ILDM auf ein rechtwinkliges (15×15) Gitter projiziert.

Tabelle wurde dann als Bibliothek in der CFD-Anwendung verwendet. Sie besteht aus 15 Zellen in jeder Richtung (entsprechend dem rechtwinkligen Gitter in Abb. 4.4). Wie zuvor beschrieben wurden die Transportkoeffizienten zusammen mit der ILDM abgespeichert, so daß der Rechenaufwand stark verringert wurde.

In Abb. 6.3 ist eine gestreckte Gegenstrom-Diffusionsflamme [6, 22, 52] im Zustandsraum dargestellt. Dieser Flammentyp ist dadurch charakterisiert, daß zwei laminare Strömungen direkt gegeneinander gerichtet werden, wobei in der einen Richtung der Brennstoff und in der anderen Richtung das Oxidationsmittel strömt. Die Flammenfront bildet sich in der Mischungszone der beiden Strahlen aus und senkrecht zur Strömungsrichtung. Als Brennstoff wurde Synthesegas (40 Vol% CO ,

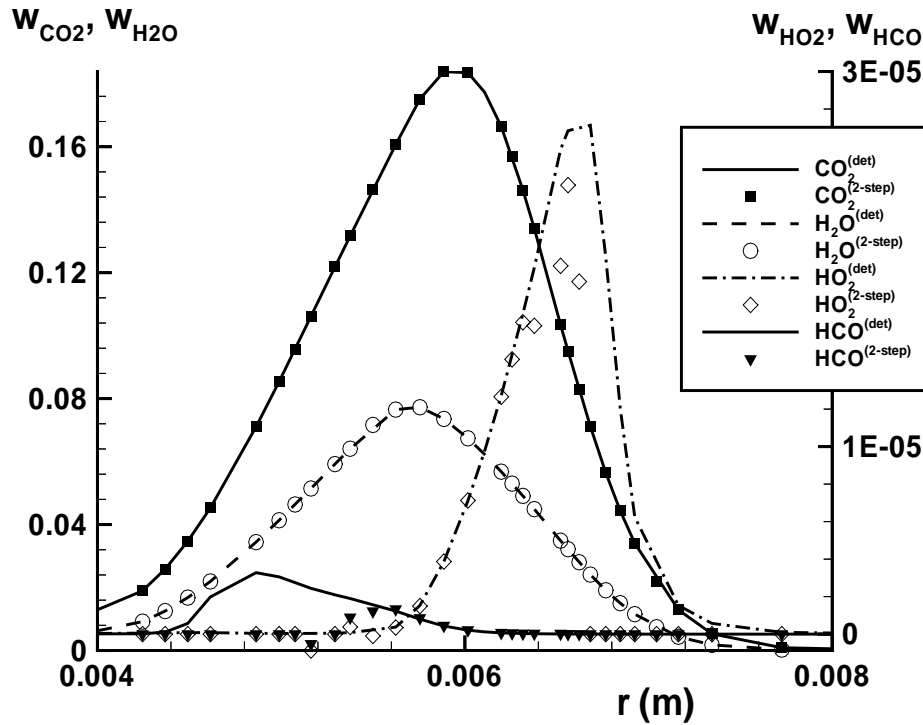


ABBILDUNG 6.3. Speziesprofile in einer laminaren nicht vorge-mischten Synthesegas (40 Vol.% CO, 30 Vol.% H₂, 30 Vol.% N₂)-Luft Flamme bei atmosphärischem Druck und $T_u=298$ K im Orts-raum. Die Eigenwerte des Druckgradienten $J = -(1/r)(\partial p/\partial r)$ ist $J = -10^5 \text{ Pa/m}^2$. Linien: Rechnungen mit detailliertem Reaktions-mechanismus; Symbole: Rechnungen mit 3D ILDM.

30 Vol% H₂, 30 Vol% N₂) verwendet. Die Flammenprofile sind mit detaillierter Kinetik (Linien) und reduzierter Kinetik (Symbole) berechnet worden (Abb. 6.3). Im Falle vereinfachter Kinetik wurde eine 3-dimensionale ILDM-Tabelle benutzt. Die Tabellierungskordinaten sind der Mischungsbruch und zwei Reaktionsfortschrittsvariablen (CO₂, H₂O). Die Übereinstimmung der Berechnungen ist sehr gut. Abweichungen treten nur bei Zwischenprodukten wie HO₂ oder HCO auf. Um die Genauigkeit solcher Spezies zu erhöhen, müssen höherdimensionale Mannigfaltigkeiten verwendet werden. (Im vorigen Abschnitt 7.1 finden sich weitere Informationen über die Zeitskalenanalyse bei einer lokalen Dimensionsanpassung der ILDM (siehe auch [5])). Im nächsten Abschnitt werden höherdimensionale ILDMs verwendet im Hinblick auf die Genauigkeit der Flammenrechnungen.

Es wird weiterhin ein Synthesegas-Luft System betrachtet, dessen detaillierte Kinetik 13 Spezies und 67 Elementarreaktionen beinhaltet [34]. In Abb. 6.4 sind

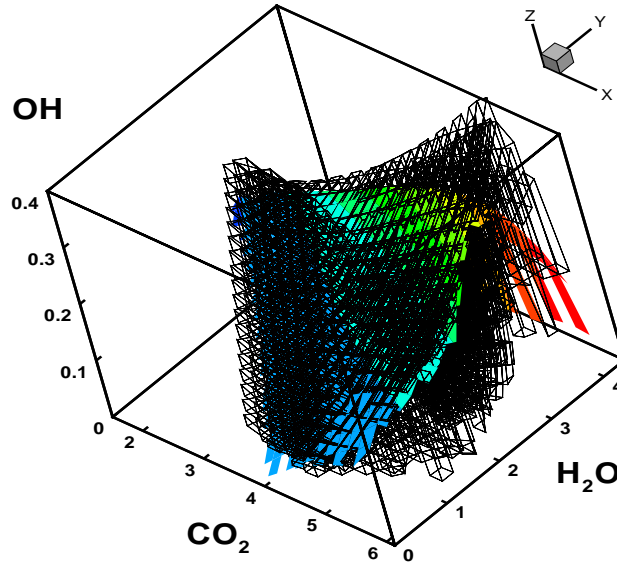


ABBILDUNG 6.4. 2D (Farbkontur) und 3D ILDM (Gitter) eines Synthesegas-Luft Systems. Der $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-OH}$ Unterraum des Zustandsraums ist in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ aufgetragen.

eine 2D ILDM und eine 3D ILDM im Zustandsraum dargestellt. Die 2D ILDM ist in der 3D ILDM eingeschlossen wie es von der Theorie vorausgesagt wird. Anzumerken ist, daß das Tabellierungsgebiet im 3D Fall nicht wesentlich größer als im 2D Fall ist, wie man es naiverweise erwarten würde. Diese Tatsache wird bei der Tabellierung berücksichtigt wie man bereits hier sieht, ist dies ein Vorteil der in dieser Arbeit verwendeten Tabellierungsstrategie.

Als Standardanwendung wurde wieder die laminare eindimensionale vorgemischte freie Flamme gewählt um den reduzierten Mechanismus direkt mit dem detaillierten zu vergleichen. Die Ergebnisse der Flammenrechnungen sind in Abb. 6.5 im Zustandsraum aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Rechnungen ist recht gut. Betrachtet man die Ergebnisse der 2D ILDM, so sind die Hauptspezies (H_2 , O_2 , CO , etc.) und die Temperatur in Flammenfront sehr genau wiedergegeben. Lediglich untergeordnetere Spezies wie H_2O_2 , CH_2O , HCO , O , H , etc. sind nur im hinteren Teil der Flammenfront (in Richtung verbranntem Gemisch) gut übereinstimmend. Dagegen kann die ganze Flammenfront bereits mit einer 3D ILDM mit hoher Genauigkeit in allen Spezies beschrieben werden.

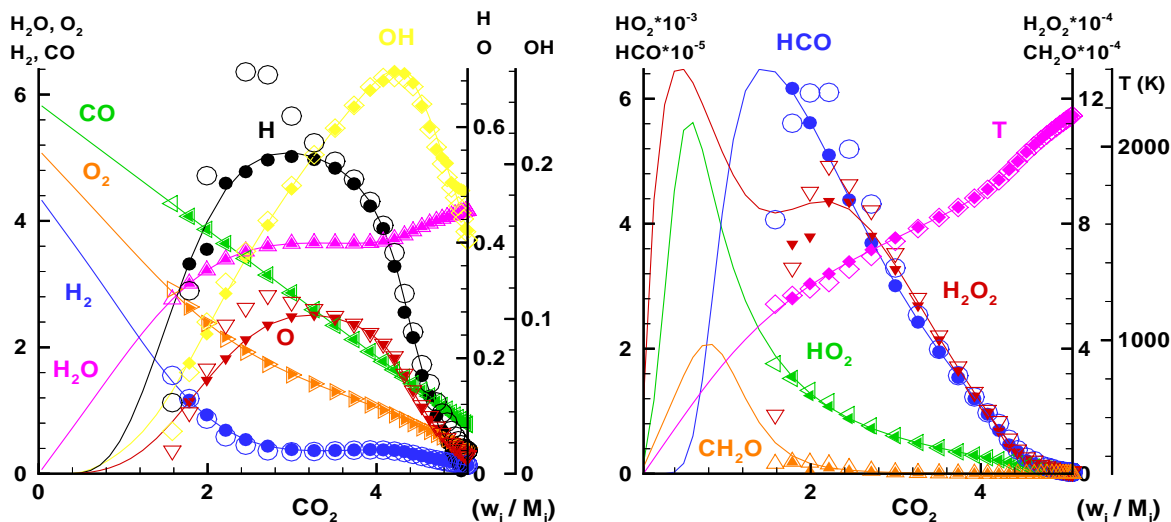


ABBILDUNG 6.5. Flammenrechnungen einer laminaren Synthesegas-Luft Flamme mit detaillierter Chemie (Linien), mit 2D ILDM (Symbole) und mit 3D ILDM (gefüllte Symbole) sind in Einheiten $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ aufgetragen, (siehe Text).

An dieser Stelle möchte ich kurz einen Aspekt der Parametrisierung aufgreifen. Bei früheren Tabellierungen wurde eine über den gesamten Zustandsraum konstante Parametrisierung verwendet. Diese muß im voraus gewählt werden und kann beliebig schlecht konditioniert sein. Ein Beispiel für die schlechte Wahl von Reaktionsfortschrittsvariablen ist in Abb. 6.6 gezeigt. Es handelt sich um dieselbe Flammenrechnung und 3D ILDM Tabelle wie in Abb. 6.5 mit dem einzigen Unterschied, daß hier eine konstante Parametrisierung CO_2 , H_2O und CO gewählt wurde anstatt CO_2 , H_2O und O wie in den vorherigen Betrachtungen, was sich als besonders ungünstig herausgestellt hat. Die gefüllten Symbole sind wieder die Werte der projizierten 3D ILDM und die Linien stellen die Ergebnisse mit detaillierter Kinetik dar. Durch die ungeeignete Wahl der Reaktionsfortschrittsvariablen ist die Parametrisierung uneindeutig, wodurch das Bild der ILDM-Werte einer zufälligen Verteilung von Werten gleichkommt. Diese Problematik wird bei der lokal angepaßten Tabellierung komplett umgangen.

3.2. Methan-Luft System. Als nächstes wird das Methan-Luft System untersucht, wobei hier anzumerken ist, daß Methan der Hauptbestandteil vieler Erdgaszusammensetzung ist und daher häufig als Modellbrennstoff für Erdgas dient [3]. Dieses chemische System besteht aus 34 chemischen Spezies und 295 Elementen.

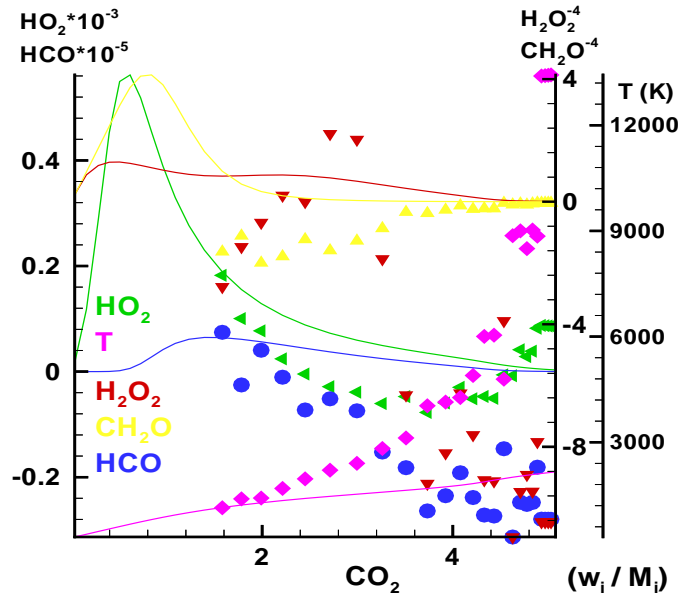


ABBILDUNG 6.6. Ungeeignete Parametrisierung (Beschreibung siehe Text).

tarreaktionen [52]. Dieses System kann mit nur zwei Reaktionsfortschrittsvariablen beschrieben werden (siehe Abb. 6.8), wenn es ausreicht, daß die Haupteigenschaften des Verbrennungssystems wie Wärmefreisetzung, Hauptspezies, etc. gut erfaßt werden. Wenn man aber auch an Zwischenprodukten und Radikalen wie z.B. O-Atome, die bei der NO-Bildung eine Hauptrolle spielen, interessiert ist, dann werden mindestens 3 Reaktionsfortschrittsvariablen benötigt. In Abb. 6.7 ist dieser Sachverhalt im Zustandsraum und in Abb. 6.9 im Ortsraum dargestellt, darin sind die Ergebnisse für eine laminare stöchiometrische freie Methan-Luft Flamme gezeigt (Linien: detaillierte Chemie, Symbole: reduzierte Chemie). Es sind die OH, O und CO-Profile über der lokalen CO_2 -Konzentration der Flamme aufgetragen. Es ist bekannt, daß in der betrachteten laminaren Flamme alle Spezieskonzentrationen mit der von CO_2 korreliert sind. Von Interesse ist nun, ob die ILDMs in der Lage sind diese Korrelationen wiederzugeben. Betrachtet man zunächst alle chemischen Spezies bis auf eine in einem lokalen Gleichgewicht, d.h. eine 1D ILDM, so erhält man die mit Quadraten dargestellten Ergebnisse. Dies ist eine Beschreibung mit einer guten Übereinstimmung in einem sehr kleinen Bereich direkt vor dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, d.h. für große CO_2 -Konzentrationen. Weiter in Richtung der Flammenfront (nach kleineren CO_2 -Konzentrationen hin) ist nicht nur ein chemischer Prozess sondern sind zwei noch nicht ins lokale Gleichgewicht relaxiert (als Kreise dargestellt). Schließlich läßt sich die Flammenfront durch 3 langsame chemische Prozesse gut beschreiben (Rauten), d.h. eine hohe

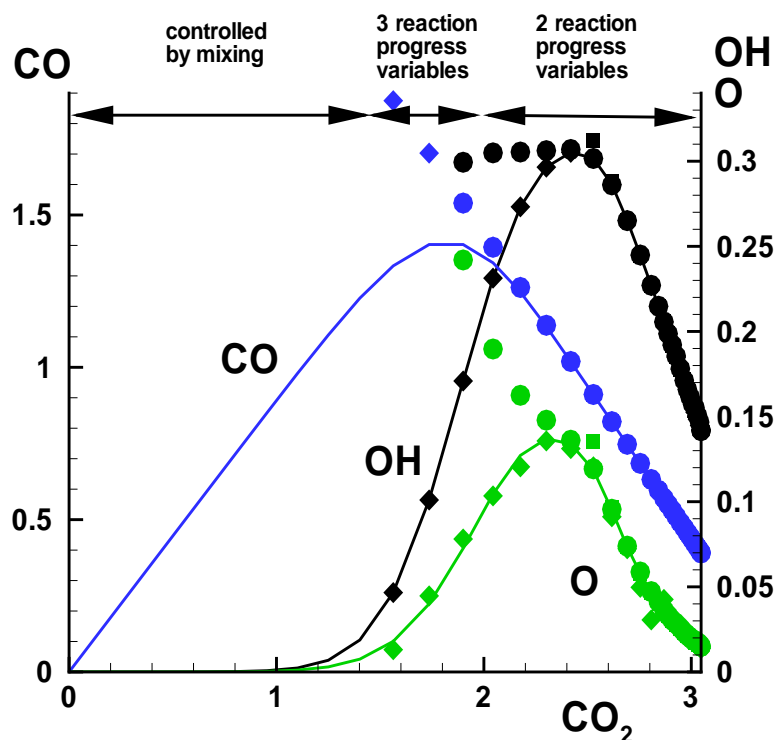


ABBILDUNG 6.7. Speziesprofile einer stöchiometrischen laminaren freien Methan-Luft Flamme im Zustandsraum. Linien: detaillierter Reaktionsmechanismus, Quadrate: 1D ILDM, Kreise: 2D ILDM und Rauten: 3D ILDM. Das unverbrannte Gemisch hat eine Temperatur von 298 K bei einem Druck von 1 bar. Die Konzentrationen sind in Einheiten von Massenbrüche durch molare Massen [Mol/kg] aufgetragen.

Genauigkeit auch für reaktive Zwischenprodukte (wie z.B. O, H, etc.) kann mit nur 3 Reaktionsfortschrittsvariablen erzielt werden.

3.3. Iso-Oktan-Luft System. Das gleiche Verhalten zeigt sich bei den radialen Flammenprofilen in Abb. 6.10, worin die Ergebnisse von laminaren freien Flammenrechnungen eines iso-Oktan-Luft Gemisches aufgetragen sind. Es ist bemerkenswert, daß auch hier bereits 3 Reaktionsfortschrittsvariablen ausreichend sind um die Flammenfront recht genau zu beschreiben. Sogar kritische Spezies wie O und H haben eine gute Übereinstimmung mit der detaillierten Rechnung. Im 2-dimensionalen Fall ergeben sich wieder zu hohe Vorhersagen von Konzentrationen empfindlicherer Spezies innerhalb der Flammenfront. Aber diese Spezies können

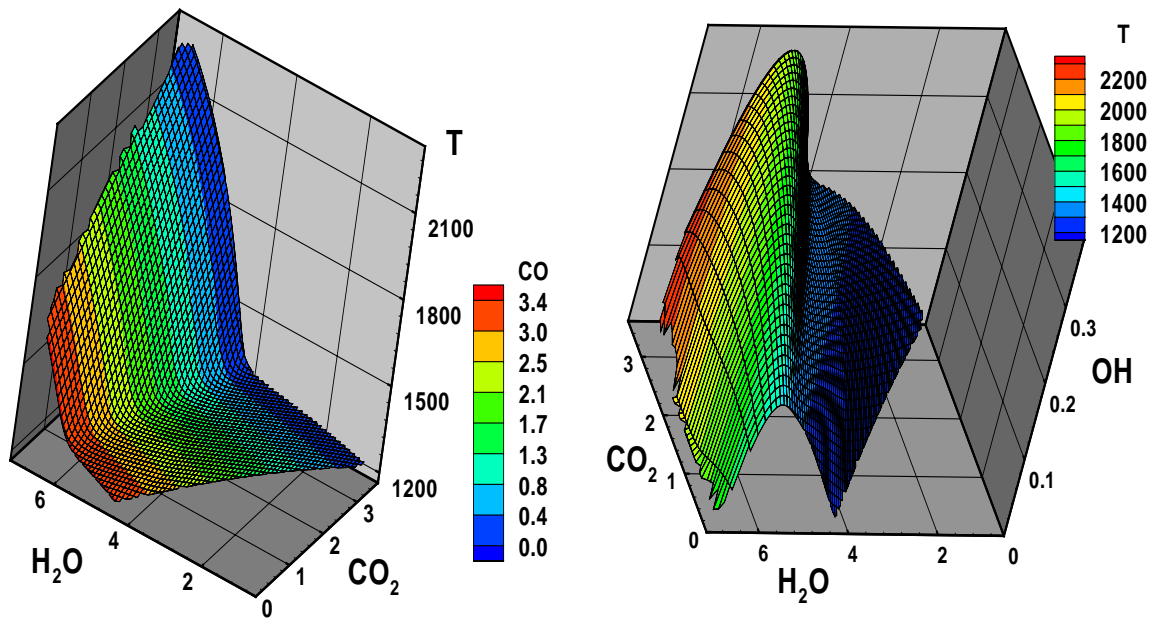


ABBILDUNG 6.8. 2D ILDMs eines Methan-Luft Systems: Das unverbrannte Gemisch hat eine Temperatur von 298 K bei einem Druck von 1 bar. Die Konzentrationen sind in Einheiten von Massenbrüche durch molare Massen [Mol/kg] und die Temperatur in K aufgetragen.

bereits mit eine 3-dimensionale ILDM mit guter Übereinstimmung zum detaillierten Fall vorhergesagt werden. Mit anderen Worten die Flammenfront dieser Flamme kann auch bei diesem komplexen Brennstoff mit nur 3 Reaktionsfortschrittsvariablen ausreichend beschrieben werden, analog dem Methan-Luft System.

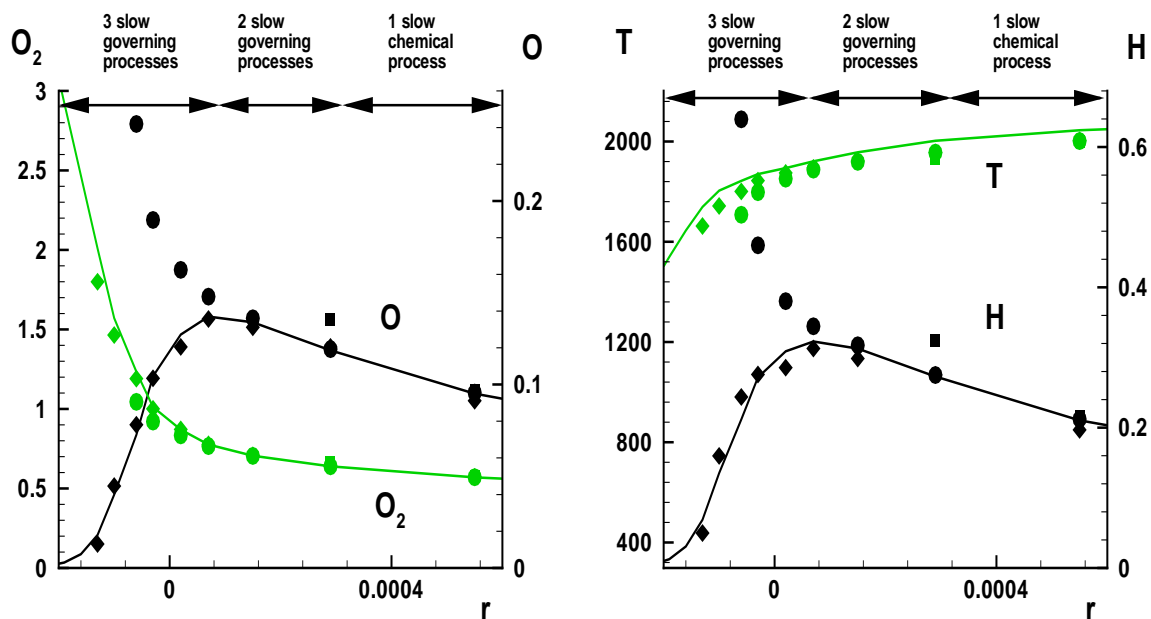


ABBILDUNG 6.9. Radiale Profile einer stöchiometrischen laminaren freien Methan-Luft Flamme (nur der Flammenhauptbereich ist gezeigt). Linien: detaillierter Reaktionsmechanismus, Quadrate: 1D ILDM, Kreise: 2D ILDM und Rauten: 3D ILDM. Links: Speziesprofile von O_2 und O ; Rechts: die Verläufe von H und der Temperatur T . Das unverbrannte Gemisch hat eine Temperatur von 298 K bei einem Druck von 1 bar. Die Konzentrationen sind in Einheiten von Massenbrüche durch molare Massen [Mol/kg] und die Temperatur in K aufgetragen.

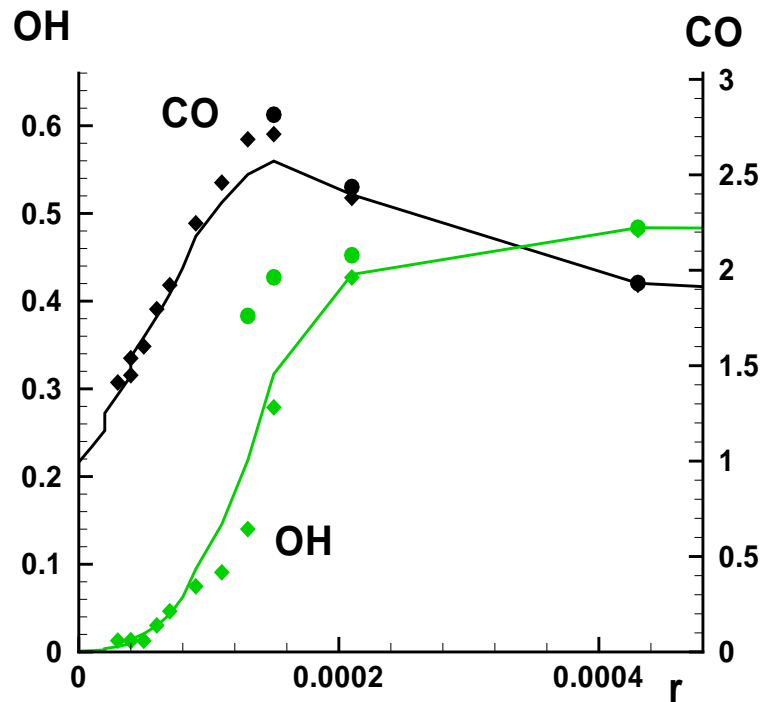


ABBILDUNG 6.10. Räumliche Flammenprofile einer stöchiometrischen laminaren freien iso-Oktan-Luft Flamme (nur die Flammenfront, die Hauptzone ist gezeigt). Linien: detaillierter Reaktionsmechanismus, Kreise: 2D ILDM und Rauten: 3D ILDM. Das unverbrannte Gemisch hat eine Temperatur von 827.7 K bei einem Druck von 1 bar. Die Konzentrationen sind in Einheiten von Massenbrüchen durch molare Massen [Mol/kg] aufgetragen.

3.4. Projizierte Transportterme. Die Kopplung zwischen chemischen und physikalischen Prozessen unter Verwendung der ILDM-Methode wird durch eine geeignete Projektion des Transportterms auf die Mannigfaltigkeit berücksichtigt (siehe oben). Das bedeutet, daß sowohl die chemischen Prozesse als auch die physikalischen in den reduzierten Unterraum projiziert werden, d.h. die Zustände können nur noch im langsamen Unterraum ablaufen. Die Folge der Entkopplung der schnellen chemischen Relaxationsprozesse führt zu einer Änderung der chemischen Quellterme der Spezies, die zu schnellen chemischen Prozessen gehören (wie z.B. H in Abb. 6.11), im Vergleich zur detaillierten Kinetik. Da die schnellen Relaxationsprozesse einen Diffusionsprozess sehr schnell zurück auf die ILDM relaxieren würden, diese aber bereits entkoppelt wurden, müssen auch die Diffusionsterme projiziert werden. Das führt ebenfalls zu korrigierten Werten bei den 'schnellen' Spezies als im detaillierten Fall. Im Falle der Konvektion findet man keine Abweichung, da die Konvektion nur eine Bewegung der Zustände entlang der ILDM bewirken kann und die Projektion der Einheitsoperator ist. Der resultierende Netto-Einfluß von Diffusion und chemischen Quelltermen führt wieder zum gleichen Ergebnis wie im detaillierten Fall. Das soll am Beispiel einer laminaren eindimensionalen Methan-Luft Flamme illustriert werden. Im Schaubild Abb. 6.11 sind die Verläufe der Konvektion, der Diffusion und der chemischen Quellterme einiger Spezies über der Reaktionsfortschrittsvariablen CO_2 aufgetragen. Die Linien stellen die Rechnungen mit detaillierter Chemie dar. Die Symbole bezeichnen Rechnungen im reduzierten System, wobei berücksichtigt wurde, daß die physikalische Störung auf die Mannigfaltigkeiten projiziert wird. Man kann erkennen, daß durch die Projektion in den langsamen Unterraum sich die Werte für die chemischen Quellterme und die Diffusion gegenüber dem detaillierten Fall ändern. Betrachtet man 'langsame' Spezies (wie z.B. H_2O in Abb. 6.11) so stellt man fast keine Unterschiede zur detaillierten Beschreibung fest. Das ist nicht überraschend, da die reduzierte Beschreibung gerade auf den langsamen Prozessen basiert. Im Gegensatz dazu hat diese Projektion auf die Konvektion keinen Einfluß (siehe Schaubild Abb. 6.11) wie es von der Theorie vorhergesagt wird [32]. Betrachtet man die Änderung von chemischen Quelltermen und Diffusion gemeinsam, so stellt man nur geringfügige Abweichungen vom detaillierten System fest. Man kann also festhalten, daß die wichtigen Kopplungsmechanismen zwischen chemischen und physikalischen Prozessen mit der ILDM-Methode gut wiedergegeben werden, vorausgesetzt man behandelt diese Wechselwirkung mathematisch korrekt, wie weiter oben ausgeführt.

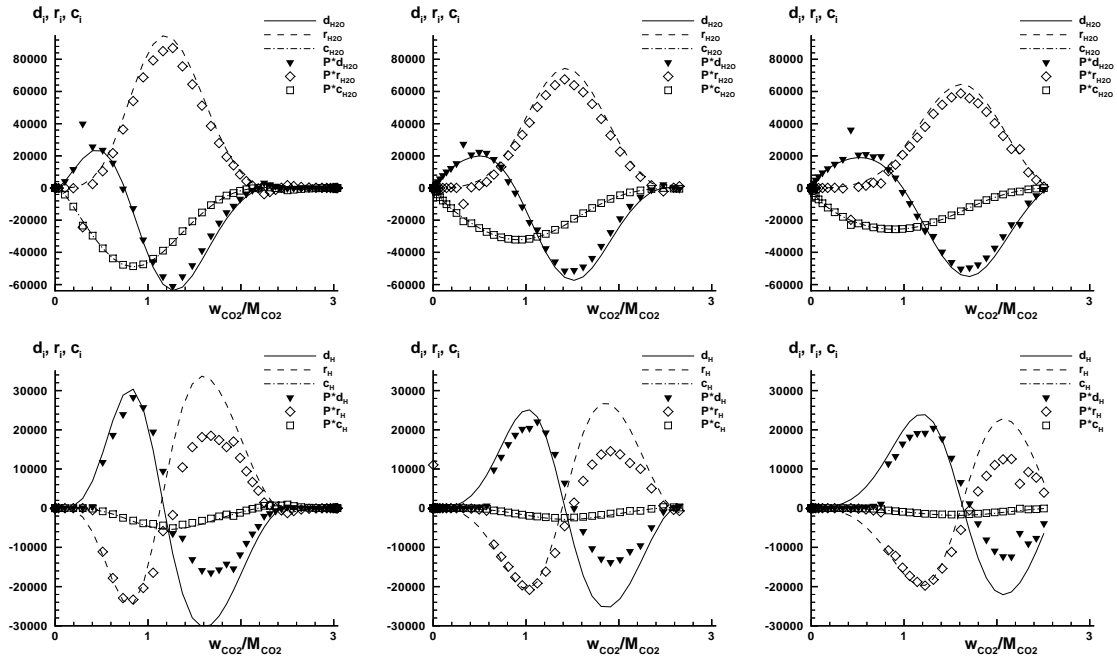


ABBILDUNG 6.11. Beiträge der Diffusion, chemischen Reaktion und Konvektion der Spezies H_2O , CO und H von gestreckten und ungestreckten vorgemischten Methan-Luft Flammen sind im Zustandsraum aufgetragen. Links: ungestreckte (freie) Flamme ($J = 0$); Mitte: gestreckte Flamme mit Streckungsrate $J = -1.0 \cdot 10^6$; Rechts: $J = -5.0 \cdot 10^6$. Linien: Rechnungen mit detaillierter Kinetik; Symbole: Projizierte Terme mit reduzierter Kinetik. (Die Speziesmassenbrüche sind in $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ und die Quellterme in $\left[\frac{w_i}{M_i}\right] = \frac{\text{Mol}}{\text{kg}\cdot\text{s}}$ aufgetragen.)

KAPITEL 7

ILDMS zur Berechnung von turbulenten Flammen

1. Turbulente reaktive Strömungen

Die meisten Verbrennungsprozesse in technischen Anwendungen verlaufen unter turbulenten Bedingungen. Bei der Simulation solcher Prozesse ist meist der Rechenaufwand zu hoch, um detaillierte chemische Modelle zu verwenden. Zusätzlich scheidet auch die Anwendung von direkter numerischer Simulation (DNS) aus. Es werden deshalb vereinfachte Teilmodelle sowohl für die Turbulenz als auch für die chemische Kinetik verwendet [42]. Technische reaktive Strömungen werden meist mit Programmen simuliert, die sich in verschiedene Teilmodelle untergliedern:

- Strömungsmodell, das die nicht-reaktive Strömung beschreibt.
- Modell, das die Kopplung zwischen physikalischen und chemischen Prozessen beschreibt.
- Vereinfachtes chemisches Modell (ein reduzierter Reaktionsmechanismus) das den Reaktionsfortschritt beschreibt.

Im folgenden Abschnitt wird die Implementierung der reduzierten Mechanismen bei der Modellierung turbulenter reaktiver Strömungen behandelt. Das Vorgehen bei der Kopplung von Reaktion mit Transport ist analog zu dem im laminaren Fall (siehe Kapitel 5 und 7).

Das herausgegriffene Modell zur Beschreibung des Systems beruht auf einer Lösung der Transportgleichung für die gebundene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (joint probability density function, PDF) [41, 21]. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß an einem Punkt \mathbf{x} zu einer Zeit t in der Strömung Geschwindigkeit und Skalare bestimmte Werte annehmen:

$$f(\mathbf{v}, \boldsymbol{\psi}; \mathbf{x}, t) d\mathbf{v} d\boldsymbol{\psi} = Prob\{v_j \leq u_j < v_j + dv_j, \psi_i \leq \phi_i < \psi_i + d\psi_i\} \quad (7.1)$$

mit \mathbf{v} dem Geschwindigkeitsvektor und $\boldsymbol{\psi}$ dem Vektor der Skalare. Es wird dann die Transportgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion gelöst. Ein Vorteil dieses Ansatzes ist, daß die chemischen Quellterme in geschlossener Form

auftreten. Dagegen sind die Terme für das turbulente Mischen in der Transportgleichung nicht geschlossen und müssen daher modelliert werden [41]. Der Grund hierfür ist, daß diese Terme abhängig von Gradienten sind und die PDF keine Gradienteninformation enthält. Im Rahmen der PDF-Methode werden typischerweise Monte Carlo Verfahren [41] zur Lösung der Transportgleichung in Verbindung mit reduzierten chemischen Modellen verwendet. Hierbei wird die turbulente Strömung durch ein großes Ensemble von stochastischen Partikeln beschrieben.

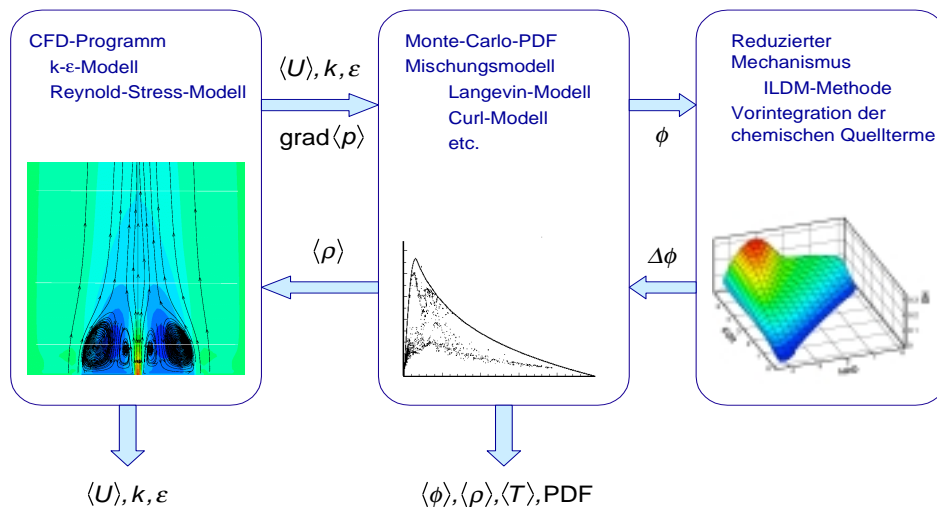


ABBILDUNG 7.1. Implementierung in CFD-Programme mit PDF-Modellen.

Ein Beispiel für die Implementierung im Rahmen von PDF-Modellen ist in Abb. 7.1 schematisch dargestellt. Mit einem CFD-Programm werden das Geschwindigkeitsfeld, die Druckgradienten, etc. berechnet. Diese gehen dann in ein PDF-Modell ein, das über den Zustand seiner stochastischen Teilchen an die ILDM-Tabelle gekoppelt wird. In das chemische Teilmodell gehen die Reaktionsfortschrittsvariablen ein und aus der ILDM erhält man die chemischen Informationen wie die chemischen Quellterme, die dann wieder in das Mischungsmodell eingehen. Aus dem PDF-Modell erhält man die Dichteverteilung, die wiederum in das CFD-Programm eingeht. Dieser Ablauf zwischen den einzelnen Teilmodellen erfolgt solange bis eine stationäre Lösung erreicht wird [36].

Im folgenden soll nur ein Testsystem mit homogener isotroper Turbulenz betrachtet werden. Dadurch entfällt die Ortsabhängigkeit der PDF und die Transportgleichung vereinfacht sich zu

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\boldsymbol{\psi}; \mathbf{x}, t) = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\psi}} (f \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi})) + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\psi}} [f \langle \frac{\partial J_i}{\partial x_i} | v, \boldsymbol{\psi} \rangle] \quad , \quad (7.2)$$

wobei \mathbf{F} die chemischen Quellterme und J den molekularen Transport beschreibt. Somit ist der letzte Term in (7.2) durch den bedingten Erwartungswert der Transportprozesse bestimmt, der nicht a priori als Funktion von f und $\boldsymbol{\psi}$ bekannt ist (Schließungsproblem). Eine direkte Lösung dieser Gleichung z.B. durch finite Differenzen ist wegen der lokalen Dimension nicht möglich und man verwendet i.a. Partikelmethode (siehe [41]). Bei diesen Verfahren wird die PDF durch eine große Anzahl N stochastischer Partikel genähert

$$f(\boldsymbol{\psi}; \mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\phi}^i) \quad . \quad (7.3)$$

mit $\boldsymbol{\phi}^i$ als dem Vektor der Skalare des i -ten Partikels. Diese Partikel ändern ihre Eigenschaften durch chemische Reaktion

$$\frac{\partial \boldsymbol{\phi}^i}{\partial t} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\phi}^i) \quad (7.4)$$

und durch Mischungsprozesse

$$\frac{\partial \boldsymbol{\phi}^i}{\partial t} = \mathbf{M}(\boldsymbol{\phi}^1, \dots, \boldsymbol{\phi}^N) \quad (7.5)$$

und damit ändert sich f gemäß Gleichung (7.3).

Wie oben schon erwähnt ist der Term für die Mischung nicht geschlossen und es müssen Modelle (siehe unten) verwendet werden. Die vereinfachten kinetischen Modelle und Mischungsmodelle führen zu Fehlern, die von Unzulänglichkeiten der Modelle oder von fehlerhafter Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Mischungsmodellen und der chemischen Kinetik herrühren. Um das Problem der Kopplung der vereinfachten Modelle zu untersuchen, müssen deshalb die folgenden Fragen geklärt werden:

- Wie wirkt sich der Mischungsprozess auf die chemische Kinetik und umgekehrt aus?
- Wie wird die Kopplung im Falle reduzierter Chemie berücksichtigt?
- Können die Mischungsmodelle direkt auf das reduzierte chemische System angewandt werden?

Die reduzierten kinetischen Modelle werden mittels der ILDM-Methode erzeugt. In Kapitel 7 wurde gezeigt, daß für laminare Flammen die Transportprozesse als Störung der chemischen Kinetik betrachtet werden können. Dabei relaxiert die Störung teilweise durch schnelle chemische Prozesse zurück auf die Mannigfaltigkeit, was durch eine Projektion des Transportterms auf die ILDM berücksichtigt wird. Im turbulenten Fall müssen analoge Methoden angewendet werden. Im folgenden wird die Strategie vorgestellt und die Projektion des turbulenten Mischungsmodells hergeleitet. Das Verfahren wird dann exemplarisch auf das IEM-Modell [16] und das modifizierte Curl Modell [11, 20] angewendet, eine Anwendung auf weitere Mischungsmodelle ist ohne Schwierigkeiten möglich.

Den Vergleich zwischen den chemischen Modellen (detailliert und reduziert) betreffend sind die folgenden Fragen zu klären:

- Wie groß ist die Auswirkung der Projektion des Mischungsterm auf das Gesamtsystem und auf die Ergebnisse?
- Wie wird die PDF durch das projizierte reduzierte Modell beeinflusst im Vergleich zum detaillierten Fall und welche Informationen können für die Form der PDF herausgezogen werden?

1.1. Auswirkungen der Kinetik auf die PDF. In diesem Abschnitt wird zunächst untersucht, wie sich die reduzierte Kinetik auf die PDFs auswirkt. Dazu wird die zeitliche Entwicklung einer vorgegebenen PDF alleine unter dem Einfluß der chemischen Kinetik beobachtet. Dabei relaxieren die schnellen chemischen Prozesse auf eine ILDM, d.h. die Zustände bzw. Eigenschaften der stochastischen Partikel nehmen Zustände auf einer ILDM ein. Da eine PDF letztlich ein Ensemble an Partikeln beschreibt, stellt man fest, daß auch die PDF auf eine ILDM relaxiert [29].

$$f(\boldsymbol{\psi}) \longrightarrow f^*(\boldsymbol{\theta})\delta\left(\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\psi}^{\text{ILDm}}(\boldsymbol{\theta})\right) \quad (7.6)$$

Mit anderen Worten heißt das, daß die PDF die Struktur der ILDMs von der Kinetik aufgezwungen bekommt, wohingegen die Verteilung entlang der ILDM durch eine eigene PDF gegeben ist. Bei Gleichung (7.6) ist anzumerken, daß die lokale Dimension der ILDM, d.h. die Anzahl der zu berücksichtigenden langsamen chemischen Prozesse, durch die Zeitskalen der Mischungsprozesse bestimmt ist. Die schnellsten Mischungsprozesse müssen langsamer sein als die langsamsten entkoppelten chemischen Prozesse. Zur weiteren Illustration ist in Abb. 7.2 die zeitliche

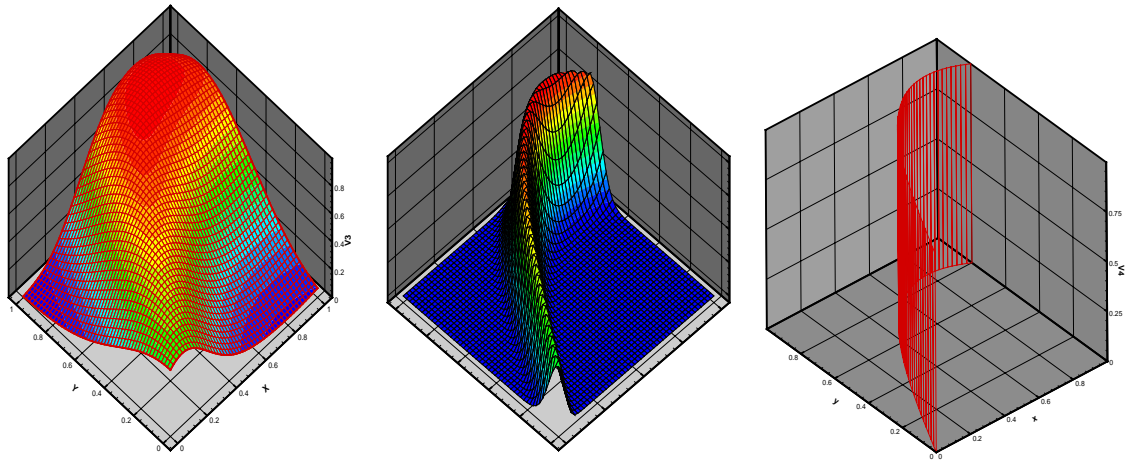


ABBILDUNG 7.2. Relaxation der PDF auf die ILDM (Darstellung im Zustandsraum).

Entwicklung einer PDF schematisch dargestellt. Als Ausgangspunkt ist eine Anfangsverteilung (siehe PDF in Abb. 7.2 links) frei gewählt (in die etwaige physikalische Einflüsse wie beispielsweise turbulentes Mischen eingehen). Anschließend werden nur noch kinetische Prozesse berücksichtigt, alle anderen Einflußfaktoren sollen hier nicht betrachtet werden. Dadurch relaxiert die PDF zur ILDM (Zwischenschritt Mitte) bis ihre Lage im Zustandsraum durch die ILDM gegeben ist (siehe Abb. 7.2 rechts).

Bei presumed PDF-Verfahren [41, 20] wird häufig ein Produktansatz für die PDF verwendet. Das hat zur Folge, daß Korrelationen zwischen den einzelnen Variablen ausgeschlossen werden. Die Konsequenz aus der obigen Betrachtung ist, daß diese Korrelationen durch die reduzierte Kinetik gegeben sind und dies kann i.a. nicht durch einen einfachen Produktansatz berücksichtigt werden. Man müßte den Produktansatz lokal anpassen, entsprechend der lokalen Dimension der ILDMs, da diese die Anzahl der unkorrelierten Skalare festlegt. Mit anderen Worten es ist eine Zeitskalenanalyse notwendig, die die lokale Dimension der ILDM und die dazugehörigen chemischen Prozesse identifiziert. Die restlichen Spezies sind dann über die ILDM korreliert. Der Grund dafür ist, daß diese restlichen Spezies zu den schnellen chemischen Prozessen gehören, deren Relaxationen die Struktur der ILDM gestalten. An dieser Stelle kann man erkennen wie wichtig die korrekte Beschreibung der Kopplung von physikalischen und chemischen Prozessen ist, die durch Mischungsmodelle erfolgt.

1.2. Mischungsmodelle. In diesem Abschnitt werden die anschließend verwendeten Mischungsmodelle kurz vorgestellt. Dazu soll das Vorgehen exemplarisch an einem einfachen System aufgezeigt werden. Das hat den Vorteil, daß man die Auswirkungen der ILDM auf die Simulationen direkt mit der detaillierten Kinetik vergleichen kann. Hierzu wird ein Rührreaktor mit Zumischung verwendet [21]. Die Transportgleichung wird für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ('joint probability function' = PDF) gelöst. Da der Term für das turbulente Mischen von lokalen Gradienten abhängt, die nicht in der PDF enthalten sind, muß dieser Term mittels eines Mischungsmodells geschlossen werden [21]. Als Mischungsmodell werden

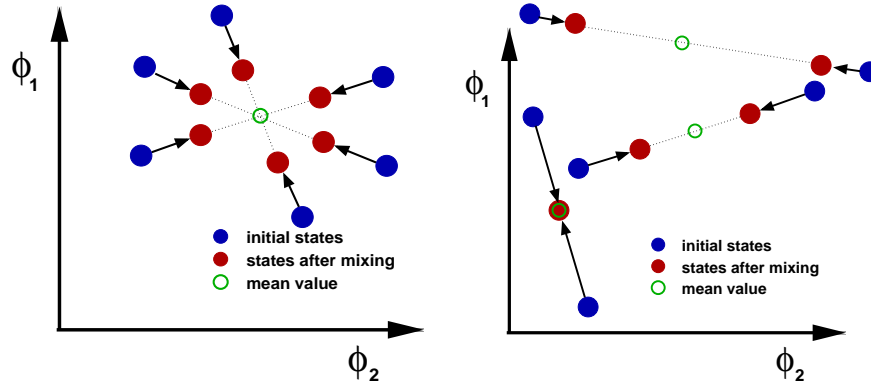


ABBILDUNG 7.3. Schematische Darstellung von Mischungsmodellen. Links: IEM-Modell; Rechts: Modifiziertes Curl-Modell

häufig ihrer Einfachheit halber das IEM-Modell oder das modifizierte Curl-Modell verwendet (siehe Abb. 7.3). Beim IEM-Modell werden die stochastischen Partikel auf den gemeinsamen Mittelwert aller Partikel (des Ensembles) gemischt [16]:

$$\phi^i(t + \Delta t) = -\frac{1}{2}C_\phi\omega_t(\phi^i - \tilde{\phi})\Delta t + \phi^i(t) \quad (7.7)$$

wobei ϕ^i der Vektor der Skalare des i -ten Partikels, $\tilde{\phi}$ der gemittelte Vektor der skalaren Eigenschaften, C_ϕ ein Modellparameter und ω_t die turbulente Mischungsfrequenz ist. Beim Curl-Modell werden die Partikel paarweise genau auf den Mittelwert der Partikelpaare gemischt. Der Unterschied zum modifizierten Curl-Modell ist, daß für die Mischung eine zufällige Gewichtung eingeführt wird, so daß sich ein zufälliger Mischungsgrad ergibt [11]:

$$\phi^1(t + \Delta t) = (1 - \alpha)\phi^1 + \frac{1}{2}\alpha(\phi^1 + \phi^2) \quad (7.8)$$

$$\phi^2(t + \Delta t) = (1 - \alpha)\phi^2 + \frac{1}{2}\alpha(\phi^1 + \phi^2) \quad (7.9)$$

$$N_{mix} = 3 N_P C_\phi \omega_t \Delta t \quad (7.10)$$

wobei N_P die Gesamtzahl der Partikel ist, N_{mix} ist die Zahl der gemischten Partikel pro Zeitschritt Δt und α ist eine gleichverteilte Zufallszahl im Intervall $\alpha \in [0, 1]$.

1.3. Kopplung von turbulenten Mischungsprozessen mit detaillierter Chemie. In diesem Abschnitt wird zunächst der Einfluß der detaillierten Kinetik auf die Mischungsprozesse untersucht um das prinzipielle Verhalten heraus zu stellen. Dabei soll der Einfluß des jeweiligen Mischungsmodells eliminiert werden. Anschließend kann dann der direkte Vergleich zwischen detaillierter und reduzierter Kinetik durchgeführt werden. Die zeitliche Entwicklung der skalaren Eigenschaften eines stochastischen Teilchens ist durch Gleichung (7.11) bestimmt [21].

$$\frac{d\phi^i}{dt} = \mathbf{F}(\phi^i) + \mathbf{M}(\phi^1, \phi^2, \dots, \phi^N) \quad (i = 1 \dots N) \quad (7.11)$$

wobei ϕ^i der Zustandsvektor des i .ten Partikels ist. Der erste Term beschreibt den Reaktionsfortschritt und der zweite Term (auf der rechten Seite) die turbulente Mischung, die von allen N Teilchen abhängt und deren Mischen sich im gesamten chemischen Zustandsraum abspielt. Hier wird die starke Kopplung zwischen chemischer Kinetik und turbulentem Mischen deutlich. Betrachtet man zunächst detaillierte Kinetik exemplarisch gekoppelt an ein modifiziertes Curl-Modell, so erhält man die in Abb. 7.4 aufgetragene Verteilung der stochastischen Partikel im Zustandsraum für einen Mischungsreaktor. Die Zustände können nach ihrem Auftreten in verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Ein gleichmäßig gestreuter Bereich Ω_{mix} beginnt beim unverbrannten Gemisch (in dieser Darstellung ist dies der Koordinatenursprung), der von reinen Mischungsprozessen dominiert wird. Die Kinetik ist in diesem Bereich zu langsam um mit den physikalischen Prozessen zu koppeln. Im anschließenden Bereich Ω_{ILDm} spielen sich die Wechselwirkungsprozesse ab. Hier sei nochmals angemerkt, daß die Reaktorrechnungen in Abb. 7.4 mit detaillierter Chemie durchgeführt wurden. In diesem Bereich sind die Zeitskalen der chemischen und physikalischen Prozesse in der gleichen Größenordnung, d.h. die Kopplung ist besonders groß. Innerhalb dieses Bereichs findet sich ein Gebiet Ω_{reac} , das wie ein Attraktor auf den Reaktionsfortschritt und somit auf die Teilchen wirkt. Die Struktur des Attraktors läßt die Vermutung zu, daß nur wenige (1 oder 2) chemische Prozesse beteiligt sind. Daß es sich um ein Attraktorgebiet handelt, kann durch die stationären Zustände des perfekt durchmischten Reaktors mit unterschiedlicher Zumischung (Quadrate), die auch in diesem Gebiet liegen, bestätigt werden. Interessant ist auch das Gebiet Ω_{no} , indem sich keine Teilchen

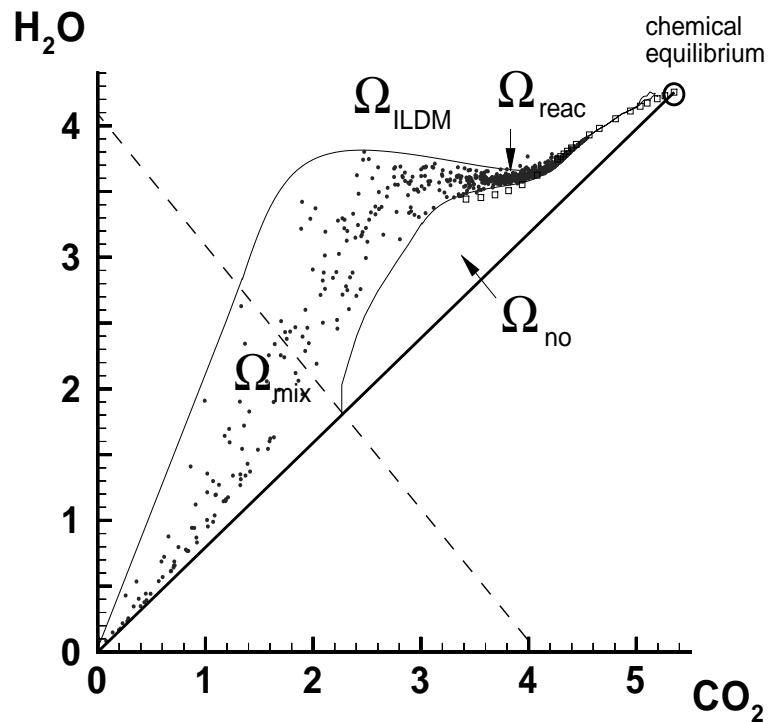


ABBILDUNG 7.4. Schematische Darstellung der auftretenden Bereiche eines turbulenten Reaktors im Zustandsraum. Partikelverteilung ist in Abhängigkeit von H_2O und CO_2 in Einheiten $[w_i/M_i] = \text{Mol/kg}$ aufgetragen.

befinden, eine Art 'verbotene Insel'. Die untere Grenzlinie vom unverbrannten Gemisch bis zum chemischen Gleichgewichtspunkt entspricht einer unendlich schnellen Mischungsrate und kann somit nicht durchbrochen werden.

1.4. Kopplung von Mischung mit vereinfachter Chemie. Im vorigen Abschnitt hat sich wiederum gezeigt, daß die realisierten Bereiche der detaillierten Kinetik im Zustandsraum relativ klein sind. Vergleicht man diese erreichten Zustände mit dem ILDM-Bereich, so stellt man fest, daß diese im Verlauf übereinstimmen (siehe Abb. 7.4). Das gibt Anlaß zu der Vermutung, daß diese realisierten Bereiche im Zustandsraum durch die schnellen chemischen Relaxationsprozesse bestimmt sind. In diesem Abschnitt soll daher die reduzierte Kinetik untersucht werden, bei der gerade die schnellen chemischen Prozesse entkoppelt sind. Es stellt sich also die Frage: Wie geht die Dynamik der schnellen chemischen Prozesse in die vereinfachten Modelle für Mischung und Chemie ein? Um den Einfluß der Kinetik zu untersuchen, sollen im folgenden die verwendeten Mischungsmodelle als

gegeben angenommen werden ohne ihre Qualität zu diskutieren, obgleich es außer Frage steht, daß jedes Mischungsmodell seine Schwächen hat [10, 35].

Die Mischungsmodelle sind im kompletten Mischungsraum definiert, wohingegen die reduzierte Chemie nur in einem Unterraum bestimmt ist. Dieser Unterraum reicht aus um den wichtigen Bereich im Zustandsraum, in dem die Kinetik dominiert zu beschreiben (vgl. Abb. 7.4: Gebiet Ω_{ILDm}). Daher stellen sich die folgenden Fragen, wenn man die reduzierte Kinetik verwenden möchte:

- Wie ist der Mittelwert im reduzierten Unterraum definiert?
- Wie können schnelle chemische Relaxationsprozesse berücksichtigt werden?
- Wie ist der turbulente Mischungsterm im reduzierten Unterraum definiert?

Wie kann man sich diese Beschreibung vorstellen? Per Definition sind im reduzierten System immer eine beträchtliche Anzahl an chemischen Zeitskalen entkoppelt, d.h. die zugehörigen Prozesse können nicht mehr explizit beachtet werden. Betrachtet man die Kopplung der reduzierten Kinetik mit physikalischen Prozes-

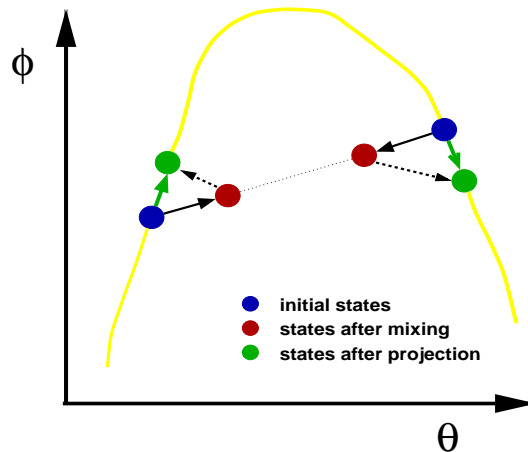


ABBILDUNG 7.5. Schematische Darstellung der Auswirkungen des Projektionsoperators in den reduzierten Unterraum zur Berücksichtigung der schnellen Relaxationsprozesse.

sen (siehe Abb. 7.5), so geht man davon aus, daß diese viel langsamer sind als die langsamsten entkoppelten chemischen Prozesse. Ein turbulenter Mischungsprozeß kann nun den Zustand eines Partikels ändern. In der detaillierten Beschreibung relaxieren die schnellen chemischen Prozesse den Zustand wieder zurück auf einen quasistationären Zustand (siehe Abb. 7.4, wobei das Gebiet Ω_{ILDm} eine 2D ILDM darstellt). Bei der reduzierten Beschreibung sind aber gerade die schnellen chemischen Prozesse bereits entkoppelt. Auf der anderen Seite benötigt man auch

nur den Zustand auf den die schnellen Prozesse den gemischten Zustand relaxieren würden und dieser muß wiederum im reduzierten Unterraum liegen. Die dafür nötige Information, den Projektionsoperator, erhält man während der Reduzierung der chemischen Kinetik (siehe oben). Damit kann man den resultierenden Transportterm im reduzierten Unterraum bestimmen und hat damit sowohl den Mischungsprozess als auch die Entkopplung der schnellen chemischen Prozesse berücksichtigt. In der Sprache der ILDM heißt das, daß ein physikalischer Prozess wie das turbulente Mischen nur eine Bewegung auf der ILDM bewirken kann. Der Grund ist sehr einfach, die Kinetik wird vollständig durch die ILDM beschrieben, d.h. chemische Zustände außerhalb der ILDM würden unendlich schnell zurück relaxieren. Um dies zu gewährleisten wird, analog dem laminaren Fall, der turbulente Prozess auf die ILDM projiziert. Es bleibt noch die Frage zu klären: Warum verläßt der turbulente Prozess überhaupt die ILDM? Das liegt an der Tatsache, daß die Mischungsmodelle für den gesamten Zustandsraum konzipiert sind und somit die Mischung formal immer im gesamten Zustandsraum stattfindet. Das hat zur Folge, daß in irgendeiner Weise in den reduzierten Unterraum projiziert werden muß. Problematisch wird dabei nicht nur eine senkrechte Projektion auf die Reaktionsfortschrittsvariablen. Diese Variante ist gleichbedeutend mit einem Mischen nur in den Reaktionsfortschrittsvariablen und daher ist es eine Änderung des Mischungsmodells, obgleich es in der Praxis das übliche Verfahren ist. Dieses Verfahren soll im folgenden mit 'ohne Projektion' bezeichnet werden. Der mathematisch einfachste Weg ist eine Transformation des Mischungsmodells in den reduzierten Unterraum. Dies erfolgt letztlich mit einem lokalen Projektionsoperator, der sich aus der lokalen Parametrisierungsmatrix $\mathbf{\Pi}$ der ILDM und der lokalen Projektionsmatrix $\mathbf{Z}_s \tilde{\mathbf{Z}}_s$, welche die physikalischen Prozesse in Richtung der schnellen chemischen Prozesse eliminiert, zusammensetzt. Angewandt auf den Mischungsterm erhält man die folgende Form:

$$\mathbf{M}(\phi^1, \phi^2, \dots, \phi^N) \longrightarrow \mathbf{\Pi} \mathbf{Z}_s \tilde{\mathbf{Z}}_s \mathbf{M}(\phi(\theta^1), \phi(\theta^2), \dots, \phi(\theta^N)) \quad (7.12)$$

Dieser Projektionsoperator wird während der Berechnung der ILDM bestimmt und ist somit in der ILDM-Tabelle vorhanden. Hier sei nochmals angemerkt, daß dieser Operator über den Zustandsraum variiert, da die partiellen Gleichgewichtsanahmen in der ILDM-Methode lokal angepaßt sind.

Gehen wir zurück auf die Definition des Mischungsmodells, so ist festzustellen, daß bei allen Modellen in irgendeiner Form eine Mittelwertbildung

$$\bar{\phi} = \frac{1}{N} \sum \phi^i \quad (7.13)$$

vorgenommen wird, die in einer reduzierten Darstellung problematisch ist, wobei N die Teilchenzahl und ϕ^i die skalaren Eigenschaften der stochastischen Teilchen ist. Sie ist prinzipiell nur im ganzen Zustandsraum definiert, so daß sie nicht in reduzierten Koordinaten ausgedrückt werden kann. Der Grund ist, daß alle Spezies zum Mischungsprozess beitragen und erst die Relaxation durch schnelle chemische Prozesse in den reduzierten Unterraum führen. Es wäre also falsch nur in den reduzierten Koordinaten zu mischen, da $\bar{\phi} \neq \phi(\bar{\theta})$.

In Abb. 7.6 ist der Einfluß der Projektion dargestellt. Die durchgezogenen Pfei-

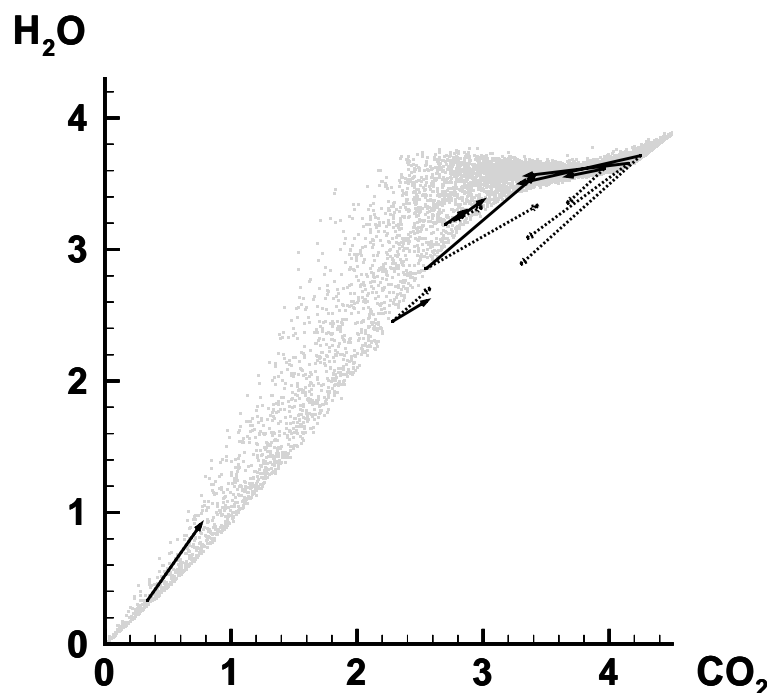


ABBILDUNG 7.6. Effekt der Projektion: durchgezogene Pfeile: mit Projektion; gestrichelte Pfeile: ohne Projektion; Darstellung in Abhängigkeit von H₂O und CO₂ in Einheiten $[w_i/M_i] = \text{Mol/kg}$.

le stellen die Bewegung auf der ILDM dar, d.h. die Projektion. Die gestrichelten Pfeile stellen die Ergebnisse der Mischung im reduzierten Unterraum dar mit anschließender senkrechten Projektion auf die Tabellierungskoordinaten. Besonders deutlich wird der Unterschied, wenn man sich die 'verbotene Insel', das Gebiet Ω_{no} aus Abb. 7.4 betrachtet. Unter Verwendung des lokalen Projektionsoperators werden die Zustände nicht in dieses Gebiet gemischt, was mit der detaillierten Beschreibung übereinstimmt. Dieses Verhalten kann bei einer Lösung ohne Projektion nicht wiedergegeben werden.

Betrachtet man wieder die Wechselwirkung zwischen der Kinetik und den Mischungsprozessen, so kommt man nicht umhin, die Projektion mit zu untersuchen. In Abb. 7.7 zeigen sich die Unterschiede der Partikelverteilung im Zustandsraum

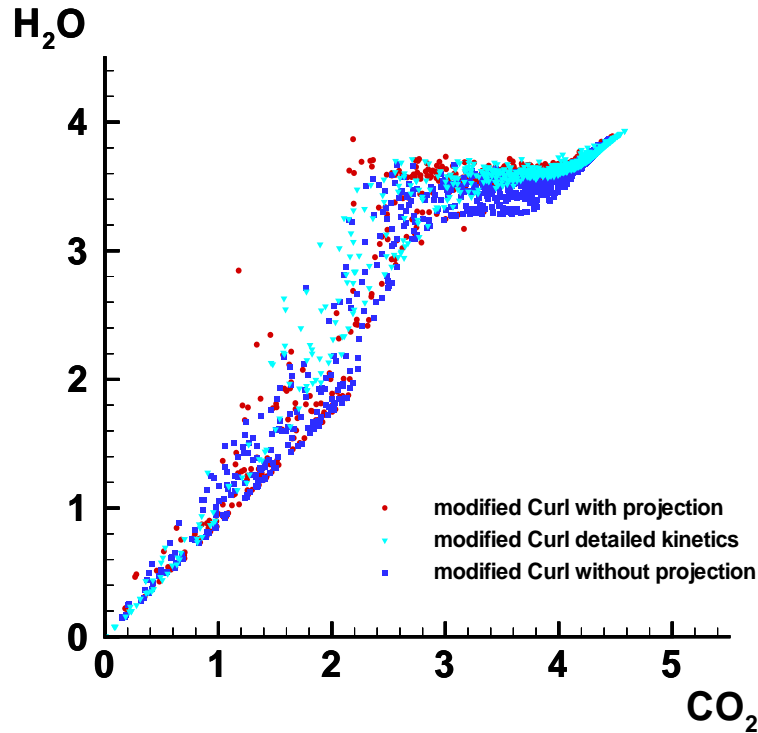


ABBILDUNG 7.7. Vergleich der verschiedenen Methoden mit und ohne Projektion. Die Partikelverteilungen sind in Abhängigkeit von H₂O und CO₂ in Einheiten $[w_i/M_i] = \text{Mol/kg}$ aufgetragen.

für stationäre Lösungen des turbulenten Mischungsreaktors [21] unter Verwendung des modifizierten Curl-Modells und unterschiedlicher Implementierung der Kinetik. Die Ergebnisse mit detaillierten Modellen sind in guter Übereinstimmung mit denen unter Verwendung der ILDM mit Projektion. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse unter Verwendung der ILDM ohne Projektion, hier finden sich wieder Zustände in der 'verbotenen Insel'.

Die Auswirkungen der reduzierten Kinetik auf die PDF sind in Abb. 7.8 dargestellt, wiederum für das Beispiel des turbulenten Mischungsreaktors. Das Ergebnis ist nicht überraschend, die Struktur der Partikelverteilung unter Verwendung detaillierter Kinetik wird auch hier durch die reduzierte Kinetik mit Projektion wiedergegeben. Interessant ist, daß diese Struktur durch die ILDM aufgeprägt ist. Mit anderen Worten die schnellen chemischen Prozesse sind dafür verantwortlich, daß

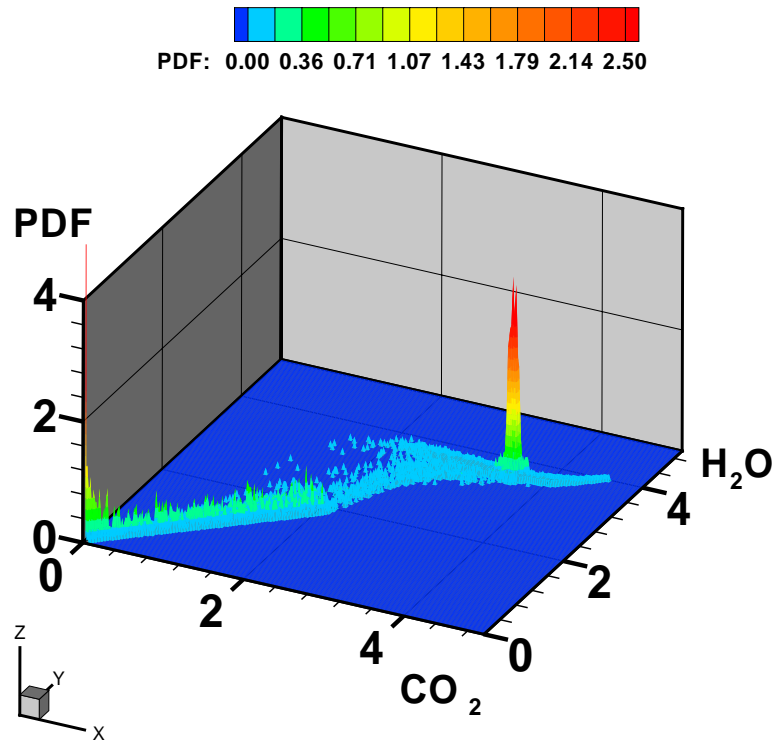


ABBILDUNG 7.8. PDF im stationären Zustand, aufgetragen über den Reaktionsfortschrittsvariablen H_2O und CO_2 in Einheiten $[w_i/M_i] = \text{Mol/kg}$ im Zustandsraum.

die PDFs auf die ILDM relaxiert werden, was die obigen Untersuchungen bestätigen [1]. Sie sind also durch die Korrelationen der ILDMs, d.h. entsprechend durch die langsamen chemischen Prozesse bestimmt.

Die hier dargestellte Beschreibung der Kopplung zwischen Reaktion und Mischungsprozessen wurde am Beispiel homogener isotroper Turbulenz erprobt. Eine Anwendung des Modells auf allgemeine turbulente Strömungen ist jedoch unmittelbar möglich.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die dynamischen Eigenschaften chemischer Reaktionsmechanismen im Kontext der Methode der intrinsischen niedrig dimensionalen Mannigfaltigkeiten (ILDm) untersucht. Bei den Untersuchungen wurde immer von der detaillierten Kinetik ausgegangen, die dann gleichzeitig als Referenz für die entwickelten vereinfachten Modelle dient. Die Betrachtung der Dynamik detaillierter Kinetiken hat gezeigt, daß die thermokinetischen Zustände des Systems auf Hyperflächen im Zustandsraum relaxieren, also auf Attraktoren, die den ILDMs entsprechen. Der Grund liegt in den sehr unterschiedlichen Zeitskalen der chemischen Prozesse. In den meisten Verbrennungsprozessen laufen eine große Zahl an chemischen Prozessen viel schneller ab als die schnellsten physikalischen Prozesse. Das wird bei der ILDM-Methode ausgenutzt, indem die sehr schnell relaxierenden chemischen Prozesse identifiziert und dann entkoppelt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Tabellierungsstrategie vorgestellt um die ILDMs zu bestimmen. Dabei werden die Mannigfaltigkeiten mittels eines mehrdimensionalen Fortsetzungsverfahrens berechnet und anschließend tabelliert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die Parametrisierung ständig lokal angepaßt wird. Dadurch erhält man eine gut konditionierte Parametrisierung bezüglich der Schrittweite und Richtung. Zudem ist die Tabellierung in generalisierten Koordinaten äußerst effizient. Dieses Verfahren ermöglicht es die Grenzen der ILDMs automatisch zu bestimmen und auch zusätzliche Nebenbedingungen (z.B. physikalische Zusatzbedingungen) zu berücksichtigen. Es stellt sich weiterhin heraus, daß reagierende Strömungen nur einen relativ kleinen Teilbereich im Zustandsraum einnehmen. Die Tatsache, daß die realisierbaren Zustände nur in einem eingeschränkten Unterraum, einem sogenannten konvexen Gebiet, auftreten, wurde im Algorithmus für die Erzeugung automatisch reduzierter Reaktionsmechanismen eingebaut. Die konvexen ILDMs haben einen deutlich geringeren Speicherbedarf, was von großem Vorteil bei höher dimensionalen Tabellen und komplexen Systemen ist.

Von besonderem Interesse in praktischen Anwendungen sind technische Brennstoffe, dabei handelt es sich meist um komplexe Gemische höherer Kohlenwasserstoffe. Die Besonderheit der Verbrennungsmechanismen höherer Kohlenwasserstoffe ist

ihre hierarchische Struktur, d.h. daß die Verbrennungsmechanismen höherer Kohlenwasserstoffe die Verbrennungsmechanismen kurzkettigerer Kohlenwasserstoffe beinhalten. Der Aufbau eines Reaktionsmechanismus höherer Kohlenwasserstoffe beginnt beispielsweise mit dem Synthesegas-Luft System, die zusätzlichen Reaktionen für die höheren Kohlenwasserstoffe werden sukzessive hinzugefügt. Besonders interessant ist nun, daß sich diese hierarchische Struktur im reduzierten System wiederfindet und somit bei der Erzeugung von ILDMs ausgenutzt werden kann. Dazu wurde ein Verfahren zur Erzeugung von ILDMs höherer Kohlenwasserstoffe vorgestellt, das es erlaubt ausgehend von einfachen reduzierten Reaktionsmechanismen, reduzierte Reaktionsmechanismen komplexer Systeme zu erzeugen. Das Verfahren basiert dabei auf einer sukzessiven Erweiterung des einfacheren Systems hin zur komplexen reduzierten Kinetik analog zum Vorgehen bei der Entwicklung von detaillierten Reaktionsmechanismen.

Um die vereinfachten Kinetiken verwenden zu können, mußte eine geeignete Implementierung in CFD-Programme entwickelt werden. Dazu wurden verschiedene Möglichkeiten der Implementierung vorgestellt und diskutiert. Grundsätzlich gibt es zwei Standpunkte, nämlich eine möglichst effiziente Tabellierungsstrategie zu nutzen oder eine möglichst einfache Implementierung in CFD-Programmen zu ermöglichen. Im ersten Fall handelt sich um die direkte Implementierung der tabellierten ILDMs in generalisierten Koordinaten mit einem unstrukturierten Tabellierungsgitter, was mit schwierigen Anforderungen an ein CFD-Programm verknüpft ist. Im zweiten Fall wird eine Lookup-Tabelle erzeugt, indem die ILDMs auf vorgegebene Reaktionsfortschrittsvariablen projiziert werden. Verschiedene Projektionsmöglichkeiten wurden vorgestellt und diskutiert.

Die Wechselwirkung von chemischen und physikalischen Prozessen wird durch Mischungs- und Transportmodelle beschrieben, die im gesamten Zustandsraum definiert sind. Der Rechenaufwand zur Bestimmung der Transportterme ist meist sehr hoch. Daher wurde diese Wechselwirkung genauer untersucht, speziell um die Kopplung an die reduzierten Kinetiken anzupassen. Man stellt fest, daß die Auswirkungen der Entkopplung der schnellen chemischen Prozesse bei reduzierten Kinetiken eine besondere Rolle spielen. Das auftretende Problem ist, daß die so definierten physikalischen Prozesse zu einem Zustand führen können, der nicht auf der ILDM liegt. Die schnellen chemischen Prozesse relaxieren solch einen Zustand sehr wohl zurück auf den ILDM-Bereich. Solange die Mischungs- und Transportmodelle im gesamten Zustandsraum definiert sind, müssen die Kopplungen sowohl im turbulenten als auch im laminaren Fall in den reduzierten Unterraum projiziert

werden. Es hat sich gezeigt, daß auf diese Weise die Einflüsse der schnellen entkoppelten chemischen Prozesse auf die jeweiligen Teilmodelle berücksichtigt werden können. Die Kopplung zwischen Reaktion und Transport- bzw. Mischungsprozessen wurde für den laminaren und den turbulenten Fall genauer untersucht. Bei laminaren Verbrennungsprozessen konnten die Transportterme vollständig in reduzierten Koordinaten ausgedrückt werden. Dadurch können die Transportkoeffizienten im voraus berechnet und mittabelliert werden, wodurch der Rechenaufwand stark verringert werden konnte. Die Auswirkungen der ILDMs auf das turbulente Mischen wurde näher untersucht. Für turbulente Mischungsprozesse wurden modifizierte Mischungsmodelle abgeleitet, die eine sehr gute Übereinstimmung mit Mischungsmodellen für detaillierte Kinetiken zeigen.

Mit den vorgestellten Methoden werden nun auch komplexe, technisch relevante Brennstoffe einer auf ILDM beruhenden Mechanismusreduktion zugänglich. Die vorgestellten effizienten Verfahren erlauben die Implementierung in Programmpakete zur Beschreibung laminarer und turbulenter reaktiver Strömungen.

ANHANG A

Hierarchische Struktur der ILDMs

Sei das erweiterte dynamische System gegeben durch

$$\frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) + \mathbf{G}(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{\eta}}{\partial t} = \mathbf{H}(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}) \quad (\text{A.2})$$

und sei $\mathbf{H}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$, $\mathbf{G}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$, $\mathbf{H}_{\boldsymbol{\psi}}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$, $\mathbf{G}_{\boldsymbol{\psi}}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$, wobei $\mathbf{H}_{\boldsymbol{\psi}}$ und $\mathbf{G}_{\boldsymbol{\psi}}$ die Matrizen der partiellen Ableitungen von \mathbf{H} und \mathbf{G} nach $\boldsymbol{\psi}$ bezeichnen. Dann ist die Jacobimatrix $\hat{\mathbf{J}}$ des erweiterten Systems bei $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{0}$ gegeben durch

$$\hat{\mathbf{J}}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \begin{pmatrix} \mathbf{F}_{\boldsymbol{\psi}}(\boldsymbol{\psi}) & \mathbf{G}_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

und die invariante Unterraumzerlegung ist gegeben durch

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_{\text{s}} & -\tilde{\mathbf{Z}}_{\text{s}} \mathbf{X} \mathbf{W}^{-1} \\ \tilde{\mathbf{Z}}_{\text{f}} & -\tilde{\mathbf{Z}}_{\text{f}} \mathbf{X} \mathbf{W}^{-1} \\ \mathbf{0} & \mathbf{W}^{-1} \end{pmatrix} \cdot \hat{\mathbf{J}}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) = \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{\text{s}} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{N}_{\text{f}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{N}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_{\text{s}} & -\tilde{\mathbf{Z}}_{\text{s}} \mathbf{X} \mathbf{W}^{-1} \\ \tilde{\mathbf{Z}}_{\text{f}} & -\tilde{\mathbf{Z}}_{\text{f}} \mathbf{X} \mathbf{W}^{-1} \\ \mathbf{0} & \mathbf{W}^{-1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

wobei

$$\mathbf{F}_{\boldsymbol{\psi}} = \mathbf{Z} \mathbf{N} \mathbf{Z}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_{\text{s}} & \mathbf{Z}_{\text{f}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{\text{s}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{N}_{\text{f}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}}_{\text{s}} \\ \tilde{\mathbf{Z}}_{\text{f}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

die invariante Unterraumzerlegung der Jacobimatrix $\mathbf{F}_{\boldsymbol{\psi}}$ des ursprünglichen Systems ist, $\mathbf{W}^{-1} \mathbf{H}_{\boldsymbol{\eta}} = \mathbf{N}^* \mathbf{W}^{-1}$ ist die Zerlegung von $\mathbf{H}_{\boldsymbol{\eta}}$ und \mathbf{X} erfüllt die Sylvester-Gleichung $\mathbf{X} \mathbf{N}^* - \mathbf{F}_{\boldsymbol{\psi}} \mathbf{X} = \mathbf{G}_{\boldsymbol{\eta}} \mathbf{W}$. Vorausgesetzt daß $\lambda^{\text{real}}(\mathbf{N}^*) < \lambda^{\text{real}}(\mathbf{N}_{\text{s}})$ ist, erhält man die Mannigfaltigkeitsgleichung des erweiterten Systems:

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_{\text{f}}^{-1} \cdot \left\{ \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) + \mathbf{G}(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{0}) \right\} - \mathbf{Z}_{\text{f}}^{-1} \cdot \mathbf{X} \mathbf{W}^{-1} \mathbf{H}(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}) &= \mathbf{0} \\ \wedge \quad \mathbf{W}^{-1} \cdot \mathbf{H}(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\eta}) &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

welche erfüllt ist für $\mathbf{Z}_{\text{f}}^{-1} \cdot \mathbf{F}(\boldsymbol{\psi}) = \mathbf{0} \quad \wedge \quad \boldsymbol{\eta} = \mathbf{0}$ führt. Dies bedeutet, daß die ILDM des neuen Systems mit der ILDM des ursprünglichen Systems im Zustandsraum (aufgespannt durch $\boldsymbol{\psi}$) übereinstimmt und daß der hinzugekommene Raum die zusätzlichen Bedingungen $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{0}$ erfüllt.

Symbolverzeichnis

1

- α : Zufallszahl
- C_ϕ : Modellparameter
- \mathbf{d} : Vektor der rechten Seite der Parametrisierungsgleichung
- ϵ : maximal erlaubte Differenz
- η : Zahl
- f : Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF)
- \mathbf{F} : Vektor der rechten Seite (chemische Quellterme)
- \mathbf{F}_ψ : Jacobimatrix von \mathbf{F}
- $\mathbf{\Gamma}$: Vektor der physikalischen Prozesse in der reduzierten Darstellung
- h : Enthalpie
- \mathbf{I} : Einheitsmatrix
- λ^{real} : Realteil der Eigenwerte
- M_i : Molmasse der Spezies i
- \mathbf{M} : Mischungsterm
- n : Anzahl der Spezies ($n = n_s + n_f$)
- n_c : optimale lokale Dimension
- n_f : Anzahl der schnellen Zeitskalen
- n_r : Anzahl der Reaktionen
- n^a : Anzahl hinzugefügter Spezies
- n_r^a : Anzahl der hinzugefügten Reaktionen
- \mathbf{N}_f : $(n_f \times n_f)$ -Matrix
- n_s : Anzahl der langsamen Zeitskalen
- \mathbf{N}_s : $(n_s \times n_s)$ -Matrix
- ω_t : turbulente Mischungsfrequenz
- Ω : Gebiet
- $\partial\Omega$: Rand des Gebietes Ω

¹Auf die Auflistung von Symbolen, die nicht durchgängig in dieser Arbeit verwendet worden sind, ist an dieser Stelle verzichtet worden. Die Erklärung solcher Symbole findet sich an gegebener Stelle im Text.

- p : Druck
- \mathbf{P} : lokale Projektionsmatrix
- $\tilde{\mathbf{P}}$: linke Seite der Parametrisierungsgleichung
- $\mathbf{P}^{\mathbf{P}}$: lokale Parametrisierungsmatrix
- $\boldsymbol{\psi}$: thermokinetischer Zustandsvektor
- $\boldsymbol{\psi}_p$: Zustand auf der Mannigfaltigkeit
- $\boldsymbol{\psi}^0$: beliebiger gegebener Zustand
- $\boldsymbol{\psi}^{\text{Mani}}$: zu $\boldsymbol{\psi}^0$ zugehöriger Punkt auf der lokalen Mannigfaltigkeit
- ϕ^i : Vektor der Skalare des i -ten stochastischen Partikels
- $\tilde{\phi}$: gemittelter Vektor
- \mathbf{r} : Ortsvektor
- $\mathbf{r}(\boldsymbol{\psi})$: n_r dimensionale Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten
- $\mathbf{r}^{\mathbf{a}}$: $n_r^{\mathbf{a}}$ dimensionale Vektor der hinzugefügten Reaktionsgeschwindigkeiten
- ρ : Dichte
- \mathbf{S} : Vektor der rechten Seite (chemische Quellterme) in der reduzierten Darstellung
- t : Zeit
- T : Temperatur
- \mathbf{T} : linke Seite der Nebenbedingungen
- : Transportkoeffizienten
- $\boldsymbol{\theta}$: Vektor der Reaktionsfortschrittsvariablen
- τ_{phys} : physikalische Zeitskala
- \mathbf{x} : Ortsvektor
- u_j : Geschwindigkeitskomponente
- \mathbf{v} : Geschwindigkeitsvektor
- v_j : Geschwindigkeitskomponente
- w_i : Massenbruch der Spezies i
- Ξ : Vektor der physikalischen Prozesse
- \mathbf{Z} : rechter Eigenvektorraum
- $\tilde{\mathbf{Z}}$: linker Eigenvektorraum
- \mathbf{Z}_f : schneller rechter Eigenvektorraum
- $\tilde{\mathbf{Z}}_f$: schneller linker Eigenvektorraum
- \mathbf{Z}_s : langsamer rechter Eigenvektorraum
- $\tilde{\mathbf{Z}}_s$: langsamer linker Eigenvektorraum
- ζ : Fortsetzungsparameter

Literaturverzeichnis

- [1] R. Bender, T. Blasenbrey, and U. Maas. Coupling of detailed and ildm-reduced chemistry with turbulent mixing. *accepted for presentation at the 28th Symposium (International) on Combustion*, 2000.
- [2] T. Blasenbrey and U. Maas. Analysis of the dynamics of the methane-air system at high pressures. *Proceedings, Seventh International Conference on Numerical Combustion* York, 1998.
- [3] T. Blasenbrey and U. Maas. Accurate reduced models for the chemistry of natural gas combustion. In *Proc. 2nd European Conference on Small Burner and Heating Technology, Stuttgart, Germany*, volume 2, pages 313–322, 2000.
- [4] T. Blasenbrey and U. Maas. ILDMs of higher hydrocarbons and the hierarchy of chemical kinetics. *accepted for presentation at the 28th Symposium (International) on Combustion*, 2000.
- [5] T. Blasenbrey, D. Schmidt, and U. Maas. Intrinsic low-dimensional manifolds of strained und unstrained flames. In *Proc. 16th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Cracow, Poland*, pages 329–332, 1997.
- [6] T. Blasenbrey, D. Schmidt, and U. Maas. Automatically simplified chemical kinetics and molecular transport and its application in premixed and non-premixed laminar flame calculations. In *27th Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998.
- [7] T. Blasenbrey, D. Schmidt, and U. Maas. An improved tabulation strategy for reduced chemical kinetics based on ildm. In *Proc. 17th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Heidelberg, Germany*, 1999.
- [8] I. N. Bronstein and K. A. Semendjajew. *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*. B. G. Teubner Stuttgart Leipzig, 1995.
- [9] C. Chevalier, J. Pitz, J. Warnatz, C.K. Westbrook, and H. Melenk. Hydrocarbon ignition: automatic generation of reaction mechanisms applications to modeling of engine knock. In *24th Symposium (International) on Combustion*, volume 93. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1990.
- [10] S. M. Correa. A direct comparison of pair-exchange and IEM models in premixed combustion. *Combustion and Flame*, 103:194–206, 1995.
- [11] R. L. Curl. Dispersed phase mixing: 1. theory and effects in simple reactors. *A.I.Ch.E. Journal*, 9:175–181, 1963.
- [12] P. Deuffhard, E. Hairer, and J. Zugck. Recent progress in extrapolation methods for ordinary differential equations. Technical Report 224, SFB 123, Univesität Heidelberg, 1985.
- [13] P. Deuffhard, E. Hairer, and J. Zugck. One-step and extrapolation methods for differential/algebraic systems. *Numerical Mathematics*, 51:501–516, 1987.

- [14] P. Deuffhard and J. Heroth. Dynamic dimension reduction in ODE models. In F. Keil, W. Mackens, Voß, and J. Werther (1996): *Scientific Computing in Chemical Engineering*, editors, *Scientific Computing in Chemical Engineering*, pages 29–43. Springer, 1996.
- [15] P. Deuffhard, J. Heroth, and U. Maas. Towards dynamic dimension reduction in reactive flow problems. In J. Warnatz and F. Behrendt, editors, *Modelling of Chemical Reaction Systems, Proceedings of an International Workshop, Heidelberg, Germany, July 24 - 26, 1996*. Springer, 1996. ISBN 3-932217-00-4.
- [16] C. Dopazo. PDF approach for a turbulent axisymmetric heated jet: Centerline evolution. *Phys. Fluids*, 72:311–346, 1975.
- [17] A. Ern and V. Giovangigli. *Multicomponent Transport Algorithms*. Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- [18] G. H. Golub and C. F. van Loan. *Matrix Computations*. The Hopkins University Press, Baltimore, London, 1989.
- [19] J. O. Hirschfelder and C. F. Curtiss. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- [20] W. Kollmann J. Janicka, W. Kolbe. Closure of the transport equation of the probability density function of turbulent scalar fields. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 4:47–66, 1979.
- [21] M. Kraft. *Stochastic Modeling of Turbulent Reacting Flow in Chemical Engineering*. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6 Energietechnik Nr. 391, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
- [22] U. Maas. *Selbstzündung in Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen bis zu Oktan und ihre Beziehung zum Motorklopfen*. Diplomarbeit, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1985.
- [23] U. Maas. *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. PhD thesis, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1988.
- [24] U. Maas. *Automatische Reduktion von Reaktionsmechanismen zur Simulation reaktiver Strömungen*. Habilitationsschrift, Institut für Technische Verbrennung, Universität Stuttgart, 1993.
- [25] U. Maas. Coupling of chemical reaction with flow and molecular transport. *Applications of Mathematics*, 3:249–266, 1995.
- [26] U. Maas. Efficient numerical calculation of intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. Technical report, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, Preprint SC97-20, 1997. submitted to “Computing and Visualization in Science”.
- [27] U. Maas. Efficient calculation of intrinsic low-dimensional manifolds for the simplification of chemical kinetics. *Computing and Visualization in Science*, 1:69–82, 1998.
- [28] U. Maas. Efficient calculation of intrinsic low-dimensional manifolds for the simplification of chemical kinetics. *Computing and Visualization in Science*, 1(2):69–81, 1998.
- [29] U. Maas. Mathematical modeling of the coupling of chemical kinetics with flow and molecular transport. In *Scientific Computing in Chemical Engineering II*, pages 26–56. Springer, 1999.
- [30] U. Maas and S. B. Pope. Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. In *24th Symposium (International) on Combustion*, page 103. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992.

- [31] U. Maas and S. B. Pope. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, 88:239–264, 1992.
- [32] U. Maas and S. B. Pope. Laminar flame calculations using simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. In *25th Symposium (International) on Combustion*, pages 1349–1356. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1994.
- [33] U. Maas and D. Thevenin. Correlation analysis of direct numerical simulation data of turbulent non-premixed flames. In *27th Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998.
- [34] U. Maas and J. Warnatz. In *22nd Symposium (International) on Combustion*, page 1695. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988.
- [35] H. J. Moon, E. Bidaux, and R. Borghi. Micromixing characteristic time and closure models for premixed turbulent combustion at moderate damkoehler numbers. *Combust. Sci. and Tech.*, 130:49–78, 1997.
- [36] M. Nau. *Berechnung turbulenter Diffusionsflammen mit Hilfe eines Verfahrens zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion und automatischer reduzierter Reaktionsmechanismen*. PhD thesis, Fakultät Energietechnik, Universität Stuttgart, 1997.
- [37] M. Nau, W. Neef, U. Maas, E. Gutheil, and J. Warnatz. Computational and experimental investigation of a turbulent non-premixed methane flame. In *26th Symposium (International) on Combustion*, page 83. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1996.
- [38] A. W. Naylor and G. R. Sell. *Linear Operator Theory in Engineering and Science*. Springer New York Heidelberg Berlin, 1982.
- [39] M. Nehse and J. Warnatz. Kinetic modeling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons. In *26th Symposium (International) on Combustion*, volume 1, pages 773–780. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1996.
- [40] H. Niemann, D. Schmidt, and U. Maas. An efficient storage scheme for reduced chemical kinetics based on orthogonal polynomials. *Journal of Engineering Mathematics*, 31:131–142, 1997.
- [41] S. B. Pope. PDF methods for turbulent reactive flows. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 11:119–192, 1985.
- [42] S. B. Pope. Computations of turbulent combustion: Progress and challenges. In *23rd Symposium (International) on Combustion*, page 591. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1990.
- [43] R. Schießl, P. Pixner, A. Dreizler, and U. Maas. Experimental determination of oh radicals in ic engines using calibrated laser-induced fluorescence as a basis for modelling the end-phase of engine combustion. *Combustion Science and Technology*, 1999. in press.
- [44] R. Schießl, P. Pixner, A. Dreizler, and U. Maas. Formaldehyde formation in the endgas of otto engines: Numerical simulations and quantitative concentration measurements. *Combustion Science and Technology*, 1999. in press.
- [45] D. Schmidt. *Modellierung reaktiver Strömungen unter Verwendung automatisch reduzierter Reaktionsmechanismen*. PhD thesis, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [46] D. Schmidt, T. Blasenbrey, and U. Maas. Intrinsic low-dimensional manifolds of strained and unstrained flames. *Combustion Theory and Modelling*, 2:135–152, 1998.

- [47] D. Schmidt, U. Maas, J. Segatz, U. Riedel, and J. Warnatz. Simulation of laminar methane-air flames using automatically simplified chemical kinetics. *Comb. Sci. Tech.*, 113-114:3–16, 1996.
- [48] D. Schmidt, U. Maas, and J. Warnatz. *Simplifying Chemical Kinetics for the Simulation of Hypersonic Flows using Intrinsic Low-Dimensional Manifolds*. Proc. of the 5th International Symposium on Computational Fluid Dynamics, Sendai, Japan, 1993.
- [49] G. Stahl and J. Warnatz. Numerical investigation of time-dependent properties and extinction of strained methane- and propane-air flamelets. *Combustion and Flame*, 85:285–299, 1991.
- [50] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1979.
- [51] J. Warnatz. Resolution of gas phase and surface chemistry into elementary reactions. In *24th Symposium (International) on Combustion*, pages 553–579. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992.
- [52] J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble. *Combustion*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996.
- [53] A. Wölfert, M. Nau, U. Maas, and J. Warnatz. Application of automatically simplified chemical kinetics in pdf-calculations of turbulent methane-air diffusion flames. Technical report, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, University of Heidelberg, IWR 94-69, 1994.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank geht an:

- Herrn Prof. Dr. U. Maas für die interessante Themenstellung, die gute Betreuung und die Förderung in jeglicher Hinsicht, sowie dem gewährten wissenschaftlichen Freiraum.
- Herrn Prof. Dr. M. Aigner von dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) Stuttgart für seine Bereitschaft den Mitbericht für diese Arbeit zu übernehmen.
- Herrn Dr. D. Schmidt, der immer für Diskussionen bereit war und der mich als Betreuer stets unterstützt und gefördert hat.
- Herrn R. Bender und Dr. A. Dreizler für eine gute Zusammenarbeit, den Herren T. Klingel, B. Edgar, J. Nafe die sehr angenehme Zimmergenossen waren.
- Allen Institutsmitgliedern für das angenehme Arbeitsklima, für viele Diskussionen über Verbrennung und anderes und ein abwechslungsreiches Institutsleben.
- Meiner Mutter für die liebevolle Unterstützung.